

CHIMIA

Redaktor / Rédacteur / Redattore / Editor:
Prof. Dr. H. Nitschmann
Institut für organische Chemie
Freiestraße 3, CH-3012 Bern
Tel. 031 23 77 15

Redaktionskommission
Comité de Rédaction
Comitato di Redazione
Editorial Board:

Prof. Dr. H. Ammann, Fribourg
Prof. Dr. C. Boissonnas, Neuchâtel
Prof. Dr. L. Chardonens, Fribourg
Prof. Dr. E. Cherbuliez, Genève
Prof. Dr. W. Feitknecht, Bern
Dr. A. Geiger, Zürich/Winterthur
Prof. Dr. C. Grob, Basel
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

Alle Zuschriften an die Redaktion sind
erbeten an das Redaktionssekretariat
Address for correspondence to the
Editorial Staff:
Jurablickstraße 63, CH-3028 Spiegel/Bern
Tel. 031 53 24 24

Verlag, Herstellung, Versand
Publishers, Production, Distributors:
Sauerländer AG, 5001 Aarau (Switzerland)
Tel. 064 22 12 64

Die *Chimia* erscheint am 15. jedes Monats
Monthly issues

Jahresabonnement / Annual subscription:
Schweiz / Switzerland sFr. 41.—
Ausland / Foreign Countries sFr. 44.—
Einzelheft / Single issue: sFr. 4.50
Für Verbandsmitglieder ist der Abonne-
mentspreis im Mitgliederbeitrag inbegriffen

Inserate / Advertising
Alleinige Anzeigenannahme:
Mosse-Annoncen AG, 8023 Zürich
4001 Basel, Tel. 051 47 34 00



Chimia Vol. 23-1969

Herausgeber: Schweizerischer Chemiker-Verband
Edition: Association Suisse des Chimistes
Edizione: Associazione Svizzera dei Chimici
Edition: Swiss Chemists' Association

Geschäftsstelle des Schweizerischen
Chemiker-Verbandes / Secretary of the
Swiss Chemists' Association:
Falkenstrasse 12, 8008 Zürich
Tel. 051 32 90 69

Copyright by Schweizerischer Chemiker-
Verband
Der Abdruck von Autorzusammenfassungen
ist gestattet
Authors' summaries may be reprinted

Originalarbeiten / Liste des publications originales

	Heft Fasc.	Seite Page
ADANK K./T. SCHMIDT: Dünnschichtchromatographische Untersuchungen von Dibenz(b,f)azepinen	8	299
AEBI F.: Der korrosive Gefügezerfall in Theorie und Praxis	6	218
ALLEN D.H.: The Planning of New Chemical Processes	6	209
ANDERSON J.S.: Potassium Polyuranates	12	438
ANGST C./F. HÜGLI: Kinetische Untersuchungen an der Reaktion von Cystin mit dem Sulfidion in alkalischer Lösung	4	142
BALSENC L./R. BEELER/W. HÆRDI/D. MONNIER: Réactions secondaires engendrées lors du dosage de l'hafnium par activation neutronique: sur la désintégration du lutétium-178.....	4	154
BÖHLEN B.: Über spezielle Probleme der meßtechnischen Kennzeichnung von Schwebstoffen	1	1
BOURNE J.R.: Chemical Engineering Education and its Implications for Switzerland	4	125
BOUSTANY K.S./A. JACOT-GUILLARMOD: Chemistry of Sulfur Compounds, Part III: Study of the Infra-red Spectra between 4000–400 cm ⁻¹ of Methylthio Ethanol, Methylthio Propanols and their Corresponding Acetates	1	31
BOUSTANY K.S./A. JACOT-GUILLARMOD: Chemistry of Sulfur Compounds, Part IV: The Vibrational Spectroscopic Studies of Some Aliphatic Sulfur Containing Compounds	9	331
BRAUN-STEINLE D./S. FALLAB: Reaktivität von Koordinationsverbindungen, XX: Redoxverhalten von Oxo-3,5-disulfobrenzcatechinatovanadium (V)	7	269
BRENET J.: Einige allgemeine Betrachtungen zum Problem der elektrochemischen und katalytischen Reaktivität von Manganoxiden	12	444
BUCHTA E./A. KRÖNIGER: Über die Umsetzung von 1,1,2,2-Tetrakis-brommethylcyclopropan und 1,1,2,2-Tetrakis-brommethylcyclobutan mit Zink bzw. Natrium	6	225
CARTLEDGE G.H.: Kinetics of Charge and Discharge of the Film on Superpassive Iron	12	450
DAGON R./C. NORDMANN: Polymérisation de l'acrylonitrile dans l'acide nitrique	11	395
DETERMANN H.: Gelchromatographie, eine Methode zur Stofftrennung aufgrund von Molekulargewichtsunterschieden	3	94
DEUSCHEL W.: La photographie en couleur et ses problèmes chimiques	11	381
DINKELACKER H.R.: Grundlagen der mechanischen Schwebstoff-Filtrierung.....	1	11
DUBOIS J.P./H. LABHART: Untersuchungen zur Photochemie von 2-Methylindazol	3	109
EICHENBERGER W.: Trennung biologischer Partikel durch Zentrifugation im Dichtegradienten ...	3	85
EICHENBERGER W./E.C. GROB: Zur enzymatischen Bildung von Acyl-Steringlycosid in Pflanzen ..	10	368
FALLAB S.: Reaktivität von Koordinationsverbindungen, XIX: Kinetik der Dissoziation des μ -Disauerstoff- μ -hydroxo-bis(triäthylentetramin)-dikobalt (II)-Ions.....	5	177
FAULSTICH H.: Eine neue Peptidsynthese: Abspaltung des o-Nitrophenylsulfenyl(NPS)-restes <i>in situ</i> während der Synthese mit Thiophenylestern	4	150
FISCHER E./G. REMBARZ/P. FRANKE: Über die drucklose Hydrierung von 3-Cyanpyridin	4	155
FURUICHI R./N. SATO/G. OKAMOTO: Reactivity of Hydrous Ferric Oxide Containing Metallic Cations	12	455
GALLAGHER K.J./D.N. PHILLIPS: Hydrogen Exchange Studies and Proton Transfer in β Iron (III) Oxyhydroxide	12	465
GAMSJÄGER H./P. SCHINDLER/B. KLEINERT: Potentiometrische Untersuchung der Komplexbildung im System $Mg^{2+} - F^- - H_2O$	6	229
GÄUMANN A./J. TROXLER: Zonenschmelzen	2	64

	Heft Fasc.	Seite Page
GEIER G.: Die Substitutionslabilität der Metall(III)-aquoionen	4	148
GIOVANOLI R.: A Simplified Scheme for Polymorphism in the Manganese Dioxides	12	470
GIOVANOLI R./E. STÄHLI/W. FEITKNECHT: Über Struktur und Reaktivität von Mangan (IV) oxiden	7	264
GOLDBLATT A./C. HOOTELE/J. PECHER: Indole Alkaloids, XXII: Transformations of Voacristine in Boiling Glacial Acetic Acid	11	400
GRASSMANN P.: Hochschulausbildung in Verfahrenstechnik	10	345
GUILLEMIN M./C. G. BOISSONNAS/J.-G. FERNANDEZ-GARCIA: Effet de l'argent colloïdal sur la diffusion des ions argent dans le chlorure d'argent	11	409
GULBRANSEN E. A./T. P. COPAN/K. F. ANDREW: Localized Diffusion Processes in the Growth of α -Fe ₂ O ₃ Whiskers and Platelets on Iron	12	472
GUTMANN V.: Der Einfluß der Donorzahl des Lösungsmittels auf chemische und elektrochemische Vorgänge	8	285
HANIOTIS Z./Hs. H. GÜNTARD: Complex dielectric constant of binary mixtures of polar and unpolar organic liquids at 24 GHz	3	105
HELLER J.: Höhere Koordinationen von Hauptgruppenelementen	10	351
HETZHEIM A./H. PUSCH: Synthese und Eigenschaften eines neuen heterozyklischen Systems, des Imidazo[2.1-c]-as-triazins	8	303
HOESCH L./A. S. DREIDING: Generation of Phthalimido-Nitrene and its Reactions	11	405
HOFMANN U./INGE DAMMLER: Die Methylenblauadsorption an Montmorillonit	12	476
HUG R./H.-J. HANSEN/H. SCHMID: Aromatische (1,7)-sigmatropische H-Verschiebungen in <i>o</i> -(Buta-1,3-dienyl)-phenolen	3	108
IBL N.: Die Bedeutung der Stofftransportkontrolle in der Verfahrenstechnik	7	245
JAVET P./H. E. HINTERMANN: Bestimmung der spezifischen Geschwindigkeitskonstanten zweier aufeinanderfolgender Reaktionen	7	259
JENNY W./H. HOLZRICHTER: [2.2. ...] (2,6) Pyridinophane	4	158
JENNY W./R. PAIONI: [2.2.2] (2,7) Phenanthrenophan-trien	1	41
JORDAN P./K. MAY: Trennung permanenter Gase durch Tieftemperaturadsorption und deren Anwendung zur Reinigung und Aufbewahrung von Tritiumgas	11	420
JØRGENSEN C. K.: The Connections Between Electron Configuration and the Variations of the Oxidation State	8	292
KERK G. J. M. VAN DER/J. G. A. LUIJTEN/J. G. NOLTES/H. M. J. C. CREEMERS: Anwendungs- und Forschungsaspekte der Organozinn-Chemie	9	313
LANDIS T./G. SCHWARZENBACH: Das Potential in der Umgebung einer Ionenladung in wässrigen Elektrolytlösungen	4	146
PIODA LAVINIA A. R./W. SIMON: Antibiotika-Membranelektroden zur selektiven Erfassung von Kaliumionenaktivitäten	2	72
L'EPLATTENIER F.: Nouveaux dérivés alkylés et acétylés de carbonyles d'osmium	4	144
LÖFFLER A./R. D. PRATT/J. PUCKNAT/G. GELBARD/A. S. DREIDING: Préparation des α -méthylène butyrolactones par réaction de Reformatsky: synthèse de l'acide protolichéstérinique	11	413
MACKAY A. L.: The Structure of Structure—Some Problems in Solid State Chemistry	12	433
MAIER L.: Organophosphorus Detergents	9	323
MÄRKY M./T. DOPPLER/H.-J. HANSEN/H. SCHMID: Photoreaktionen von 1-Alkyl-benzotriazolen mit Aromaten	6	230
MERBACH A./F. GNÄGI: Etude par RMN des éthylènediaminetétraacétates de scandium, yttrium, lanthane et lutécium	7	271
MERBACH A./J. GONELLA: Dosage spécifique par absorption atomique du potassium, du rubidium et du césium dans leurs mélanges	1	34
MESTER L.: Beziehung zwischen Struktur und optischen Eigenschaften der Zuckerosazone während der Isomerisierung in Lösung	4	133

	Heft Fasc.	Seite Page
MOLL H./R. VUILLE: Über den Zerfall von Pentazadienen in protischen Medien	12	511
MOOSER E.: Die elektrischen Eigenschaften der Festkörper, ein Problem der chemischen Bindung	5	169
MOSER K./R. SIGNER/H. U. STUBER: Die Ermittlung der Reaktionsparameter bei der Kopolymerisation von Vinylacetat mit 2-Äthyl-hexyl-acrylat bei hohen Umsätzen	11	393
NEUMANN H.: Über die Umsetzung vicinaler Diole mit Dimethylformamid-dimethylacetal: eine neue Methode zur Bildung von Epoxyden	7	267
PITRÉ D./E. B. GRABITZ: Razemattrennung des D,L-Amino-1-butanols mit L (+)-Weinsäure	11	399
POLZHOFFER K. P.: Tert.-Butyloxycarbonylazid. Physiologische Eigenschaften und Destillation	8	298
PRINZBACH H./H.-D. MARTIN: Photolyse und Acidolyse von 2,3-Diaza-bicyclo [3,2,0] hepten-Derivaten	1	37
ROUXHET P. G./H. F. W. TAYLOR: Thermal Decomposition of Sjögrenite and Pyroaurite	12	480
RUETSCHI P.: Electrode Reaction Kinetics at High Electrolyte Concentrations—H ₂ Oxidation and O ₂ Evolution in KOH	7	255
SCHMALZRIED H./H. WEFING: Zur Messung von Diffusionskoeffizienten heterovalenter Zusätze in Ionenkristallen	12	485
SCHMID M./K. H. MANCY: Die elektrochemische Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs in Anwesenheit von Schwefelwasserstoff	11	398
SCHWAB G.-M./H. ZETTLER: Katalysatoren Metall-Metalloxid	12	489
SEEL F./E. HEINRICH/W. GOMBLER/R. BUDENZ: Schwefeldifluorid	2	73
SEILER J. P./E. C. GROB: Substratspezifität und aktives Zentrum der Chlorophyllase	5	179
STEIGER R. F./T. R. STEEL: A Chemical Sectioning Method for the Measurement of Small Diffusion Coefficients in Solids	7	260
STONE F. S.: The Generation of Catalytically Active Centres in the Surfaces of α -Al ₂ O ₃ and α -Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ Solid Solutions	12	490
SUCROW W.: Über N,N'-Dialkyl-enhydrazine	1	36
TAVEL P. v.: Methoden der multiplikativen Verteilung	2	57
TRUEB L. F.: Mikrostrukturelle Untersuchungen an explosiv synthetisiertem Diamant	7	250
TYTKO K. H./O. GLEMSER: Über die Bildungsweise von Polyanionen in wäßriger Lösung. Der Additionsmechanismus bei der Tetrawolframatbildung	12	494
VIEBAHN W./W. RÜDORFF/R. HÄNSLER: Untersuchungen an ternären und quaternären Fluoriden, III. Fluortrirutile und weitere Lithiumhexafluorometallate, LiMe ^{II} Me ^{III} F ₆	12	503
WEHRLI H.: Die Partialsynthese von 5 β ,19-Ep-oxyäthanoimino-Steroiden	11	403
YOCÉV A./J. HELLER/A. S. DREIDING: Bishomoquinone	11	411
ZIMMERMANN H.: Über das Proton des Chemikers	10	363
ZINSSTAG C./R. J. PEAKE: Zur Herstellung von Malonsäuredinitril	11	397
ZUBERBÜHLER A.: Autoxidation von Cu ^I -Komplexen, II: Mechanismus der Autoxidation von Komplexen mit einzähligen Stickstoffliganden	11	416
ZUBERBÜHLER A./T. KADEN: Kupferkomplexe von Bisamiden, v: Anlagerung einzähliger Liganden an binukleare Koordinationsverbindungen	11	418
ZWEIFEL H./T. VÖLKER: Die Decarboxylierung von Dideutero-Maleinsäure in Gegenwart von Pyridin und Chinolin	11	389
ZWEIFEL H./T. VÖLKER: Die Decarboxylierung von Monodeutero-Maleinsäuremonomethylester in Gegenwart von Pyridin und Chinolin	11	391

Autorenverzeichnis / Table des auteurs

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

A

Acker L. B 520, 522
Ackermann G. B 83
Adam K. B 427
Adank K. 303
Addison C.C. B 309
Aeberhard K. V 187
Aebi F. 218; V 232
Alger R. S. B 166
Allen D.H. 209
Allinger N. L. B 281
Amundson, B 340
Anbar M. B 341
Anderegg G. V 191
Anderson J.S. 438
Andrew K. F. 472
Angst C. 144
Anner G. V 186
Arigoni D. V 189, 190
Augustine R. L. B 82, 519

B

Baenziger N.C. B 379
Baggiolini E. V 181
Baird M.C. B 81
Balandin A.A. B 166
Balsenc L. 155; V 194
Banks E. B 283
Bark L.S. B 311
Bark S. M. B 311
Barker R. B 123
Barnard A.J. jr. B 376
Barr J.K. 522
Bartlett P.D. B 80
Bazant V. V 184
Beeler R. 155; V 194
Behrens D. B 281
Beletskaya I.P. B 519
Belew J.S. B 519
Belluš D. V 182
Benson S.W. B 280
Benz W. B 377
Bergner K.-G. B 520, 522
Bernard W. B 341
Bernauer K. B 309; V 193
Bersin T. B 122
Besmer P. V 190
Bethell D. B 80, 341
Bikales N. M. B 167
Biltonen R. B 375
Biltz W. B 427
Binsch G. B 281
Blasius E. B 206
Blout E. R. B 204
Blumenfeld O.O. B 204

Bock H. B 281
Boehm H.P. V 45
Boersma J. B 165
Böhlen B. 1
Böhmeke, B 205
Boissonnas C.G. 411
Bolten, B 123
Bolto B.A. B 123
Borsdorf R. B 206
Bosch H. B 521
Boschke F. B 81
Bourne J.R. 125
Boustany K.S. 33, 333
Bovey F.A. B 377
Boyer J. H. B 427
Box G. E. P. B 375
Bradley J. N. B 377
Branca Q. V 189
Brandrup J. V 275
Brandts J. F. B 375
Branger J. N 372
Braun, B 165
Braun T. B 206
Braun-Steinle D. 271
Breitenbach J.W. B 81
Brenet J. 444
Brenner W. V 273
Breslow R. B 377
Brown D. B 83
Brown D.J. B 427
Bruce M. I. B 283
Brunt van, B 205
Bublitz D. E. B 378
Buchholz-Meisenheimer Hertha, B 375
Buchler J.W. B 309
Buchta E. 229; Erratum, 284
Budenz R. 74
Bukowiecki A. V 232
Buncel E. B 427
Bunnnett, B 378
Bünzli J.-C. V 188
Burnett G. M. B 377
Burns W.G. B 123
Burton M. B 377
Butler G.B. B 340

C

Cahn R. S. B 82
Campbell T.W. B 206
Canterford, B 165
Canterford J. H. B 83
Capon B. B 56
Carlin R. L. B 81, 378
Carroll B. 522

Cartledge F. K. B 379
Cartledge G. H. 450
Carver J.P. B 204
Casper, B 377
Causse J. V 188
Cavallito C.J. B 518
Cerfontain H. B 204
Chapman N. B. B 378
Cheung H. C. 522
Christen H. R. B 204
Christy, B 206
Ciuffarin E. B 82
Closs G. L. B 281
Coetzee J. F. B 521
Collin G. B 80
Collin H.-G. B 80
Colton R. B 83
Copan T. P. 472
Cope A. C. B 280
Corey R. B. B 309
Cornils B. B 343
Correns C.W. B 206
Cota D.J. B 378
Cotton, B 204
Cotton F.A. B 81, 206
Craig D. P. B 377
Cramer W.A. B 123
Crampton M. R. B 341
Creemers H. M.J.C. 313
Crompton T. R. B 309
Cundall R. B. B 377

D

Dagon R. 397
Dammiller Inge, 476
Darmon E. B 378
Dauben G. B 378
Davidson A. B 81
Davidson N. B 80
Day P. B 282
Deane Helen W. B 205
Deckelmann E. V 195
Dehnert, B 165
Delman, B 340
Delmon B. B 427
DeTar D.F. B 310
Determann H. 94
Deuschel W. 381
De Voe H. B 375
DeWames, B 340
Dewar M.J.S. B 81, 427
Dialer K. B 521
Dickson T.S. B 310
Diemair W. B 520, 522
Dinkelacker H. R. 11

Doppler T. 231
Dorain R. B. B 81
Dragomirecký A. B 83
Draper N. R. B 375
Dreiding A.S. 408, 413, 416
Dreyer D. L. B 309
Dubois J. P. 111; V 184
Dunkelberg E.A. M 241
Dütting D. B 309

E

Eaborn C. B 378
Earnshaw A. B 282
Eastoe J. E. B 204
Eberhardt G. B 280
Eggert J. B 123
Ehrenson S. B 82
Ehrhardt G. B 280
Eichenberger W. 85, 369
Eichler O. B 205
Eiden F. V 49
Eley D. D. B 123
Elias H. V 118
Eliel E. L. B 281
Ellinger L.P. B 81
Elving P.J. B 56

F

Fachmann W. B 521
Fahey R. C. B 281
Fallah S. 179, 271
Farah A. B 205
Fasman G. D. B 375
Faulstich H. 154
Fava A. B 82
Feitknecht W. 266; V 194
Felner I. V 186
Fernandez-Garcia J.-G. 411
Feng P.Y. 522
Fields E. K. B 82
Fischer E. 158
Fitton A.O. B 81
Flaschka H. B 377
Flaschka H.A. B 376
Fluornay P.A. 522
Foerst W. B 340, 375; Erratum, 524
Forster E.O. 522
Forster L.S. B 378
Franke P. 158
Freeman E. S. 522
Freudenberg K. B 81, 311
Frey F.W. B 376
Fuchs O. B 521
Fujimoto H. B 427

- Fujita J. B 282
 Fukui K. B 427
 Funabashi K. B 377
 Furlani C. V 160
 Furuichi R. 455
- G**
- Gallagher K.J. 465
 Gallagher M.J. B 281
 Gallop P. M. B 204
 Gamsjäger H. V 186, 187, 230
 Ganong, B 206
 Ganter C. V 180
 Garrod L. P. B 518
 Gäumann A. 64
 Gäumann T. B 123
 Gavalas G. R. B 206
 Gaylord N.G. B 167
 Geier G. 150; V 192
 Gelbard G. 416
 Gel'man A. D. B 166
 Gerlach H. B 309
 Gerloch M. B 206
 Gildemeister M. B 81
 Gilman H. B 379
 Giovanoli R. 266, 470; V 194
 Glemser O. 494
 Gnägi F. 273; V 188
 Goethals, B 340
 Gold H. V 191
 Gold V. B 80, 82, 340
 Goldblatt A. 402
 Goldschmidt R. B 81
 Gombler W. 74
 Gonella J. 35
 Gordon, B 165
 Gottschalk G. B 206
 Grabitz E. B. 400
 Graßmann P. 345
 Grauer G. V 231
 Greenwood N. N. B 339
 Greinke R.A. B 56
 Grob E.C. 180, 369
 Groot de, B 283
 Grubenmann A. V 195
 Grünewald H. B 340, 375;
 Erratum, 524
 Güdel H. U. V 194
 Guillemin M. 411
 Gulbransen E.A. 472
 Gundermann K.-D. B 205
 Günthard Hs. H. 107
 Gut R. V 187
 Gutmann V. 285; B 310, 340;
 Erratum, 524
- H**
- Hærdi W. 155; V 194
 Hafner K. B 81
 Hagihara N. B 376
 Hall, B 340
 Hamlow H. P. V 181
- Haniotis Z. 107
 Hannig K. B 204
 Hänsel R. B 379
 Hansen H.-J. 109, 231; V 190
 Hänsler R. 503
 Harbers E. B 520
 Hare C. R. B 282
 Harper M.J. K. B 518
 Harris C. M. B 378
 Harris T. M. B 378
 Hartmann H. B 82
 Hatfield W. E. B 378
 Hauser, B 378
 Hecht H. B 309
 Heffter, B 205
 Heidberg J. B 82
 Heilbronner E. B 81, 281
 Heimann W. B 520, 522
 Heimbach P. V 273
 Heinrich E. 74
 Heller J. 351, 413
 Henley E.J. B 341
 Henneberg D. B 377
 Hensley, B 122
 Hentz R. R. B 377
 Herber R. H. B 379
 Herforth L. B 283
 Herken H. B 205
 Herzog, B 165
 Hetzheim A. 304
 Heubner, B 205
 Hey H. V 273
 Heydtmann H. B 82
 Hill D. E. B 123
 Hill H.A.O. B 282
 Hilton C. B 340
 Hilton C. L. B 80
 Hintermann H. E. 259
 Hippel P. H. v. B 204, 375
 Hladik J. B 378
 Hoare J. P. B 164
 Hobbs R.J.M. B 206
 Hock L. B 123
 Hodge A.J. B 204
 Hodges, B 206
 Hodler M. V 194
 Hoesch L. 408
 Hoff J. H. van't, B 81
 Hofheinz W. B 309
 Hofmann U. 476; B 81
 Hoigné J. B 123
 Holroyd R.A. B 123
 Hölscher F. B 281
 Holzrichter H. 160
 Hootele C. 402
 Hooton K.A. B 283
 Houlihan W.J. B 280
 Hückel W. B 80
 Hug R. 109
 Hügi R. V 194
 Hügli F. 144
 Huisgen B 378
 Hush N. S. B 206
- I**
- Ibl N. 245; C 277
 Ingham, B 340
 Inhoffen H. H. B 309
 Inoue S. V 512
 Ivin K.J. B 81
 Iwai I. B 427
- J**
- Jaag O. 208
 Jacot-Guillarmod A. 33, 333;
 V 188
 Jäger, B 205
 Jäger P. B 309
 James D.W. B 82
 Jander J. B 282
 Janosky, B 206
 Javet P. 259
 Jeger O. V 181
 Jenkins J. D. B 281
 Jenny W. 42, 160
 Johnstone R.A.W. B 427
 Jolly W. L. B 283
 Jonassen H. B. B 165
 Jones, B 206
 Jordan P. 422
 Jørgensen C. K. 292
 Jork H. V 47
 Jost C.W. B 164
 Jucker E. B 518
- K**
- Kaden T. 420; V 193
 Kaiser E. T. B 122
 Kalvoda J. V 186
 Kanada S. B 123
 Karcher W. B 309
 Karpus M. B 377
 Katon J. E. B 123
 Kaufman D. D. B 376
 Kearney P.C. B 376
 Kearwell A. B 377
 Keller-Schierlein W. B 309
 Kerk G.J. M. van der, 313
 Kevan L. B 122
 Kiermeier F. B 520, 522
 Kirk, B 167, 340
 Kirmse W. B 375
 Kiser R.W. B 379
 Kleinert B. 230
 Knewstubb P. F. B 342
 Knoth W. H. B 283
 Koch H. B 283
 Koenig J. L. B 82
 Kohlmaier G. H. B 82
 Kokoszka, B 165
 Kolthoff I. M. B 56
 Koritnig S. B 206
 Kortüm G. B 342
 Korzybski T. B 204
 Köster R. V 196
 Kowszyk-Gindifer Z. B 204
 Kraft G. B 341
- Kraussold H. B 521
 Kraut H. B 521
 Kreevoy M. M. B 82
 Krell E. B 520
 Krimen L. I. B 378
 Kröniger A. V 229; Erratum 284
 Kuhn R. B 81
 Kumada M. B 376
 Kunii D. B 341
 Kurylowicz W. B 204
 Kurzer F. B 81
- L**
- Labhart H. 111; V 184
 Lafrenz C. B 282
 Lamchen M. B 427
 Landis P. S. B 427
 Landis T. 148; V 188
 Laurence D.J.R. 522
 Lee D.G. B 519
 L'Eplattenier F. 146; V 188
 Levenspiel O. B 341
 Lewis S. N. B 519
 Lewis W.B. B 81
 Light R.J. B 165
 Linden W.E. van der, V 191
 Löffler A. 416
 Loncin M. B 521
 Long J. S. B 122
 Lowe J. P. B 82
 Lübke K. B 309
 Lucken E.A. B 342
 Ludi A. V 194
 Ludwig K. P. B 377
 Lühder, B 165
 Luijten J.G.A. 313
 Lumry R. B 375
 Luß, B 340
 Lüthi M. M 54
 Lutz H. R. N 372
- M**
- Mackay A.L. 433
 Magee J. L. B 377
 Magyar B. V 188
 Maier L. 323
 Mancy K. H. 399
 Mandal, B 340
 Mark F. B 167
 Mark H. B. jr. B 56
 Mark V. B 427
 Marsh R. E. B 309
 Martin H.-D. 40
 Martin R. L. B 81
 May K. 422
 Mayer V. B 83
 Mayo P. de, B 426, 427
 McCarthy P.J. B 282
 McCleverty J.A. B 206
 Mefod'eva M. P. B 166
 Merbach A. 35, 273; V 188
 Merrifield R. B. B 519
 Mester L. 133

VIII

Meyerson S. B 82
 Michal J. B 83
 Mikol G. J. B 427
 Miller B. B 427
 Miller J. B 378
 Miller J. R. B 206
 Miller S. I. B 82
 Mincer A. M. A. B 519
 Mohler H. B 521
 Moisar E. V 112
 Moll H. 512
 Moll W. B 518
 Monnier D. 155; V 194
 Montgomery R. B 340
 Mooser E. 169
 Morand Geneviève, B 378
 Morgan L. O. B 81
 Moser J.-F. V 180
 Moser K. 395
 Moskvina A. I. B 166
 Mozumder A. B 377
 Muettterties E. L. B 283
 Mühlebach J. V 192
 Mullen K. V 48
 Muller J. C 238
 Myers R. R. B 122

N

Nakamoto K. B 282, 379
 Nassau K. B 165
 Neeb R. B 521
 Neish A. C. B 81, 311
 Nenitzescu C. D. B 80
 Neuberg C. B 81
 Neumann H. 269
 Neuse E. W. N 81
 Nielsen A. T. B 280
 Nolan M. J. B 82
 Noltes J. G. 313; B 165
 Nordmann C. 397
 Nordwig A. B 204
 Norman A. D. B 283
 North A. M. B 377

O

Oberhofer M. B 166
 O'Donnell, B 165
 O'Driscoll K. F. B 340, 342
 Okamoto G. 455
 Okawara R. B 376
 Olah G. A. B 80
 Oldham C. B 206
 Oswald H. R. V 195
 Othmer, B 167, 340
 Owen T. C. B 341

P

Paioni R. 42
 Palit, B 340
 Pannetier G. B 378
 Paquette L. A. B 310, 427
 Papp J. G. B 518
 Parnas J. B 81

Pasika W. M. B 80
 Patai P. B 123
 Pataki G. V 47
 Pattison E. S. B 79
 Pattison J. B. B 519
 Pauling L. B 80
 Peake R. J. 398
 Peakocke T. A. H. B 81
 Pecher J. 402
 Perkins M. J. B 56
 Perlin A. S. B 519
 Peterlin A. B 81
 Philipsborn W. v. V 184
 Phillips D. N. 465
 Piez K. A. B 204
 Pioda Lavinia A. R. 73
 Pitchfork E. D. B 81
 Pitré D. 400
 Ploner K.-J. V 273
 Pratt R. D. 416
 Prigogine I. B 283
 Prinzbach H. 40
 Pohl H. A. B 123
 Polansky O. E. V 116
 Polzhofer K. P. 298
 Pucknat J. 416
 Pusch H. 304

Q

Quinkert G. N 200, 239

R

Rabald E. B 281
 Ramachandran G. N. B 204
 Rappoport Z. B 340
 Reber K. 44
 Rechnitz G. A. B 56
 Rees C. W. B 56
 Regel W. V 184
 Reichardt C. B 340; Erratum, 524
 Reimer B 520
 Reinhard H. B 281
 Rembarz G. 158
 Řeřicha K. B 83
 Rerick M. N. B 82
 Reusch W. B 82
 Reutov O. A. B 519
 Rich A. B 80
 Rideal E. K. B 56
 Riemann J. B 281
 Riesen W. V 186
 Rinehart K. L. B 378
 Ritchie C. D. B 521
 Robinson T. B 81
 Roboz J. B 342
 Röpke H. B 281
 Rose J. B. B 81
 Rosen E. M. B 341
 Rosner, B 206
 Rosoff M. 522
 Roß, B 378
 Roth E. B 166
 Roth M. C 238

Roulet R. V 194
 Rouxhet P. G. 480
 Rowlinson J. S. B 378
 Rubin Betty L. B 205
 Rudd D. F. B 165
 Rüdorff W. 503
 Ruetschi P. 258
 Ruhland W. B 81
 Rupley J. A. B 375
 Ruschig H. B 280
 Russel G. A. B 427
 Ruzicka J. B 165

S

Saboz A. L. V 232
 Sacconi L. B 81
 Saito Y. B 282
 Salmang, B 206
 Sander, B 340
 Sands E. B 519
 Sanfeld A. B 283
 Sato N. 455
 Schäfer K. B 81
 Schaffner K. V 181, 182
 Schaltegger H. V 185
 Schenk G. H. B 164
 Schenker K. V 186
 Scheraga H. A. B 82
 Schetty G. V 191
 Schiemann G. B 343
 Schimmel G. B 520
 Schimpf R. V 273
 Schindler P. V 186, 187, 230
 Schleich T. B 375
 Schleyer P. R. B 80
 Schmalzried H. 485
 Schmid H. 109, 231; V 190
 Schmid M. 399
 Schmidt T. 303
 Schneider W. B 164
 Scholz M. B 206
 Scholze H. B 206
 Schormüller J. B 520, 522
 Schrauzer G. N. B 81
 Schröder E. B 309
 Schultze D. B 520
 Schultze J. W. V 305
 Schupp O. E. B 342
 Schwab G.-M. 489; B 123
 Schwartz G. P. B 309
 Schwarzenbach G. 148; B 377;
 V 188, 192
 Schwarzkopf F. B 379
 Schwarzkopf O. B 379
 Seel F. 74
 Seifter S. B 204
 Seiler J. P. 180
 Selwood, B 282
 Semenza G. V 112
 Serafini T. T. B 82
 Seyferth D. B 376
 Shapiro H. B 376
 Shapiro S. H. B 79

Shaver, B 206
 Shen, B 340
 Shimura Y. B 282
 Shine H. J. B 427
 Shuler K. E. B 82
 Sicher J. V 333
 Signer R. 395
 Simha R. B 82
 Simon W. 73
 Singer F. B 205
 Singer S. S. B 205
 Slavin W. B 83
 Smalley R. K. B 81
 Smith M. B 82
 Snell F. D. B 80, 340
 Sorbe G. B 122
 Sorenson W. R. B 206
 Souchay P. B 311
 Souci S. W. B 520, 521, 522
 Spijkerman, B 165
 Spitzer H. B 341
 Springe W. B 341
 Springer G. F. B 81
 Stähli E. 266; V 194
 Stählin W. V 195
 Standen A. B 167, 340
 Stary J. B 165
 Staudinger H. B 340
 Steel T. R. 263
 Steiger R. F. 263
 Steinegger E. B 379
 Steiner E. V 191
 Steiniger, B 340
 Steltenkamp R. J. B 427
 Stewart J. M. B 519
 Stockham, B 206
 Stoll P. N 372
 Stone A. L. B 375
 Stone F. G. A. B 283
 Stone F. S. 490
 Strehlow H. B 164
 Streitwieser A. jr. B 82
 Strickler P. V 192
 Struller T. B 518
 Stuber H. U. 395
 Sturdivant J. H. B 80
 Sucrow W. 36
 Susi H. B 375
 Swenson C. A. B 340
 Szekeres L. B 518
 Szwarc M. B 82, 283

T

Tabacchi R. V 188
 Tabata V. B 81
 Taft R. W. 182
 Tausch W. V 46
 Tausk M. B 518
 Tavel P. v. 57
 Taylor H. F. W. 480
 Taylor H. S. B 56
 Thomas K. B 81
 Thyagarajan B. S. B 426

- Timasheff S. N. B 375
 Timms P. L. B 283
 Tölgyessy, B 165
 Tölgyessy J. B 206
 Trachtenberg E. N. B 519
 Trakatellis A. C. B 309
 Trautwein H. N 307
 Traynelis V. J. B 427
 Troxler J. 64
 Truce W. E. B 427
 Trueb L. F. 254
 Tsutsui M. B 379
 Tsuruta T. B 342
 Tuck D. G. B 81
 Tull A. G. V 114
 Tytko K. H. 494
- U
 Umland F. B 427
- V
 Varma R. B 379
 Veis A. B 204
 Viebahn W. 503
 Vogel A. V 184
 Völker T. 391, 392
 Vuille R. 512
 Vuilleumier C. N 372
- W
 Wagner H. V 274, 275
 Wahl H. B 310
 Walmsly S. H. B 377
 Wartmann R. B 341
 Waser P. B 122
 Watson C. C. B 165
 Wefing H. 485
 Wehrli H. 405
- Weißberger A. B 165
 Weißler H. E. B 340
 Welch A. D. B 205
 Wells P. R. B 82
 Werner H. V 195
 West T. S. B 377
 Weyde Edith, V 42
 White A. H. B 81
 White F. A. B 122
 Whyman R. B 378
 Wieland P. V 186
 Wilkinson F. B 377
 Wilkinsons, B 204
 Williams J. M. B 82
 Wittenberger W. B 205
 Wittig G. B 81
 Wohnsiedler, B 122
 Wold A. B 283
 Wyckoff R. W. G. B 79
- Y
 Yagev A. 413
 Young J. D. B 519
- Z
 Zaitsev L. M. B 166
 Zechmeister L. B 309
 Zeis-Thomas Patricia, B 206
 Zemmann J. B 206
 Zerbe C. 522
 Zettler H. 489
 Zettler Z. B 341
 Zief M. B 376
 Zimmermann, B 205
 Zimmermann H. 363
 Zinsstag C. 398
 Zollinger H. V 116
 Zuberbühler A. 418, 420
 Zweifel H. 391, 392

Sachverzeichnis / Table de matières

B = Buchbesprechungen / C = Chronik / M = Mitteilungen / N = Informationen / V = Vortragsreferate
 Titel ohne Bemerkungen weisen auf Originalarbeiten

A

- Aargauer Tagblatt, Fachschriftenverlag, Aarau, N 336
 Aargauisches Baudepartement, Aarau, Abteilung Gewässerschutz, 399
 Abfallbeseitigung; 4. Internationaler Kongreß für -, in Basel, 2. bis 7. Juni 1969, 208
 absorption atomique du potassium, du rubidium et du césium dans leurs mélanges; Dosage spécifique par -, 34
 Absorption Spectroscopy, Atomic -, B 83
 Abspaltung des *o*-Nitrophenylsulfenyl (NPS)-Restes *in situ* während der Synthese mit Thiophenylestern, 150
 Abwasserbiologischer Herbstkurs 1969, in München, 6. bis 10. Oktober, N 120
 - Einführungskurs, 2. bis 6. März 1970, N 424
 Abwasserfachleute, Verband schweizerischer -, C 306
 Abwasserreinigung und Gewässerschutz; Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, -, C 306, 334
 Academic Press, Verlag, New York/London, N 307, 372
 Access (neuer Chemical Abstract Service), N 307
 Acetylacetonat- und Brenzcatechinat-Komplexe; Methylat-, - des Ti(IV) in methanolischer Lösung, V 187
 Achema 1970 (16. Ausstellungstagung für

- chemisches Apparatewesen), in Frankfurt am Main, 17. bis 24. Juni, N 120, 239
 acide nitrique, Polymérisation de l'acrylonitrile dans l'-, 395
 acide protolichéstérinique, Synthèse de l'-, 413
 Acids and their Industrial Applications, Fatty -, B 79
 Acidolyse, Photolyse und - von 2,3-Diazabicyclo [3,2,0] hepten-Derivaten, 37
 acrylonitrile, Polymérisation de l' - dans l'acide nitrique, 395
Acta Crystallographica, N 52
 Acitnides, Halides of the Lanthanides and -, B 83
 Active Centres, The Generation of Catalytically - in the Surfaces of α -Al₂O₃ and α -Cr₂O₃-Al₂O₃ Solid Solutions, 430, 490
 activation neutronique; Réactions secondaires engendrées lors du dosages de l'hafnium par -: sur la désintégration du lutétium -, 178, 154; V 194
 Acyl-Steringlycosid, Zur enzymatischen Bildung von - in Pflanzen, 368
 ADAMS R. C 277
 Roger-Adams-Preis 1968, C 50, 277
 Additionsmechanismus bei der Tetrawolfraamatbildung, Der -, 430, 494
 Adsorbenzien-Abteilung, Eschwege, M 338
 Adsorption, Die Methylenblau- - an Montmorillonit, 430, 476
 Adsorption von Wasser an Metallen und Metalloxiden, Die -, V 305

- Advanced Inorganic Chemistry, Physical Methods in -, B 282
 Advanced Ion-Exchange Cellulose Laboratory Manual, 84
 Advanced Study Institute on Pyridine Nucleotide-Dependent Dehydrogenases, in Konstanz, 15. bis 19. September 1969, N 277
 Advances in Macromolecular Chemistry, Vol. 1, B 80
 Advances in Physical Organic Chemistry, Vol. 6, B 82; Vol. 7, B 340
 AEBI F. M 52
 AFFOLTER J. 235
 Agfa-Gevaert AG, Leverkusen, N 51, 423, 514; V 42, 44, 112
 Agricultural and Public Health Aspects of Environmental Contamination by Radioactive Materials; Seminar -, in Wien, 24. bis 28. März 1969, N 51
 Agricultural Research Service, Entomology Research Division, Beltsville (USA), M 337
 Agriculture, European Society of Nuclear Methods in -, N 516
 Agrobiologisches Versuchszentrum der Sandoz in Witterswil, N 240
 Ag₂S-Bildung, Kinetik und photographische Wirkung der - bei der chemischen Reifung, V 112
 AIEC (Advanced Ion-Exchange Cellulose), 84
 Akademie der medizinischen Wissenschaften, Schweizerische -, C 161

- Akademie der Wissenschaften der UDSSR, N 52
- aktives Zentrum der Chlorophyllase, Substratspezifität und -, 179
- AKU (Algemene Kunstzijde Unie) Research & Engineering N.V., Arnhem, M 336
- Central Research Institute, Arnhem, M 337
- Aldehyds Laurolenal, Zur Photochemie des β,γ -ungesättigten - und ähnlicher Carbonylverbindungen, V 181
- Aliphatic Sulfur Containing Compounds, The Vibrational Spectroscopic Studies of Some -, 331
- alkalischer Lösung, Kinetische Untersuchungen an der Reaktion von Cystin mit dem Sulfidion in -, 142
- Alkaloide; 4. Internationales Symposium über Biochemie und Physiologie der -, in Halle (Saale), 25. bis 28. Juni 1969, N 201
- Alkaloids; Indole -, xxii, 400
- Alkoholische Genußmittel, B 520
- 1-Alkylbenztriazolen, Photoreaktionen von - mit Aromaten, 230
- alkylés et acétylés, Nouveaux dérivés - de carbonyles d'osmium, 144; V 188
- allgemeinen und anorganischen Chemie, Grundlagen der -, B 204
- ALLPRESS J.G. 444
- α -Al₂O₃ and α -Cr₂O₃-Al₂O₃ Solid Solutions, The Generation of Catalytically Active Centres in the Surfaces of -, 430, 490
- Alusuisse (Aluminium-Industrie AG), C 334; N 423
- American Chemical Society, C 50, 277; N 515
- American Industrial Hygiene Association, C 514
- American Institution of Chemical Engineers N 515
- α -Amino Acid N-Carboxy-anhydride, Polymerization of - by Organometallic Compound, V 512
- D,L-Amino-1-butanols, Razemattrennung des - mit L (+)-Weinsäure, 399
- Amino Group, The Chemistry of the -, B 123
- AMMANN R. 234
- AMSTUTZ E. 237; C 277, 334; N 423
- Analoguecomputer in Chemie und Biologie, B 281
- Analyse anorganischer Roh- und Werkstoffe, Photometrische -, B 83
- Analyse, CHN- -, V 274
- Analysis; Encyclopedia of Industrial Chemical -, Vol. 6, B 80; Vol. 7, B 340
- Analysis, Organic Functional Group -, B 164
- Analysis of Organoaluminium and Organozinc Compounds, B 309
- Analysis, Substoichiometry in Radiochemical -, B 165
- Analytica 70 (Internationale Fachausstellung für biochemische Analyse), in München, 29. April bis 2. Mai 1970, N 201, 372
- Analytical Chemistry, Chelates in -, Vol. 2, B 376
- Analytical Chemistry, Kinetics in -, B 56
- III. Analytical Conference; in Budapest, 24. bis 29. August 1970, N 515
- analytische und angewandte Chemie, Schweizerische Gesellschaft für -, M 53
- Analytische Chemie; Internationale Tagung über -, November 1967, N 52
- Analytische Chemie in Theorie und Praxis, Band II: Radiometrische Titrationsen, B 206
- Analytische Probleme der Fabrikationsüberwachung, V 274
- ANDERAU, 388
- ANDERSON A.S. 430
- ANDREW K.F. 430
- Anionen; Die Komplexe der - der Triäthylentetraminhexa-essigsäure mit Calcium (II), Kupfer (II) und Zink (II), V 191
- Anlagerung einzähniger Liganden an binukleare Koordinationsverbindungen, 418
- Annonen-Expeditionen, Verband Schweizerischer - (VSA), N 425
- anorganischen Chemie, Grundlagen der allgemeinen und -, B 204
- anorganischen Experimentalchemie, Übungsbeispiele aus der -, B 427
- anorganische Polymere; Internationales Symposium über -, in London, 9. bis 11. April 1969, N 307
- anorganischer Roh- und Werkstoffe, Photometrische Analyse -, B 83
- Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz; Eidgenössische -, C 306, 334
- Anstrichfilme; Beständigkeit und Abbau moderner - in Abhängigkeit von Formulierung, Herstellung, Vorbereitung des Untergrundes und Applikation, N 335
- Antibiotics, B 204
- Antibiotika-Membranelektroden zur selektiven Erfassung von Kaliumionenaktivitäten, 72
- Antrimiden, Zyklisierung von - zu Phthaloylcarbazolen, V 185
- Anwendungs- und Forschungsaspekte der Organozinn-Chemie, 313
- Apparate, Maschinen und - in der chemischen Industrie, B 205
- GF-Apparaturbau-Elemente, 244
- Applications in Organic Synthesis; Techniques and -, Reduction, B 82; Oxidation, Vol. 1, B 519
- Aquoionen, Die Substitutionslabilität der Metall (III)- -, 148; V 192
- Arbeitsamt, Internationales -, N 278
- Arbeitsgemeinschaft der Schweizerischen Kunststoffindustrie, N 240
- Arbeitsgruppe für Dokumentation der Molekülspektroskopie, N 307
- Arbeitsschutz, Internationales Informationszentrum für -, N 278
- argent colloïdal, Effet de l' - sur la diffusion des ions argent dans le chlorure d'argent, 409
- ARIENT J. V 185
- ARIGONI D. 236; N 239, 424; Erratum 84
- Arizona State University, 444
- Aromaten, Photoreaktionen von 1-Alkylbenztriazolen mit -, 230
- Aromatic Nucleophilic Substitution, B 378
- Aromatic Sulfonation and Desulfonation, Mechanistic Aspects in -, B 204
- Aromatische sigmatropische H-Verschiebungen, V 190
- Aromatische [1,7]-sigmatropische H-Verschiebungen in o-(Buta-1,3-dienyl)-phenolen, 108
- Arzneimittel, Band I: Pharmakodynamica; Band II: Chemotherapeutica, B 280
- Arzneimittelforschung; Fortschritte der -, Vol. 12, B 518
- ASKANAZY M. C 238
- Aspartat-Aminotransferase, Zur Stereochemie durch - katalysierter Reaktionen, V 190
- Aspects of Hydrocarbon Radiolysis, B 123
- Association of Fatty Acid Distillers, N 162
- Association Suisse pour l'Essai des Matériaux (ASEM), N 423
- Astronautics, International Academy of -, N 76
- 2-Äthyl-hexyl-acrylat, Die Ermittlung der Reaktionsparameter bei der Kopolymerisation von Vinylacetat mit - bei hohen Umsätzen, 393
- atmosphärischen Korrosion, Beiträge zum Mechanismus der -, V 232
- Atom, Atomic Theory and Structure of the -, B 81
- Atomenergie, Delegierter des Bundesrates für Fragen der -, C 119; N 76
- Atomenergie und Kerntechnik; Studientagung über aktuelle Probleme der -, in Luzern, 29. und 30. Mai 1969, N 119, 162
- Atomenergie, Schweizerische Studienkommission für -, C 371
- Atomenergie, Schweizerische Vereinigung für -, N 119, 162
- Atomenergiebehörde, Internationale -, N 51
- Atomenergiekommission, Amerikanische -, C 50
- Atomic Energy Commission, Yugoslaw -, N 277
- Atomenergie-Organisation, Internationale - (IAEO), C 371; N 76, 162, 201
- Atomic Energy Agency, International -, (IAEO), N 51
- Atomforums, Tag des Deutschen - 1970, N 239
- Atomic Absorption Spectroscopy, B 83
- Atomic Absorption Spectroscopy Conference; International -, in Sheffield (England), 14. bis 18. Juli 1969, N 162

- Atomic and Nuclear Chemistry, Vol. 1: Atomic Theory and Structure of the Atom, B 81
- Atomic Theory and Structure of the Atom, B 81
- Atomkonferenz; 4. Genfer -, 1971, N 120
- Atomtechnik und Atomphysik, Probleme der -, N 161
- AUBORT J.-D. 235
- AUERBACH C. N 162
- Aufbewahrung von Tritiumgas, Reinigung und -, 420
- Ausbildung an Hochschulen, Techniken und Gymnasien; Probleme der Chemie -, M 373
- Ausbildung in Verfahrenstechnik, Hochschule -, 345
- Austauschreaktion an Silberbromid, Heterogene -, V 44
- Auswertung von Dünnschichtchromatogrammen, Direkte quantitative -, V 46
- Autoxydation von Cu^I-Komplexen, II: Mechanismus der Autoxidation von Komplexen mit einzähnigen Stickstoffliganden, 416
- Azokupplungsreaktionen, Stereochemie von Zwischenprodukten und Übergangszuständen bei -, V 116
- B**
- BACCINI P. 236
- BACHER H. 234
- W. A. Bachofen, Maschinenfabrik, Basel, 244, 380
- Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen, C 335; M 336
- BADOZ-LAMBLING J. N 515
- BAESCHLIN K. 235
- BAHNMÜLLER, V 44
- Jürgen Bahnsen, Hamburg, 84
- BÄNNINGER O. C. C 306
- BARTON, N 424
- BARTON D. H. C 422
- Basel Chemical Industry, 209
- Basler Chemische Gesellschaft, 363; N 51, 75, 161, 200, 239, 371, 423, 514; V 49, 116, 196
- The Batelle Development Corporation, Genève, N 200
- Batelle Institute, Carouge-Genève, C 370; N 76, 423, 424
- Batelle-Institut, Frankfurt am Main, N 277
- BAUDER A. C 200
- BAUMANN E. 237
- BAUMANN W. M. 236
- BAUR E. C 276
- Bauwerk AG, St. Margrethen, N 162
- BAYER E. N 51, 371
- BAYER G. C 75
- Bayer AG, Leverkusen, N 240
- Bayer-Ideen-Wettbewerb, Internationaler Technischer -, N 240
- Bayerische Biologische Versuchsanstalt, Demoll-Hofer-Institut, München, N 120, 424
- Baypren, Chloroprenkautschuk -, N 240
- BAZANT V. V 184
- BEADLE G. W. N 162
- «beba»-Zwangsmischer, 84
- Beckman Instruments International, Genf, N 371
- Bedeutung der Stofftransportkontrolle in der Verfahrenstechnik, Die -, 245
- BEIN H. C 118
- Belgique, Fédération des Industries Chimiques de -, N 201
- Belgische Chemische Industrie; Industrie Chimique Belge, -, N 52
- Bell Telephone Laboratories, Murray Hill (USA), N 240
- BENOÎT H. M 337
- Marcel-Benoist-Preis 1969, C 514
- Benzazepinen und ihre Umlagerung in Chinoline und Pyrrolo [2,3-b]chinoline, Synthese von -, V 184
- benziliq, De la transposition - de quelques composés tricarboxylés-1,2,3, V 191
- Berechnungen zur elektronischen Struktur von 2,3-Homofulven, V 184
- BERG W. F. 237
- Berg- und Hüttenleute, Gesellschaft Deutscher -, N 161
- BERGER E. 236
- Berlinerblaustruktur, Zum Problem der -, V 194
- BERNAL J. D. 437
- BERNAUER K. 235
- BERNER H. 405
- BERNER-FENZ L. 405
- Berner Chemische Gesellschaft, 285; N 51, 161, 200, 239, 371, 423; V 45, 112, 305
- Bernische Kraftwerke AG (BKW), Bern, N 372
- BEROZA M. M 337
- BESMER P., Erratum 84
- Bestimmung von Chlorwasserstoff (Salzsäuregas) nach dem Prüfröhrchenverfahren, 312
- Bestimmung, Die elektrochemische - des im Wasser gelösten Sauerstoffs in Anwesenheit von Schwefelwasserstoff, 398
- Bestimmung von Ionengewichten mit kleinen Substanzmengen (Salzebullioskopie), V 188
- Bestimmung der spezifischen Geschwindigkeitskonstanten zweier aufeinanderfolgender Reaktionen, 259
- Betalights, neuartige nukleare Lichtquellen, N 425
- Betriebspraxis, Einführung in die mathematische Statistik für die -, B 341
- BETZ, N 424
- BEUGELING T. M 337
- Bexford Limited, N 424
- Beziehung zwischen Struktur und optischen Eigenschaften der Zuckerosazone während der Isomerisierung in Lösung, 133
- BICKEL H. 73
- BIELER H. 236
- BIERENS DE HAAN J. 235
- BIGNANI E. C 239
- Biguanides, B 81
- BIJVOET J. M. C 514
- Bildung von Acyl-Sterglycosid in Pflanzen, Zur enzymatischen -, 368
- Bildung von Epoxyden, Eine neue Methode zur -, 267
- Bildungsweise von Polyanionen in wäßriger Lösung; Über die -. Der Additionsmechanismus bei der Tetrawolframatbildung, 430, 494
- binary mixtures of polar and unpolar organic liquids, Complex dielectric constant of - at 24 GHz, 105
- BINDER R. 236, 405
- Bindung; Die elektrischen Eigenschaften der Festkörper, ein Problem der chemischen -, 169
- BINKERT T. C 514
- binukleare Koordinationsverbindungen, Anlagerung einzähniger Liganden an -, 418
- Biochemical Pharmacology, European Society of -, N 162
- Biochemical Sciences, Quantitative Problems in the -, B 340
- Biochemical Society, Federation of European -, N 201
- Biochemie; VIII. Internationaler Kongreß für -, in Rom, 3. bis 9. September 1970, N 201
- Verlegung nach Interlaken, Luzern und Montreux, N 515
- Biochemie und Biophysik; Molekularbiologie, -, Vol. I, B 81
- Biochemie und Physiologie der Alkaloide; 4. Internationales Symposium über -, in Halle (Saale), 25. bis 28. Juni 1969, N 201
- Biochemie, Schweizerische Gesellschaft für -, C 239
- Biochemische Analytik 70; Tagung über -, in München, 29. April bis 2. Mai 1970, N 201, 372
- Preis der Firma Boehringer, Mannheim, N 372
- biochemisch-medizinisches Forschungsinstitut, C 200
- Biochemistry of Alkaloids, The -, B 81
- Biochemistry, A Brief Introduction to -, B 165
- Bioelektronik, ein neues Gebiet der medizinischen Elektronik, N 278
- Biokatalysatoren, B 122
- Biological Macromolecules Series, Vol. 2, B 375
- Biological Macromolecules, Size and Conformation of -, N 201
- Biological Macromolecules, Structure and Stability of -, B 375

XII

- Biologie, Analogcomputer in Chemie und -, B 281
- Biologie; Einführungen in die Molekular-, Band 1, B 520
- Biologie, Union Schweizerischer Gesellschaften für experimentelle -, C 239
- Biologische Chemie, Gesellschaft für -, N 201
- biologisch-chemischer Wechselwirkungen; Der mechanische Code: über ein allgemeines Prinzip -, V 185
- biologischer Partikel, Trennung - durch Zentrifugation im Dichtegradienten, 85
- Biophysik; Molekularbiologie, Biochemie und -, Vol. I, B 81
- Biosynthesis of Lignin, Constitution and -, B 311
- Biotest-Serum-Institut, Frankfurt/Main, 94
- BIRR E. J. N 200
- Bisamiden, Kupferkomplexe von -, V, 418
- Bishomoquinone, 411
- BISTRZYCKI A. C 237
- BLOCH E. A. N 423
- BLOCH H. C 200
- BLOOMER J. L. 414
- Blutspendedienst, Zentrallaboratorium, 235
- Boehringer, Mannheim, N 372
- BOELHOUWER C. M 337
- BÖHLER P. 234
- BOMBAUGH K. J. M 337
- BONAVIA G. 236
- BONNELANCE P. A. N 423
- Boranes, Polyhedral -, B 283
- BOREL E. C 277
- BORER W. 236
- BOSCHETTI A. C 514
- BOSTBARGE G. M 337
- BOTTA L. 236
- BOTTER F. M 337
- Bracco Industria Chimica, Milano, Forschungslaboratorien, 400
- BRANDRUP J. N 200
- BREDIG M. 455
- BREITSCHMID H. 231
- BRENET J. 430
- BRENNER M. 234
- Brenzcatechinat-Komplexe; Methylat-, Acetylacetonat- und - des Ti(IV) in methanolischer Lösung, V 187
- BRICKWEDDE F. C 50
- F. W. Bridges & Sons, Ltd., London, N 161
- BRINER E. C 238
- British Council for the Bursary, 485
- British Non-Ferrous Metals Research Association, N 371
- British Polymers Physics Group, N 240
- British Radiological Protection Association, N 240
- British Society of Rheology, N 240
- Brookhaven National Laboratory, Upton (New York), N 162
- BROWN G. H. N 515
- AG Brown, Boveri & Cie, Baden, 430; M 52; N 278; V 232
- BBC-Forschungszentrum in Dättwil, N 423
- Dortmund, N 424
- BRÜNING D. M. v. 236
- BRUNISHOLZ G. 235; N 51
- BRUNNER B. 234
- BRUNNSCHWEILER E. C 200
- BRÜSCHWEILER F. 234
- Brüsseler Messe, Internationale -, N 76
- B. thuringinensis, The Toxic Principle of -, V 180
- Bücher, Weitere eingegangene -, 56, 83, 124, 167, 207, 243, 284, 312, 343, 379, 427, 523
- Bücherbesprechungen, 56, 79, 122, 164, 204, 243, 280, 309, 339, 375, 426, 518; M 53
- Bücherrezensenten:
- AEBI F. 281
- AMMANN E. 311
- AMMANN H. 375
- ANDEREGG G. 376
- ARM H. 342
- BANHOLZER K. 523
- BAREISS R. 82
- BAUMGARTNER E. 521, 522
- BICKEL M. H. 165
- BOURNE J. R. 310, 342, 376
- BÜCHI J. 280
- BÜHLER R. E. 124
- BUSER H. 206
- CLERC T. 83, 342
- ELIAS H.-G. 81, 82, 123, 375, 522
- ERNST R. R. 342
- EUGSTER C. H. 280, 378, 427
- FALLAB S. 81, 83, 378
- FLÜCKIGER R. 519
- GÁL S. 205, 521
- GÄUMANN A. 377
- GEIER G. 56, 82, 206
- GERLACH H. 519
- GERSON F. 122
- GIOVANOLI R. 520
- GRAUER R. 81, 427
- GUNTEN H. R. v. 166, 283
- GÜNTARD H. H. 206, 281, 282
- GUYER A. 341
- HENRICI-OLIVÉ G. 309
- HERRMANN R. 205, 207
- HÖGL O. 379
- HOPFF H. 167, 340
- HÜGLI F. 283
- IBL N. 164, 378
- JANJIC D. 427
- JENNY E. F. 379
- KEESE R. 375
- LABHART H. 281, 377
- LENEL H. W. 79
- LERCH P. 166, 167, 206
- LIGHT J. R. C. 165
- LORENZI G. P. 284, 340
- LUDI A. 165
- LÜSSI H. 206, 342
- MARCANTONATOS M. 311
- MARXER A. 91, 123, 310, 518
- MÖNNIER D. 80, 311, 340, 521
- MÖNNIER R. 378
- NEUKOM H. 376
- NIGGLI E. 206
- NITSCHMANN H. 204
- NOWACKI W. 80, 339, 519
- OESTERLE K. M. 122
- OLIVÉ S. 309
- PRETSCH E. 164, 378
- PRIMAS H. 82
- RICHARZ W. H. 165, 166, 341
- RIEDWYL H. 281
- ROTTENBERG W. 166
- SAHLI M. 164, 341
- RUDINGER J. 520
- SAHLI M. 164
- SCHATZMANN H. J. 206
- SCHINDLER O. 56, 281, 340; Erratum, 524
- SCHINDLER P. 165, 204
- SCHNEIDER W. 283, 310
- SCHNEITER E. 122
- SCHULER M. 281, 282
- SCHWARZENBACH G. 282, 377
- SEIBL J. 123, 342, 343, 377
- SEMENZA G. 340
- SNEEDEN R. P. A. 379, 519
- SULZBACH R. A. 376
- TAMM C. 204, 309
- TÜRLER H. 520
- WALSER B. 83
- WARTBURG J. P. v. 122
- WIEDEMANN H. G. 520
- WILD U. 377
- WÜRSCH D. 123
- ZEISS H. H. 376
- ZELEWSKY A. v. 166
- ZOLLINGER H. 80, 82, 205, 341, 343, 521
- ZSCHOKKE H. 82
- ZUBER H. 80
- BÜCHI J. 237
- Max-Buchner-Forschungstiftung, C 50
- BUDA R. DE, N 52
- BUKOWIECKI A. M 52; N 423
- Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie, Deutsche -, N 51, 201
- BÜNZLI J. C. 273
- BURCKHARDT C. E. C 423
- BÜRGER H. N 423
- BÜRGIN A. 235; C 200
- BURKI B. 235
- BÜRKI H. 264, 266
- BURLET O. C 514
- BURNET E. M. N 162
- BURRI K. 234
- BURTIS C. A. M 336
- BURWELL R. L. 494
- Buser-Fonds, M 241, 338
- Business Contact Club, International -, N 278, 335, 515
- o-(Buta-1,3-dienyl)-phenolen, Aromatische [1,7]-sigmatropische H-Verschiebungen in -, 108
- BUTTERMAN W. C. 254

C

- Cadmium—Thioglykol-Komplex
 $\text{Cd}_5(\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S})_8\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
 Die Struktur des dekanuklearen Kations
 im —, V 192
- CAESAR H. 236
- CAIROLI R. C 423
- Calcium Complexing by Phosphorus Compounds, 330
- Calcium (II), Kupfer (II) und Zink (II); Die Komplexe der Anionen der Triäthylentetraminhexa-essigsäure mit —, V 191
- California Institute of Technology, Pasadena, C 422
- CALLIS C. F. 330
- Camag, Muttentz, 428
- Camag-Diochrom, Die direkte Koppelung von Gas-Chromatographie und Dünnschicht-Chromatographie mit —, 428
- CANONICA, N 424
- Canrad Precision Industries Inc., New York, N 425
- caoutchoucs et des plastics; Les additifs et les auxiliaires pour les industries des —, Internationaler Kongreß in Brüssel, 18. und 19. März 1970, N 335
- Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Processes, B 283
- Carbene, Carbenoide und Carben-Analoga, B 375
- Carbon, Silicon and Germanium; Differences between the Chemistry of —, V 184
- Carbonium Ions, Vol. I: General Aspects and Methods of Investigation, B 80
- carbonyles d'osmium, Nouveaux dérivés alkylés et acétylés de —, 144; V 188
- Carbonylverbindungen, Zur Photochemie des β,γ -ungesättigten Aldehyds Laurolinal und ähnlicher —, V 181
- Carnegie Institute, Washington, C 422
- CARTLEDGE G. H. 430
- Catalysis, Concepts in —, B 56
- Catalysis in Theory and Practice, B 56
- Catalysts, Scientific Selection of —, B 166
- Catalytically Active Centres, The Generation of — in the Surfaces of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ Solid Solutions, 430, 490
- Cations, Reactivity of Hydrated Ferric Oxide Containing Metallic —, 430, 455
- CEBÉDEAU (Centre Belge d'Etude et de Documentation des Eaux), Journées 1969, N 119
- CENIM (Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas), N 119
- Centenaire-Hallen, Brüssel, N 424
- Centre d'études nucléaires de Saclay, Gif-sur-Yvette (France), M 337
- Centre International pour la Coopération des Recherches en Agriculture, N 76
- Centre National des Industries et des Techniques (CNIT), N 335
- Centre National de la Recherche Scientifique, Paris, Institut de Chimie des Substances Naturelles, Gif-sur-Yvette (France), 133
- Thiais, 416
- Centre de Recherches de la Compagnie Française de Raffinage, Harfleur, M 337
- Centre des recherches sur les macromolécules, Strasbourg, M 337
- Centre de recherche en physique du plasma du Fonds National, N 278
- CERCY C. M 337
- CERN (Centre Européen de Recherches Nucléaires), Genève, C 200, 371
- césium: Dosage spécifique par absorption atomique du potassium, du rubidium et du — dans leurs mélanges, 34
- CHANG A. S.-R. 236
- Characterization of Organic Compounds by Chemical Methods, B 341
- Characterization of Organometallic Compounds, Part I, B 379
- CHARDONNENS L. 235; C 423
- Charged and Polarized Layers, Introduction to the Thermodynamics of —, B 283
- Chelates in Analytical Chemistry, Vol. 2, B 376
- Chelate Compounds, Spectroscopy and Structure of Metal —, B 282
- Chemical Abstract Service; Neuer Literaturdienst des —: Access, N 307
- Chemical Analysis, Vol. 24: Kinetics in Analytical Chemistry, B 56
- Chemical Analysis; Encyclopedia of Industrial —, Vol. 6, B 80; Vol. 7, B 340
- Chemical Construction Corporation (Chemico), N 240
- Chemical Engineering Education and its Implications for Switzerland, 125
- Chemical Engineers, American Institution of —, N 515
- Chemical Engineers; Institution of —, London, V 50
- Chemical Industry; Society of —, London, N 76
- Chemical Instrumentation, N 162
- Chemical Nomenclature, An Introduction to —, B 82
- Chemical & Petroleum Engineering Exhibition; International —, in London, 22. bis 30. April 1969, N 161
- Chemical Processes, The Planning of New —, 209
- Chemically Reacting Systems, Nonlinear Differential Equations of —, B 206
- Chemical Society of Japan, N 201
- Chemical Society, London, C 50; N 51, 52, 76, 239, 515
- Chemical Technology; Encyclopedia of —, Vol. 16, B 167; Vol. 17, B 340
- Chemical Thermodynamics, The Journal of —, N 307
- Chemico Engineering, Ltd., N 240
- Chemie und Biologie, Analogcomputer in —, B 281
- Chemie der Festkörperoberfläche, Die —, V 45
- Chemie in flüssigem Distickstofftetroxid und Schwefeldioxid, B 309
- Chemie, Physik und Technologie der Kunststoffe in Einzeldarstellungen, Band 13 und 14, B 281
- Chemie und Spektroskopie der Komplexe mit selenhaltigen Liganden, Neuere Entwicklungen der —, V 160
- Chemie und Technologie cyclischer Fluorverbindungen, B 343
- Chemieausbildung an Hochschulen, Techniken und Gymnasien; Probleme der —, Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, in Zürich, 31. Januar 1970, M 373
- Chemie-Dissertationen 1968, 234; M 53
- Chemiefasern und ihre Verarbeitung; 8. Internationale Chemiefasertagung, in Dornbirn, 17. bis 19. Juli 1969, N 76
- Chemie-Ingenieur-Wesen, Europäische Föderation —, N 162, 201, 239, 306, 335, 372, 515; V 50
- Chemielumineszenz organischer Verbindungen, B 205
- Chemikalien und Reagenzien-Katalog 1969 der E. Merck AG, Darmstadt, N 243
- Chemiker, Gesellschaft Deutscher —, N 51, 119, 239, 335
- Chemiker, Verein Österreichischer —, N 240
- Chemiker-Coloristen, Schweizerischer Verein der —, C 200; N 515
- chemischen Bindung; Die elektrischen Eigenschaften der Festkörper, ein Problem der —, 169
- Chemische Elementarprozesse, B 82
- Chemische Gesellschaft, siehe Schweizerische Chemische Gesellschaft
- Chemische Gesellschaft, Basler —, 363; N 51, 75, 161, 200, 239, 371, 423, 514; V 49, 116, 196
- Chemische Gesellschaft, Berner —, 285; N 51, 161, 200, 239, 371, 423; V 45, 112, 305
- Chemische Gesellschaft in der Deutschen Demokratischen Republik, N 161
- Chemische Gesellschaft Freiburg, 169; N 51, 75, 239, 371, 423, 514; V 116
- Chemische Gesellschaft, Schweizerische —, 109, 144, 146, 148, 264, 403, 405, 409, 411, 413, 416, 418, 511; C 118, 237; M 53; V 180
- Chemische Gesellschaft Zürich, 125; N 51, 75, 161, 200, 239, 423, 514; V 160, 273, 333
- Chemische Industrie, Jahrbuch —, N 306
- chemische Industrie, Schweizerische —, 54, 78, 120, 163, 202, 241, 278, 307, 338, 373, 425, 517
- chemische Industrie, Schweizerische Gesellschaft für —, 55, 79, 121, 164, 203, 243, 280, 309, 339, 374, 426, 518; C 277; M 53
- Chemische Reaktionstechnik, V 50

XIV

- chemische Reaktionstechnik; 1. Internationales Symposium über -, in Washington, 8. bis 10. Juni 1970, N 515
- Chemische Taschenbücher, Band 3, B 282
- Chemische Technik; Europäisches Treffen für -, in Frankfurt am Main, 17. bis 24. Juni 1970, N 120, 239
- chemischen Technik, Grundlagen der -, B 521
- Chemische Werke Hüls AG, Marl (Deutschland), N 52
- Chemistry of the Amino Group, The -, B 123
- Chemistry of Carbon, Silicon and Germanium; Differences between the -, V 184
- Chemistry of Sulfur Compounds, III: Study of the Infra-red Spectra between 4000-400 cm^{-1} of Methylthio Ethanol, Methylthio Propanols and their Corresponding Acetates, 31; IV: The Vibrational Spectroscopic Studies of Some Aliphatic Sulfur Containing Compounds, 331
- Chemstrand Research Center, Durham (USA), V 275
- CHERBULIEZ E. C 238
- Chimie générale appliquée, B 310
- Chimie nucléaire appliquée, B 166
- Chinolin, Die Decarboxylierung von Di-deutero-Maleinsäure in Gegenwart von Pyridin und -, 389
- Chinolin, Die Decarboxylierung von Mono-deutero-Maleinsäuremonomethylester in Gegenwart von Pyridin und -, 391
- Chinoline, Synthese von Benzazepinen und ihre Umlagerung in - und Pyrrolo [2,3-b]-chinoline, V 184
- CHISA (3. Internationaler Kongress für Chemie-Ingenieur-Wesen, Chemie-Apparaturbau und Automatisierung), in Marienbad, 15. bis 20. September 1969, N 162
- chloro-1 isoquinolines, Synthèse d'isocarbostyryles et de -, V 184
- Chlorophyllase, Substratspezifität und aktives Zentrum der -, 179
- Chloroprenkautschuk Baypren, N 240
- chlorure d'argent, Effet de l'argent colloïdal sur la diffusion des ions argent dans le -, 409
- chlorures de niobium et de tantale, Etude de composés d'addition des - par RMN, V 188
- Chlorwasserstoff (Salzsäuregas), Bestimmung von - nach dem Prüfröhrchenverfahren, 312
- CHN-Analyse mit dem F + M-Automaten, V 274
- CHOVIN P. M 337
- Chromatogrammen, Einführung in die Probleme und Möglichkeiten der direkten photometrischen Auswertung von Dünnschicht-, V 46
- Chromatography, Gas -, B 342
- Chromatography, A Programmed Introduction to Gas-Liquid -, B 519
- Chronik, 50, 75, 118, 161, 200, 237, 276, 306, 334, 370, 422, 514
- Churchill College, Cambridge, N 240
- CHYLEWSKI C. N 239, 423; V 274
- Ciba AG, Basel, 73, 263; C 200; M 53; N 75, 161, 162, 239, 278, 424, 524; V 48, 186
- Farbstoffe und Musterkarten, 84, 168, 207, 284, 312, 344, 380, 428, 524
- Forschungslaboratorien, Farbstoffabteilung, 42, 160
- Werk Monthey, vollautomatisches Lagerhaus, N 278
- Pharma-Abteilung, C 422
- Ciba Photochemie AG, Freiburg, 381; C 277; N 200, 239, 274, 275, 423
- Struktur, Ziele und Forschungsaufgaben der -, V 274
- Ciba United Kingdom Limited, N 424
- cinétique hétérogène, Introduction à la -, B 427
- CIS (Internationales Informationszentrum für Arbeitsschutz), N 278
- -Dienst, N 278
- CITA (Confédération Italienne de la Technique Agricole), N 76
- CITCE (Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques), N 76, 424
- 20. Tagung, in Strasbourg, 14. bis 20. September 1969, N 76
- 21. Tagung, in Prag, 28. September bis 2. Oktober 1970, N 424
- CLUSIUS K. 236
- The Coal Tar Research Association, Cleckheaton (England), M 338
- Coatings; Treatise on -, Vol. 1, B 122
- Code; Der mechanische -: über ein allgemeines Prinzip biologisch-chemischer Wechselwirkungen, V 185
- Collagen; Treatise on -, Vol. I, B 204
- Comité International des Dérivés Tensio-Actifs (CID), V 233, 273
- Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques (CITCE), N 424
- Comité Interprofessionnel des Fournisseurs du Laboratoire, N 162
- Comité Suisse de la Détergence, V 233
- Commission Internationale d'Essais (CIE), V 233
- Compagnie Française des Pétroles, N 52
- Compagnie Française de Raffinage, N 52
- Complex Compounds of Transuranides, B 166
- Complex dielectric constant of binary mixtures of polar and unpolar organic liquids at 24 GHz, 105
- Complexometry with EDTA and Related Reagents, B 377
- composés d'addition, Etude de - des chlorures de niobium et de tantale par RMN, V 188
- Compounds, Spectroscopy and Structure of Metal Chelate -, B 282
- Comptoir Suisse, in Lausanne, 13. bis 28. September 1969, N 277
- Computer and Chemistry, The -, B 310
- Computer Programs for Chemistry, Vol. I und II, B 310
- Concepts in Catalysis, B 56
- Conformational Analysis; International Symposium on -, in Brüssel, 8. bis 13. September 1969, N 201
- Connections Between Electron Configuration and the Variations of the Oxidation State, The -, 292
- CONNICK R. E. V 193
- Constitution and Biosynthesis of Lignin, B 81, 311
- Control of the Human Environment; International Symposium on the Chemical -, in Johannesburg (Südafrika), 14. bis 18. Juli 1969, N 76
- COOKE C. J. 380
- Coordination Chemistry; XIIth International Conference on -, in Sydney (Australien), 20. bis 27. August 1969, N 119
- Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions, B 310
- Coordination Chemistry, Organozinc -, B 165
- COPAN T. P. 430
- Corrosion et d'Anticorrosion; Phénomènes de -, XX^e Journées Internationales d'Etudes des Eaux, in Liège, 22. und 23. Mai 1969, N 119
- Corrosion Risks in Connection with Fire in Plastics; International Symposium on -, in Stockholm, 24. April 1969, N 119
- CORTHÉSY J. C. C 239
- COSANDEY M. C 334
- Cothenius-Medaille der Deutschen Akademie der Naturforscher Leopoldina, C 514
- couleur, La photographie en - et ses problèmes chimiques, 381
- Coupling Constants, Nuclear Quadropole -, B 342
- COURNAND A. F. N 162
- COVERLY H. B. 254
- CREMER E. M 338
- $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ Solid Solutions, The Generation of Catalytically Active Centres in the Surfaces of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and -, 430, 490
- Cryogenic Properties of Polymers, B 82
- Crystal Structures, Vol. 4 und 5; B 79
- Crystals, Excitons in Molecular -, B 377
- Crystals; Ionic -, Lattice Defects and Non-stoichiometry, B 339
- Crystallography, International Union of -, N 52
- Crystallography; 8. Internationaler Kongress der International Union of -, in Stony Brook (USA), C 514
- Crystallography, Introduction to -, B 519
- Crystallography, Journal of Applied -, N 52

- Cu²⁺ und 5,5,7,12,14,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan; Zweischnittmechanismus bei der Komplexbildungsreaktion von -, V 193
- CuI-Komplexen; Autoxidation von -, II, 416
- Current Abstracts of Chemistry, N 424
- Current Contents, N 424
- CURTIS H. C. C 118
- Cyanamid European Research Institute, Cologny-Genève, 169; N 161
- Cyanhydrin-Cyaneton-Umlagerung, ein Zugangsweg zu neuen 18-Homosteroiden; Oxydative -, V 186
- 3-Cyanpyridin, Über die drucklose Hydrierung von -, 155
- cyclischer Fluorverbindungen, Chemie und Technologie -, B 343
- Cycloadditionen; Symposium in München, 7. bis 10. September 1970, N 335
- Cyclohexadienonen, Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an -, V 184
- Cystin, Kinetische Untersuchungen an der Reaktion von - mit dem Sulfidion in alkalischer Lösung, 142
- Cytobiologie, Zeitschrift für experimentelle Zellforschung, N 515
- Czechoslovak Academy of Sciences, Prague, Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, V 333
- Polarographic Institute, N 424
- CZEJKA E. N 335, 372
- D**
- DAHN H. 235, 273; N 51, 75
- DAMMLER INGE, 430
- Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte, Diskussionsstagung vom 25. April 1968, V 50
- DANIEL R. 235
- Davy Medal 1968, C 50
- Decarboxylierung von Dideutero-Maleinsäure, Die - in Gegenwart von Pyridin und Chinolin, 389
- Decarboxylierung von Monodeutero-Maleinsäuremonomethylester, Die - in Gegenwart von Pyridin und Chinolin, 391
- DE-CARLI M. 236
- Dechema (Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen e.V.), N 120, 201, 239, 240
- Jahrestagung 1969, in Frankfurt am Main, 26. und 27. Juni, N 201
- Jahrestagung 1970, in Frankfurt am Main, 17. bis 24. Juni, N 239
- Dechema-Preis 1967 der Max-Buchner-Forschungsförderung, C 50
- Dechema-Werkstofftabellen, B 281
- Decomposition, Thermal - of Sjögrenite and Pyroaurite, 430, 480
- DEFFET L. N 76
- DEGISCHER G. 236
- DES GOUTTES D. 235
- Degradation of Herbicides, B 376
- Dekker; Verlag, New York, N 162, 240
- DEL BOCA JOSIANE, 235
- DELBRUECK M. C 422
- DELESSERT A. C 514
- Dérivés Tensio-Actifs, Comité International des - (CID), V 233, 273
- DERYCKERE A. V 184
- DESAUTELS P. E. 485
- désintégration du lutétium-178, Sur la -, 154; V 194
- Destillation, Absorption und Extraktion; Europäische Arbeitsgruppe - der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, V 50
- Destillation; Physiologische Eigenschaften und - von Tert.-Butyloxycarbonylazid, 298
- Desulfonation, Mechanistic Aspects in Aromatic Sulfonation and -, B 204
- Détergence, Comité Suisse de la -, V 233
- Detergents, Organophosphorus -, 323
- DEUSCHEL W. N 200
- Deuteriums, Entdecker des -, C 50
- Deutsch im technischen Sprachbereich, N 307
- Deutsche Akademie der Naturforscher Leopoldina, C 514
- Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, N 161, 201
- Institut für Biochemie der Pflanzen, Halle (Saale), N 201
- Institut für Metallphysik und Reinstmetalle, N 161
- Deutsche Arbeitsgemeinschaft Vakuum (DAGV), N 51
- Deutschen Atomforums, Tag des Deutschen - 1970, N 239
- Deutscher Berg- und Hüttenleute, Gesellschaft -, N 161
- Deutsche Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie, N 51, 201
- Deutscher Chemiker, Gesellschaft -, N 51, 119, 239, 335
- Deutsche Forschungsgemeinschaft, 40, 229, 480, 490, 510
- Deutsche Gesellschaft für Biologische Chemie, C 118
- Deutsche Gesellschaft für Elektronenmikroskopie e.V. N 515
- Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft; Vortragstagung 1969 in Heidelberg, 12. bis 17. Oktober, N 201
- Deutsche Gesellschaft für Galvanotechnik e.V., N 119
- Deutsche Gesellschaft für Immunbiologie, N 201
- Deutscher Ingenieure, Verein -, C 423; N 76, 239, 307, 335, 336
- Deutscher Lehrmittel-Verband, N 515
- Deutsche Physikalische Gesellschaft, C 239
- Development Processes, Statistical Solutions to some Problems in Industrial Chemical -, V 48
- Diamant, Mikrostrukturelle Untersuchungen an explosiv synthetisiertem -, 250
- 2,3-Diaza-bicyclo [3,2,0] hepten-Derivaten; Photolyse und Acidolyse von -, 37
- Dibenz [b,f] azepinen, Dünnschichtchromatographische Untersuchungen von -, 299
- Dichtegradienten, Trennung biologischer Partikel durch Zentrifugation im -, 85
10. Didacta (Europäische Lehrmittelmesse), in Basel, 28. Mai bis 1. Juni 1970, N 52, 515
- Dideutero-Maleinsäure, Die Decarboxylierung von - in Gegenwart von Pyridin und Chinolin, 389
- DIESBACH H. DE, C 237
- Differential Equations of Chemically Reacting Systems, Nonlinear -, B 206
- Differentialthermoanalyse, B 520
- Diffusion Coefficients, A Chemical Sectioning Method for the Measurement of Small - in Solids, 260
- diffusion des ions argent, Effet de l'argent colloïdal sur la - dans le chlorure d'argent, 409
- Diffusionskoeffizienten heterovalenter Zusätze in Ionenkristallen, Zur Messung von -, 430, 485
- Diffusion Processes, Localized - in the Growth of α -Fe₂O₃ Whiskers and Platelets on Iron, 430, 472
- DIJK J. H. VAN, M 336
- Dimethylformamid-dimethylacetal, Über die Umsetzung vicinaler Diöle mit -, 267
- Dimethylsulfoxid, Vorsicht im Umgang mit -, N 278
- Diöle, Über die Umsetzung vicinaler - mit Dimethylformamid-dimethylacetal, 267
- Dioxides, A Simplified Scheme for Polymorphism in the Manganese -, 430, 470
- Direkte quantitative Auswertung von Dünnschichtchromatogrammen, V 46
- μ -Disauerstoff- μ -hydroxo-bis(triäthylentetramin)-dikobalt(II)-Ions, Kinetik der Dissoziation des -, 177
- Disch AG, Othmarsingen, C 423
- Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, Teil I: Eigenschaften, Herstellung und Prüfung; Teil II: Anwendung, B 281
- Dissertationen, Chemie- - 1968, 234; M 53
- Dissoziation des μ -Disauerstoff- μ -hydroxo-bis(triäthylentetramin)-dikobalt(II)-Ions, Kinetik der -, 177
- Distickstofftetroxid, Chemie in flüssigem - und Schwefeldioxid, B 309
- Distillation; International Symposium - 1969, in Brighton (England), 8. bis 10. September, V 50
- DMS-Kartei (Dokumentation der Molekülspektroskopie), N 307
- DOGWILER K.-J. 235
- DOLIVO M. C 514
- DOMINIAK W. N 51

- Donorzahl des Lösungsmittels, Der Einfluß der – auf chemische und elektrochemische Vorgänge, 285
- dosage de l'hafnium; Réactions secondaires engendrées lors du – par activation neutronique; sur la désintégration du lutétium-178, 154; V 198
- Dosage spécifique par absorption atomique du potassium, du rubidium et du césium dans leurs mélanges, 34
- Dräger-Werk, Lübeck, 312
- DREYFUSS, 388
- Drogistenverband, Schweizerischer –, N 201
- Druck von Textilien, B 341
- Druckfarben; Bewährung von – in Abhängigkeit von Formulierung, Herstellung, Bedruckstoff und Druckverfahren, N 335
- drucklose Hydrierung von 3-Cyanpyridin, Über die –, 155
- DRUEY J. M 53
- DUBOIS M. M 337
- DUBSKY G. J. 235
- DUNANT Y. C 200
- DUNCUMB P. 380
- Dünndarm, Saccharase und Zuckertransport im –, V 112
- DUNNINGTON B. W. 254
- Dünnschichtchromatogrammen, Einführung in die Probleme und Möglichkeiten der direkten photometrischen Auswertung von –, V 46
- Dünnschicht-Chromatographie, Die direkte Koppelung von Gas-Chromatographie und – mit Camag-Diochrom, 428
- Dünnschichtchromatographische Untersuchungen von Dibenz [b,f]azepinen, 299
- E. I. Du Pont de Nemours & Co., Explosives Department, Eastern Laboratory, Gibbstown (USA), 250
- Wilmington (USA), N 371
- Durand & Huguenin AG, Basel, N 162
- DÜRIG G. V 273
- DURRER R. C 200
- Gottlieb-Duttweiler-Institut, Rüschlikon, N 306, 424
- Düsseldorfer Messegelände, N 201
- Dyno-Filter, 244, 380
- Mühle, 380
- DYSON F. J. C 239
- E**
- Earls Court, London, N 119, 161
- Ecole Polytechnique Fédérale (EPF) Lausanne, 169; C 118, 277, 423; M 54, 241, 336, 338; N 515
- Institut d'électrochimie et de radiochimie, N 515
- Laboratoire de Physique Appliquée, 169
- Ecole Polytechnique, Paris, M 337
- EDTA, Complexometry with – and Related Reagents, B 377
- Education, Chemical Engineering – and its Implications for Switzerland, 125
- EGGART GLORIA, 236
- EGLOFF H. C. C 423
- Ehrungen, C 50, 118, 161, 200, 238, 277, 306, 334, 370, 422, 514
- EICHENBERGER W. N 200
- Eidgenössisches Amt für Maß und Gewicht, N 77
- Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz, C 306, 334
- Eidgenössisches Departement des Innern, Abteilung für Wissenschaft und Forschung, Bern, C 119, 277; N 201
- Eidgenössisches Gesundheitsamt, C 422
- Eidgenössische Kommission für Luft-hygiene, M 53
- Eidgenössische Kriegstechnische Abteilung, Thun, 218; M 52; V 232
- Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, 1, 64, 71, 73, 84, 107, 125, 148, 150, 236, 237, 245, 269, 345, 405, 422; C 50, 75, 118, 161, 200, 237, 238, 276, 277, 306, 334, 370, 371, 422, 514, 515; M 52; N 51, 75, 76, 200, 202, 239, 335, 371, 423, 424, 514, 515; V 42, 44, 112, 114, 115, 116, 180, 181, 182, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 232, 275, 512
- Abteilung für Chemie, N 51, 75, 76, 200, 423
- Agrikulturtechnisches Institut, 237
- Institut für angewandte Soziologie, N 202
- Institut für Elektrotechnik, N 423
- Institut für Ernährungsforschung, C 422
- Institut für Kalorische Apparate, Kälte- und Verfahrenstechnik, 345; N 239
- Institut für Materialwissenschaften, N 202, 423
- Institut für Technische Physik, 64, 71; N 51, 423
- Institut für Werkzeugmaschinen und Fertigungstechnik, N 424
- 11. Paul-Karrer-Vorlesung, C 514
- Laboratorium für Anorganische Chemie, 148, 150, 236; N 371; V 187, 188, 191, 192, 193
- Laboratorium für Biochemie, 237
- Laboratorium für Elektronenmikroskopie des Instituts für allgemeine Botanik, C 200
- Laboratorium für Molekularbiologie, C 514; N 51
- Laboratorium für Organische Chemie, 73, 84, 236, 269, 405, 422; C 514, 515; N 239, 371, 515; V 180, 181, 182, 189, 190
- Laboratorium für physikalische Chemie, 107, 236; C 370
- Maschinenlaboratorium, N 335, 423
- Mikroanalytische Abteilung, 269
- Pharmazeutisches Institut, 237
- Photographisches Institut, 237; N 200, 239, 423, 514; V 44
- Photographisches Kolloquium, N 51, 76, 161, 200, 239, 371, 423, 514; V 42, 44, 112, 114, 115
- Professur für Technische Werkstofflehre, 237
- Stiftungsfest 1969, C 514
- Technisch-Chemisches Kolloquium, 236; N 200, 423; V 275, 512
- Technisch-Chemisches Laboratorium, 1, 125, 245; N 51, 200, 423; V 116
- Einfluß der Donorzahl des Lösungsmittels auf chemische und elektrochemische Vorgänge, Der –, 285
- Einführungen in Kern- und Reaktorphysik sowie Strahlenschutz, N 372
- Einführung in die Koordinationschemie, B 164
- Einführung in die mathematische Statistik für die Betriebspraxis, B 341
- Einführung in die Mineralogie (Kristallographie und Petrologie), B 206
- Einführungen in die Molekularbiologie, Band 1, B 520
- Einführung in die Probleme und Möglichkeiten der direkten photometrischen Auswertung von Dünnschichtchromatogrammen, V 46
- Einheitensystem, Internationales – (SI), N 77
- EISEN P. 236
- Eisenhüttenleute, Verein Deutscher –, N 119
- Eisenwerkgesellschaft Maximilianshütte mbH, Sulzach-Rosenberg (BRD), N 162
- Electrochemistry of Oxygen, The –, B 164
- Electrochimie des sels fondus; Tome I: Propriétés de transport; Tome II: Thermodynamique et cinétique aux électrodes, B 378
- Electrode Reaction Kinetics at High Electrolyte Concentrations. H₂ Oxidation and O₂ Evolution in KOH, 255
- Electrolyte Concentrations, Electrode Reaction Kinetics at High –, 255
- Electron Configuration, The Connections Between – and the Variations of the Oxidation State, 292
- Electron Paramagnetic Resonance: Techniques and Applications, B 166
- Electron Transfer Processes; Carbanions, Living Polymers and –, B 283
- Electronic Energy, B 377
- Electronics Conference; International –, in Toronto, 6. bis 8. Oktober 1969, N 52
- Electroverre, Romont, C 277
- elektrischen Eigenschaften der Festkörper; Die –, ein Problem der chemischen Bindung, 169
- Elektrizität in der Industrie, Arbeitsgruppe Statische –, N 335, 372
- elektrochemische Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs, Die – in Anwesenheit von Schwefelwasserstoff, 398

- elektrochemischen und katalytischen Reaktivität von Manganoxiden, Einige allgemeine Betrachtungen zum Problem der –, 430, 444
- elektrochemische Vorgänge, Der Einfluß der Donorzahl des Lösungsmittels auf chemische und –, 285
- Elektrochemie; Angewandte –, Tagung der Fachgruppe in Bonn, 6. und 7. Oktober 1969, N 119
- Elektrochemie in nicht-wässrigen Lösungsmitteln; Kolloquium der IUPAC, in Paris, 8. bis 10. Juli 1970, N 515
- Elektrokeminsk A/S, Oslo, N 240
- Elektrolytlösungen, Das Potential in der Umgebung einer Ionenladung in wässrigen –, 146; V 188
- Elektronenmikroskop «Emma 4», Das analytische –, 380
- Elektronenmikroskopie, Deutsche Gesellschaft für –, N 515
- Elektronenmikroskopische Methodik, B 520
- Elektronenspinresonanz-Spektren, Zur Integration von –, V 274
- Elektronik; 4. Internationale Fachmesse für industrielle – (INEL) 69, in Basel, 4. bis 8. März, N 76
- elektronischen Rechnern; Anwendung von – in der Betriebsplanung, 2. Europäisches Symposium in Paris, 2. und 3. Juni 1969, N 162
- elektronischen Struktur von 2,3-Homofulven, Berechnungen zur –, V 184
- Elektrotechnik, Österreichischer Verband für –, N 335, 372
- Elementarprozesse, Chemische –, B 82
- Elementen, Höhere Koordinationen von Hauptgruppen –, 351
- EL HUSSAMY S. 236
- ELIAS H. N 51
- Elimination Reactions, The Steric Course of Bimolecular –, V 333
- Elkem A/S, Oslo, N 240
- ELOY F. V 184
- Elsevier Publishing Company, Amsterdam, N 307, 424
- Elsevier Sequoia S.A., Lausanne, N 162, 278
- EMD, Gruppe für Rüstungsdienste, Thun, 218; M 52; V 232
- EMMENEGGER F. C 423
- EMPA (Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt), C 75, 277, 334; N 424; V 232
- Abteilung C, C 75, 277; N 306
- Emser-Werke AG, Domat-Ems, 430
- Enamine Chemistry; Internationales Symposium –, in Salford (England), 15. und 16. Juli 1969, N 76
- Encyclopédie, Ullmanns – der technischen Chemie, Band 19, B 375
- Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 16, B 167; Vol. 17, B 340
- Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Vol. 6, B 80; Vol. 7, B 340
- Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 9, B 167
- Endoskope-Hohlkörperprüfgeräte in starrer und flexibler Art, Technische –, 124
- ENEA (Europäische Kernenergieagentur), C 371
- Energy Balance Computations, Material and –, B 341
- Energy, Transfer and Storage of – by Molecules, B 377
- ENGELBRECHT B.P. M 336
- ENGELER A. C 75
- Engineering, Fluidization –, B 341
- Engineering, Strategy of Process –, B 165
- Enhydrazine, Über N,N'-Dialkyl-, 36
- Enprodex 70 (Energie und Elektrotechnik / Reinhaltung von Luft und Wasser / Wartung und Versorgung), Fachmesse in Utrecht, 2. bis 9. April, N 372
- Entwicklungsländer, Die Chemie im Dienste der –, N 201
- enzymatischen Bildung von Acyl-Steringlycosid in Pflanzen, Zur –, 368
- Enzyme, Sind – molekulare Muskeln? V 185
- EPPRECHT W. 237; N 423
- 5 β ,19-Ep-oxyäthanoimino-Steroiden, Die Partialsynthese von –, 403
- Epoxyden, Eine neue Methode zur Bildung von –, 267
- ÉPUL, C 50; N 515
- Equations of Chemically Reacting Systems, Nonlinear Differential –, B 206
- ERDEY L. M 337
- ERISMANN T. C 334
- ERLENMEYER H. 234
- Ernährung, Internationaler Preis für moderne –, C 306
- Ernährungskongreß; 8. Internationaler –, in Prag, 1969, C 422
- ERNST R. F. C 370
- Errata, 84, 168, 284, 524
- ESCHENMOSER A. 236, 267
- Essais, Commission International d'– (CIE), V 233
- ESSLINGER V. 237
- Esso Research Centre, Abingdon (England), M 336
- éthylènediaminetétraacétates, Etude par RMN des – de scandium, yttrium, lanthane et lutécium, 271
- ETTER J.-C. 235
- ETTINGER ELISABETH, 266
- Euchem-Konferenz über Metallproteide, auf Helgoland, 21. bis 26. April 1969, N 51
5. Euchem-Konferenz über Stereochemie, auf dem Bürgenstock bei Luzern, 3. bis 9. Mai 1970, N 372
- EUGSTER C. H. 236
- Eurochemic (Société Européenne pour le traitement chimique des combustibles irradiés), Mol (Belgien), C 371; N 516
- Eurofinish vom 1969; Internationale Fachmesse für Metalloberflächenbehandlung, in Utrecht, 9. bis 13. September 1969, N 201
- Euromeskor (Internationale Konferenz über Meßtechnik im Korrosionsschutz), in Prag, 1. bis 4. Oktober 1968, N 372
- Europäische Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, N 162, 201, 239, 306, 335, 372, 515; V 50
- Europäische Föderation Korrosion, N 119, 201, 372
- IV. Kongreß, in Amsterdam, 7. bis 14. September 1969, N 119
- Europäische Gesellschaft für Nuklearmedizin, N 240
- Europäischer Lehrmittelfirmen, Verband –, N 515
- Europäisches Treffen für Chemische Technik, in Frankfurt am Main, 17. bis 24. Juni 1970, N 120, 239
- European High Pressure Research Group, N 76
- European Research Associates, Brüssel, V 184
- European Society for Biochemical Pharmacology, N 162
- European Society of Nuclear Methods in Agriculture (ESNA), N 516
- Europlastica (3. Internationale Ausstellung für Kunststoffe), in Brüssel, 22. bis 30. März 1969, N 76
- Europlastique 70 Eurocaoutchouc; Internationale Ausstellung der Gummi- und Kunststoffindustrie, in Paris, 2. bis 10. Juni 1969, N 240
- Europrotection (Internationale Ausstellung für Sicherheit und Schutz), in Paris, 30. September bis 5. Oktober 1969, N 335
- Evolutionary Operation, B 375
- Exchange Reactions, Studies on Isotopic –, V 118
- Excitons in Molecular Crystals, B 377
- Experimentalchemie, Übungsbeispiele aus der anorganischen –, B 427
- experimentelle Biologie, Union Schweizerischer Gesellschaften für –, C 239
- experimentellen Pharmakologie; Handbuch der –, Band XIV, Part 3, B 205
- explosive Substanzen, Giftige und –, B 122
- explosiv synthetisiertem Diamant, Mikrostrukturelle Untersuchungen an –, 250
- Extraktionskolonne nach Dr. ZIEHL von Humboldt, 244
- Eyring L. 444

F

- FABEČIĆ J. M 338
- FABIAN J. C 200
- Fabrikationsüberwachung, Analytische Probleme der –, V 274
- Fachmessenzentrum Zürich-Tor, Spreitenbach, N 201

XVIII

- Fachverband für Strahlenschutz e.V., N 119
 Faculté des Sciences, Alger, Département Chimie, M 338
 FALLAB S. 234
 Farbstoffe und Musterkarten, Neue -, 84, 168, 207, 284, 312, 344, 380, 428, 524
 Farbwerke Hoechst AG, vormals Meister Lucius & Brünig, Frankfurt am Main-Höchst, N 200; V 275
 FAST (Federazione delle Associazioni Scientifiche e Tecniche), N 162
 Fatipac (Fédération d'association des techniciens des industries des peintures, vernis, émaux et encres d'imprimerie de l'Europe continentale), N 335
 - 10. Fatipac-Kongreß, in Montreux, 7. bis 13. Juni 1970, N 335
 FATSCHER M. M 338
 Fatty Acids and their Industrial Applications, B 79
 Fatty Acids, Test Methods of -, N 162
 FAVARGER P. C 238
 FEBS (Federation of European Biochemical Society) Summer School in Drienerlo (Niederlande), 16. bis 21. Juni 1969, N 201
 Federal Council for Coordination of Research, N 277
 Federal Directorate General of Customs, Berne, M 336
 Fédération des Industries Chimiques de Belgique, N 201
 Federation of Swedish Industries, N 515
 FEITKNECHT W. zum 70. Geburtstag, 234, 429, 430, 433, 437, 438, 444, 450, 455, 465, 470, 472, 476, 480, 485, 489, 490, 494, 503; N 423
 FELINGER, C 370
 FELIX R. 237
 FELTKAMP T. E. W. C 422
 FENNER, V 50
 α -Fe₂O₃ Whiskers and Platelets on Iron; Localized Diffusion Processes in the Growth of -, 430, 472
 Enrico-Fermi-Preis, C 50
 Ferric Oxide, Reactivity of Hydrous - Containing Metallic Cations, 430, 455
 Festkörper; Die elektrischen Eigenschaften der -, ein Problem der chemischen Bindung, 169
 Festkörper-Chemie; Fortschritte auf dem Gebiete der -, Sonderheft zum 70. Geburtstag von Professor Walter Feitknecht, 430
 Festkörperoberfläche, Die Chemie der -, V 45
 FETIZON, N 424
 Fettwissenschaft; Vortragstagung 1969 der Deutschen Gesellschaft für -, in Heidelberg, 12. bis 17. Oktober, N 201
 FIACIC (Internationale Fédération Textile-chemischer und Coloristischer Vereine), N 372
 FIECHTER A. C 306
 Film on Superpassive Iron, Kinetics of Charge and Discharge of the -, 430, 450
 Film-Forming Compositions, Part II: Treatise on Coatings, Vol. 1, B 122
 Filtech 69 (Internationale Ausstellung und Konferenz für Filtrier- und Aufbereitungstechnik), in London, 23. bis 26. September 1969, N 76
 Filter, Dyno-, 244, 380
 Filtration, Neuentwicklungen auf dem Gebiete der automatischen - und Feinstnaßmahlung, 380
 Filtrierausrüstungen, Auswahl von -, N 76
 Filtrierung, Grundlagen der mechanischen Schwebstoff-, 11
 FINK P. C 277
 Firmenich & Cie, Genf, N 372
 Georg-Fischer-Apparatebau-Elemente, 244
 FISCHER H. C 239
 FISCHLI A. 236
 FITZER E. N 52
 FLATT J. P. 235
 FLIERL C. 234
 Fluidization Engineering, B 341
 Fluka AG, Buchs, 284
 Fluorchemie; 5. Internationales Symposium über -, in Moskau, 21. bis 26. Juli 1969, N 52
 Fluoriden; Untersuchungen an ternären und quaternären -, III: Fluortrirutile und weitere Lithiumhexafluorometallate, LiMe^{II}M^{III}F₆, 430, 503
 Fluorimetrie, Direkte quantitative Auswertung von Dünnschichtchromatogrammen unter besonderer Berücksichtigung der -, V 47
 Fluortrirutile und weitere Lithiumhexafluorometallate, LiMe^{II}Me^{III}F₆, 430, 503
 Fluorverbindungen, Chemie und Technologie cyclischer -, B 343
 flüssige Kristalle; 3. Internationale Konferenz über -, in Berlin-West, 24. bis 28. August 1970, N 515
 Flüssigkeitspumpen, 428
 Flüssigkeitsring-Gaspumpen, 428
 F + M-Analyzer, V 274
 Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, Europäische -, N 162, 201, 239, 306, 335, 372, 515; V 50
 Föderation Korrosion, Europäische -, N 119, 201, 372
 Fondation de recherche en hormonologie, Paris, M 368
 Fonds der Chemischen Industrie, 40, 229, 480, 510
 Fonds Nationale de la Recherche Scientifique, 402
 Fonds de la Recherche Scientifique Fondamentale Collective, 402
 Fonds national suisse de la recherche scientifique, 35, 71, 73, 85, 109, 111, 179, 181, 230, 231, 266, 273, 369, 408, 413, 416, 422; C 277; N 278; V 187
 Food and Agriculture Organization, N 51
 4. Foratom-Kongreß, in Stockholm, 21. und 22. September 1970, N 515
 FORCH, N 423
 formation des complexes, Effets stéréosélectifs dans les réactions de -, V 193
 Forschung, Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen -, 35, 71, 73, 85, 109, 111, 179, 181, 230, 231, 266, 273, 369, 408, 413, 416, 422; C 277; N 278; V 187
 Forschungsaspekte, Anwendungs- und - der Organozinn-Chemie, 313
 Forschungsaufgaben der Ciba Photochemie; Struktur, Ziele und -, V 274
 Forschungsgemeinschaft Radiation Curing, N 162
 Forschungsgesellschaft Verfahrenstechnik e.V., N 335
 Forschungsinstitut, biochemisch-medizinisches -, C 200
 Forschungsinstitut für organische Synthesen, Pardubice (Tschechoslowakei), V 185
 Forschungszentrum für Plasmaphysik in Lausanne, N 278
 Forster, Verlag, Zürich, N 120
 Fortschritte der Arzneimittelforschung, Vol. 12, B 518
 Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe, Band XXVI, B 309
 Fortschritte der Chemischen Forschung, Band 10, Heft 3: Biguanides, B 81
 Fortschritte auf dem Gebiete der Festkörper-Chemie, Sonderheft zum 70. Geburtstag von Professor Walter Feitknecht, 430
 Fortschritte der physikalischen Chemie, Band 7: Magnetische Kernresonanz und chemische Struktur, B 164
 Fortschritte der Verfahrenstechnik, Band 8, B 341
 FOT E. N 424
 FRANCK E. U. N 51, 200
 FREI E. A. 237
 Freiburg, Chemische Gesellschaft -, 169; N 51, 75, 239, 371, 423, 514; V 116
 Freie Universität Berlin, N 161; V 49, 305
 - Institut für physikalische Chemie, N 161; V 305
 - Pharmazeutisches Institut, V 49
 FREY C. 234
 FREUDIGER, N 424
 FRIEDLANDER H. N. V 275
 FRITSCH W. N 51, 119, 335
 FRÖHLICH, 388
 FROIDEVAUX T. 235
 Fryma-Maschinen AG, Rheinfelden, 84
 FÜGLISTALLER D. C 277
 Functional Group Analysis, Organic -, B 164
 FURRER P. 236
 FURUICHI R. 430
 FUST B. 235
 FUTÓ L. P. C 200

- G**
- Ga³⁺-Ions, Die Hydrolyse des –; potentiometrische Untersuchungen in 3-m NaClO₄ bei 60°C, V 187
- GALLAGHER K.J. 430
- Galvanotechnik in der Elektrotechnik bzw. Elektronik, Tagung in Stuttgart, 22. und 23. Mai 1969, N 119
- Galvanotechnische Gesellschaft, Schweizerische –, N 371
- GALVIN J.P. N 371
- GARNIT R. N 162
- Gase, Trennung permanenter – durch Tieftemperaturadsorption und deren Anwendung zur Reinigung und Aufbewahrung von Tritiumgas, 420
- Gas Chromatography, B 342
- Gas-Chromatographie und Dünnschicht-Chromatographie, Die direkte Koppelung von – mit Camag-Diochrom, 428
- Gasdynamics of Explosions and Reactive Systems; Second International Colloquium on –, in Novosibirsk, 24. bis 29. August 1969, N 76
- Gaskühler, Ein neuer Synthese –, 84
- Gas-Liquid Chromatography, A Programmed Introduction to –, B 519
- Gaspumpen, Flüssigkeitsring –, 428
- GÄUMANN T. 235
- Gefügezerfall, Der korrosive – in Theorie und Praxis, 218; V 232
- DE GEEST W.F. N 335
- GEIBEL K. 229
- GEIGY H.R. C 200
- J.R. Geigy AG, Basel, 303, 405; C 119, 200, 277, 370, 422; N 162; V 191, 274
- -Ausbildungszentrum, Muttentz, N 278
- -Rheumapreis, C 422
- Zentrale Forschung, 303
- GEISEL M. 234
- Gelchromatographie, eine Methode zur Stofftrennung aufgrund von Molekulargewichtsunterschieden, 94
- GELL-MANN M. C 422
- Gelman-Instrument Co., Ann Arbor (USA), 428
- General Aspects and Methods of Investigation, B 80
- Generation of Catalytically Active Centres in the Surfaces of α -Al₂O₃ and α -Cr₂O₃-Al₂O₃ Solid Solutions, The –, 430, 490
- Generation of Phthalimido-Nitrene and its Reactions, 405
- Genève, Société chimique de –, 292; N 161, 200, 423, 514
- Genußmittel, Alkoholische –, B 520
- GERE D. M 336
- GERISCHER H. N 75
- Germanium; Differences between the Chemistry of Carbon, Silicon and –, V 184
- GERSON F. 419
- Geruchs und Geschmacks; Internationales Symposium über Probleme des –, in Genf, 17. bis 19. Juni 1970, N 372
- Geschwindigkeitskonstanten, Bestimmung der spezifischen – zweier aufeinanderfolgender Reaktionen, 259
- Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, Schweizerische –, M 53
- Gesellschaft für Biologische Chemie, N 201
- Gesellschaft für chemische Industrie, Schweizerische –, 55, 79, 121, 164, 203, 243, 280, 309, 339, 374, 426, 518; C 277; M 53
- Gesellschaft Deutscher Berg- und Hüttenleute, N 161
- Gesellschaft Deutscher Chemiker, N 51, 119, 239, 335
- Gesellschaft für Elektronenmikroskopie, Deutsche –, N 515
- Gesellschaft für Nuklearmedizin, C 370; N 240
- Gesellschaft Schweizerischer Mikroanalytiker, V 46, 274
- Gesellschaft für Vakuumphysik und -technik, Schweizerische –, N 51
- Gesundheitsamt, Eidgenössisches –, C 422
- Gewässerschutz; Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und –, C 306, 334
- GHIRARDI C. 33, 333
- GHISLA S. 234
- GIACOBBO H. V 274
- GIBSON J.F. N 51, 515
- Giftige und explosive Substanzen, B 122
- GILL J. M. M 336
- GIMBLETT F.G.R. N 307
- GIOVANNINI E. 235; C 237
- GIOVANOLI R. 234, 430; C 334
- Giravions Dorand S. à r.l., Giradel Gas Chromatography Department, Suresnes (France), M 337
- Glacial Acetic Acid, Transformations of Voacristine in Boiling –, 400
- GLEMSE O. 430
- GLOOR-SCHINDLER MARIE-LOUISE, 235
- Glycin, Stereochemische Untersuchungen mit chiraler markiertem –, Erratum 84
- GODBOLD B. N 240
- Ernst Göhner AG, Zürich, N 162
- GONELLA J. 235
- GÖTTE E. V 233
- GRAF W. 405
- GRANDJEAN E. C 514
- GRANT D.W. M 338
- GRASSMANN P. N 239
- GRAUER R. C 306; M 52; N 424
- GREMLI H. 237
- Grenzflächen, Hauptthema der 24. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft, in Heidelberg, 8. bis 10. Oktober 1969, N 239
- GRIFFITH F.J. N 515
- GROB C.A. 234; N 423
- GROB E.C. 234, 235
- GROB K. C 200
- GROSS F. C 422
- GROSSO P. 235
- Groupement pour l'avancement des méthodes spectrographiques (GAMS), M 54
- GRUBENMANN A. 235
- GRUBER M. N 201
- Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie, B 204
- Grundlagen der chemischen Technik, B 521
- Grundlagen der Korrosionsforschung, Methoden und –, V 231
- Grundlagen der mechanischen Schwebstoff-Filtrierung, 11
- Grundlagen der Verfahrenstechnik in der Lebensmittelindustrie, Die –, B 521
- GRÜTTER T. 405
- GRYGAR J. 154
- GUINIER A. N 52
- GUICHON G. M 337
- GULBRANSEN E.A. 430
- GUNTEN H.R.V. C 118
- GÜNTARD Hs. H. 236
- GÜTTINGER E. 236
- GUYER A. 236, 237
- GYCAX H.R. N 514
- Gymnasien; Probleme der Chemieausbildung an Hochschulen, Techniken und –, M 373
- H**
- HAAS G. 236
- HACKE J. N 119
- HAEFNER H. N 200
- HÄRDI W. C 334
- hafnium; Réactions secondaires engendrées lors du dosage de l'– par activation neutronique; sur la désintégration du lutetium-178, 154; V 194
- Hahn-Heitner-Institut für Kernforschung, Abteilung Strahlenphysik, Berlin, N 119
- HALÁSZ I. M 337
- Halides of the Lanthanides and Actinides, B 83
- Halides of the Second and Third Row Transition Metals, B 83
- Haller-Medaille des Schweizerischen Vereins der Chemiker-Coloristen, C 200
- HAMMERSCHMIDT W. 303
- Handbook of Organometallic Compounds, B 376
- Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Band XIV, Part 3, B 205
- Handbuch der Lebensmittelchemie, Band III, Teil 1 und 2: Tierische Lebensmittel, B 522; Band VII: Alkoholische Genußmittel, B 520
- Handel, Mitteilungen aus Industrie und –, 84, 124, 168, 207, 243, 284, 312, 343, 380, 420, 523
- HANDSCHIN U. 234
- HANSEN H.-J. 236

- HÄNSLER R. 430
 HARA S. M 336
 HARDEGGER E. 236
 HARTMANN A. C 277
 HARTMANN W. L. C 75
 HARVEY A. V., Sir, N 424
 HASSEL O. C 422
 HÄSSIG A. 235
 Hauptgruppenelementen, Höhere Koordinationen von –, 351
 HAURI H. H. C 334
 HAUTH H. N 514
 HAVERLAND, V 50
 HAVINGA E. N 372
 HEIERLE, N 424
 HEILBRONNER E. 236
 Heilmittel-Gesetzgebung und pharmazeutische Industrie; Internationales Symposium über –, in Rüslikon, 28. und 29. August 1969, N 306
 HEIMBACH P. N 161
 HEINZER J. P. 236
 HEITLER W. C 118
 HEITZ W. M 337
Helvetica Chimica Acta, 42, 160, 230, 511; C 238; V 183, 184, 185, 186, 187, 190, 191, 193, 195
 HEMMERICH P. C 118
 Herbicides, Degradation of –, B 376
 HEROLD J. 237
 HERSHEY A. D. C 422
 Herstellung von Malonsäuredinitril, Zur –, 397
 Herstellung von Steroid-Tropon-Verbindungen, Ein neues Verfahren zur –, V 186
 HERTEL J. N 51
 HEBZBERGER M. N 51, 76
 HERZIGER G. C 118
 HESSE G. M 336
 HESSE H. C 118
 HESSE M. C 514
 Heterocyclic Chemistry, Practical –, B 81
 Heterocyclic Chemistry, Principles of Modern –, B 310
 Heterogene Austauschreaktion an Silberbromid, V 44
 heterovalenter Zusätze, Zur Messung von Diffusionskoeffizienten – in Ionenkristallen, 430, 485
 heterozyklischen Systems; Synthese und Eigenschaften eines neuen –, des Imidazo-[2.1-c]-as-triazins, 303
 George-von-Hesves-Preis für Nuklearmedizin, C 370; N 240
 Hexaalkylborazol-chrom-tricarbonylen, Zum Reaktionsverhalten von –, V 195
 5,5,7,12,14,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan; Zweischrittmechanismus bei der Komplexbildungsreaktion von Cu^{2+} und –, V 193
 Heyden & Son, Verlag, London, N 202
 HICKMOTT P. W. N 76
 High Pressure; Third International Conference on –, in Aviemore (Scotland), 11. bis 15. Mai 1970, N 277
 High Temperatures—High Pressures, N 52
 HILTI B. 236
 HIRSBRUNNER R. 237
 HMO-Modell und seine Anwendung, Das –, Band I: Grundlagen und Handhabung, B 281
 Hochdruckforschung; 7. Tagung über –, 9. bis 11. April 1969, N 76
 Hochschule St. Gallen, C 75, 277
 Hochschulen, Techniken und Gymnasien; Probleme der Chemieausbildung an –, M 373
 Hochschulausbildung in Verfahrenstechnik, 345
 HOCHSTRASSER U. C 119, 277
 Hochpolymerer, Dispersionen synthetischer –, Teil I und II, B 281
 Hochveredlung; Symposium über – des Schweizerischen Vereins der Chemiker-Coloristen, N 515
 HODD K. A. N 307
 HOFER F. 234
 HOFER R. 236
 HOFFMANN H. 236
 F. Hoffmann-La Roche & Cie. AG, Basel, 235; C 161, 277; N 278
 HOFMANN A. C 514
 HOFMANN U. 430
 HÖGGER D. N 306
 HÖGL O. C 422
 Höhere Koordinationen von Hauptgruppenelementen, 351
 Hokaido University, Sapporo (Japan), Faculty of Engineering, 455
 2,3-Homofulven, Berechnungen zur elektronischen Struktur von –, V 184
 18-Homosteroiden; Oxydative Cyanhydrin-Cyanketon-Umlagerung, ein Zugangsweg zu neuen –, V 186
 HORFF H. 236, 237
 Hormonal Steroids; III. International Congress on –, in Hamburg, 7. bis 12. September 1970, N 515
 L. Hormuth, Inhaber: W. E. Vetter, Heidelberg, 84
 HORST W. N 240
 HORVÁTH E. 235
 HOSEMAN R. N 515
 H_2 Oxidation and O_2 Evolution in KOH, 255
 HTL Brugg-Windisch, N 161, 240
 HUBER A. 236
 HUBER J. F. K. M 336
 HUBER K. 234
 HUETTL S. C 422
 HUG R. 266
 HUG W. V 184
 HUGGINS C. B. N 515
 HUMBEL R. C 239
 Humboldt-Lamellarabscheider, 244
 Werk Humboldt der Klöckner-Humboldt-Deutz AG (KHD), Köln, 244
 HÜNIG S. N 161, 371, 423
 HUNZIKER W. C 200
 Huser H. J. C 306
 HÜTTER R. C 119
 H-Verschiebungen, Aromatische sigmatropische –, V 190
 H-Verschiebungen, Aromatische [1,7]-sigmatropische – in o-(Buta-1,3-dienyl)-phenolen, 108
 Hydratation von Nickeloxid, Über die –, V 194
 Hydrierung von 3-Cyanpyridin, Über die drucklose –, 155
 1,5-Hydridverschiebung, Säurekatalysierte – in Systemen mit flexibler Konformation, V 189
 Hydrocarbon Radiolysis, Aspects of –, B 123
 Hydrogen Exchange Studies and Proton Transfer in β Iron (III) Oxyhydroxide, 430, 465
 hydrologie; Colloque sur l'emploi des isotopes en –, in Wien, 9. bis 13. März 1970, N 201
 Hydrolyse des Ga^{3+} -Ions, Die –; potentiometrische Untersuchungen in 3-m NaClO_4 bei 60°C, V 187
 Hydrolysepolymeren des vierwertigen Zirkons, Zur Struktur von –, V 193
 Hydrous Ferric Oxide Containing Metallic Cations, Reactivity of –, 430, 455
 2-(2-Hydroxyphenyl)-4-carboxy-2-H-naphth. [1,2-d]triazolen; Über die Natur von Schwermetallkomplexen aus –, V 191
- I
- IAEO (Internationale Atomenergie-Organisation), Wien, C 371; N 76, 162, 201
 – Kolloquien, in Wien, 28. Juli bis 1. August 1969, N 76, 162; in Wien, 24. bis 28. März 1969, N 76; in Athen, 28. April bis 2. Mai 1969, N 76; in Saclay, 13. bis 17. Oktober 1969, N 201; in Wien, 9. bis 13. März 1970, N 201
 IAM (Internationale Arbeitsgemeinschaft für Müllforschung), N 119
 i.b./c.c.-Tagung des International Business Contact Club, 18. und 19. März 1970, N 278, 335, 515
 IBL N. 237; N 200
 IBM-Steuerung des Warenein- und -ausganges, N 278
 ICI (Imperial Chemical Industries Limited), N 424
 Ilford Limited, N 424
 3. ILMAC, 1966, M 53
 4. ILMAC (Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie), in Basel, 9. bis 14. September 1968, 1, 11, 57, 64, 85, 94; M 53
 5. ILMAC, 13. bis 18. September 1971, N 53, 241

- IMBODEN M. M 53, 370
 IMHOF J.-P. C 514
 Imidazo [2.1-c]-as-triazins; Synthese und Eigenschaften eines neuen heterozyklischen Systems, des -, 303
 Immunbiologie; 1. Tagung der Deutschen Gesellschaft für -, in Freiburg im Breisgau, 16. bis 18. Oktober 1969, N 201
 Imperial Chemical Industries Limited (ICI), N 424
 Imperial College, London, C 422
 Index Chemicus, N 424
 Index Chemicus Registry System, N 424
 Indole Alkaloids, XXI: Transformations of Voacristine in Boiling Glacial Acetic Acid, 400
 Indrofa, Fachmesse in Düsseldorf, 1972, N 201
 Industrial Applications, Fatty Acids and their -, B 79
 Industrial Aspects of the Nuclear Fuel Cycle in Europe, N 515
 Industrial Chemical Analysis; Encyclopedia of -, Vol. 6, B 80; Vol. 7, B 340
 Industrial Chemical Development Processes, Statistical Solutions to some Problems in -, V 48
 Industrial Chemistry; 38th International Congress of -, in Istanbul, 8. bis 12. September 1969, N 201
 Industrial Hygiene Association, American -, C 514
 Industrial Waste Water; International Congress on -, in Stockholm, 2. bis 6. September 1970, N 515
 Industrie Chimique Belge - Belgische Chemische Industrie, N 52
 Industries Chimiques de Belgique, Fédération des -, N 201
 Industrie und Handel, Mitteilungen aus -, 84, 124, 168, 207, 243, 284, 312, 343, 380, 428, 523
 Industrie, Maschinen und Apparate in der chemischen -, B 205
 Industrie, Praxis der Korrosionsaufklärung in der -, V 232
 Industrie, Schweizerische chemische -, 54, 78, 120, 163, 202, 241, 278, 307, 338, 373, 425, 517
 Industrie, Schweizerische Gesellschaft für chemische -, 55, 79, 121, 164, 203, 243, 280, 309, 339, 374, 426, 518; C 277; M 53
 Industrie-Ausrüstung; 1. Internationale Ausstellung für -, in Brüssel, 23. bis 31. Mai 1970, N 424
 Industrielle Keramik, Band 2: Massen, Glasuren, Farbkörper, Herstellungsverfahren, B 205
 Industry; Society of Chemical -, London, N 76
 INEL 69 (Internationale Fachmesse für industrielle Elektronik), in Basel, 4. bis 8. März, N 76
 Informationen, 51, 75, 119, 161, 200, 239, 277, 306, 335, 371, 423, 514
 Informationsdienste für Chemie, N 424
 Infra-red Spectra; Study of the - between 4000-400 cm^{-1} of Methylthio Ethanol, Methylthio Propanols and their Corresponding Acetates, 31
 Ingenieure, Verein Deutscher -, C 423; N 76, 239, 307, 335, 336
 Inorganic Chemistry, Physical Methods in Advanced -, B 282
 Inorganic Chemistry; Progress in -, Vol. 9, B 81; Vol. 10; B 206
 Inorganic Reactions, Preparative -, Vol. 4, B 283
 Inorganic Chemistry; Technique of -, Vol. VII, B 165
 Inorganic Macromolecules Reviews, N 307
 Inrescor AG für industrielle Forschung und Strahlennutzung, Schwerzenbach-Zürich, M 53; N 76, 516
 Institut für Atomphysik, Klausenburg (Rumänien), M 337
 Institut Ruder Bošković, Zagreb, M 338
 Institut pour l'encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture, 402
 Institut für Gießereitechnik, Düsseldorf, N 424
 Institut für Silikon- und Fluorcarbon-Chemie, Radebeul-Dresden, M 338
 Institut Jožef Stefan, Ljubljana, M 338
 Institute of Chemical Technology, Sofia, M 337
 Institute of Electrical and Electronics Engineers, Canadian Region of the -, N 52
 Institute of Geological Sciences, London, 485
 Institute of Physics and the Physical Society, N 240
 Institute of Scientific Information, Philadelphia, N 424
 Institution of Chemical Engineers, London, V 50
 Institution of Mechanical Engineers, N 277
 Institution of the Rubber Industry, N 240
 Integration von Elektronenspinresonanzspektren, Zur -, V 274
 Interactions, Solute-Solvent -, B 521
 Intercongress Reisedienst, Wien, N 240, 515
 Interdropa (3. Internationale Fachmesse für Drogerie- und Parfümerieartikel), in Spreitenbach, 14. bis 18. September 1969, N 201
 Interfach AG, Zug, N 201
 Internationales Arbeitsamt, N 278
 Internationales Einheitensystem (SI), N 77
 International School on Mass Spectrometry, in Ljubljana, 19. bis 29. August 1969, N 277
 International Series of Monographs in Analytical Chemistry, Vol. 30, B 165; Vol. 33, B 311
 International Summer Institute, N 76
 Interpack, 5. Internationale Messe für Verpackungsmaschinen, Verpackungsmittel und Süßwarenmaschinen, in Düsseldorf, 10. bis 16. Mai 1969, N 51
 Introduction to Biochemistry, A Brief -, B 165
 Introduction to Chemical Nomenclature, An -, B 82
 Introduction à la cinétique hétérogène, B 427
 Introduction to Crystallography, B 519
 Introduction to Gas-Liquid Chromatography, A Programmed -, B 519
 Introduction to Magnetochemistry, B 282
 Introduction to Mass Spectrometry, B 342
 Introduction to the Thermodynamics of Charged and Polarized Layers, B 283
 Inverse Polarographie und Voltametrie, B 521
 Investigation, General Aspects and Methods of -, B 80
 ions argent, Effet de l'argent colloïdal sur la diffusion des - dans le chlorure d'argent, 409
 Ions minéraux condensés, B 311
 Ions, Radical -, B 122
 Ionenaustausch in der chemischen Industrie; Internationale Konferenz, in London, 15. bis 18. Juli 1969, N 76
 Ionengewichten, Bestimmung von - mit kleinen Substanzmengen (Salzebullioskopie), V 188
 Ionenkristallen, Zur Messung von Diffusionskoeffizienten heterovalenter Zusätze in -, 430, 485
 Ionenladung, Das Potential in der Umgebung einer - in wässrigen Elektrolytlösungen, 146; V 188
 Ion-Molecule Reactions, Mass Spectrometry and -, B 342
 Ionic Crystals, Lattice Defects and Non-stoichiometry, B 339
 Iron, Kinetics of Charge and Discharge of the Film on Superpassive -, 430, 450
 Iron, Localized Diffusion Processes in the Growth of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Whiskers and Platelets on -, 430, 472
 β -Iron (III) Oxyhydroxide, Hydrogen Exchange Studies and Proton Transfer in -, 430, 465
 IRPA (International Radiation Protection Association), N 119, 240
 IR-Spektren in der DMS-Kartei, Veröffentlichung von -, N 307
 ISI (Institute of Scientific Information), Philadelphia, N 424
 ISLIKER H. 235
 isocarbostyryles, Synthèse d' - et de chloro-1 isoquinoléines, V 184
 Isomerisierung, Beziehung zwischen Struktur und optischen Eigenschaften der Zuckerosazone während der - in Lösung, 133

Isotope Effects; International Symposium on -, in York (England), 8. bis 10. Juli 1969, N 239

isotopes en hydrologie; Colloque sur l'emploi des -, in Wien, 9. bis 13. März 1970, N 201

Isotopic Exchange Reactions, Studies on -, V 118

Istituto de' Angeli, Milano, M 337

Istituto Superiore di Sanità, Roma, N 162

Itô S. N 201

IUPAC (Internationale Union für Reine und Angewandte Chemie), N 76, 119, 162, 201, 240, 335, 515

IWASAKI S. 236

J

JAAG O. C 306, 334; N 306

JACCARD J.-C. 235

JACOT-GUILLARMOD A. 235; N 423

JACOTTET M. C 161

Jahrbuch Chemischer Industrie, N 306

JANKOW R. 236

Japan, Chemical Society of -, N 201

JARCHOW H. C 423

JAVET M. 235

JEANNET E. C 239

JEGER O. 236

JENKINS G. H. N 424

JENNY W. 234

Johns Hopkins University, Baltimore (USA), Department of Chemistry, 490, 494

JOLY R. 234

JORDAN P. 236; N 515

JØRGENSEN C. K. N 161

JOSS U. 234

Journal of Applied Crystallography, N 52

Jugoslavenska Akademija Znanostii Umjetnosti, Zagreb, N 306

K

Kaliumionenaktivitäten, Antibiotika-Membranelektroden zur selektiven Erfassung von -, 72

Kälte; Anwendung der - in der Chemischen Industrie und Verfahrens-Technik, Kolloquium in Zürich, 16. Oktober 1969, N 335

Kältetechnik, Schweizerischer Verein für -, N 335

KAMAT V. S. 237

KAMER J. H. VAN DER, C 306

Kanadische Gesellschaft für klinische Chemie, C 370

KARE M. R. N 372

Karl-Franzens-Universität, Graz, Institut für Organische Chemie, N 371, 423

Karls-Universität, Prag, C 371

KARRER P. C 161

Paul-Karrer-Medaille, C 514

Katalyse, Die industrielle -, N 162

Katalysatoren Metall-Metalloxid, 430, 489
katalysierter Reaktionen, Zur Stereochemie durch Aspartat-Aminotransferase -, V 190
katalytischer und klassischer Reaktionen, Kombination -, V 273

katalytischen Reaktivität von Manganoxiden, Einige allgemeine Betrachtungen zum Problem der elektrochemischen und -, 430, 444

KATCHALSKY A. C 514

Kations; Die Struktur des dekanuklearen - im Cadmium-Thioglykol-Komplex $\text{Cd}_5(\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S})_5\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, V 192

KATRITZKY A. R. N 75

KELLER M. 237

Keller & Co. AG, Klingnau, N 162

KELLEY W. N. C 422

Kem-Tek II (Internationale Messe für Chemietechnik), in Kopenhagen, 1. bis 5. November 1971, N 240

Kent State University (USA), N 515

KEPPERT D. G. 444

Keramik, Die -, B 206

Keramik; Industrielle -, Band 2, B 205

Kernphysik, N 372

Kernresonanz, Magnetische - und chemische Struktur, B 164

Kernresonanzspektrographische Untersuchungen an Cyclohexadienonen, V 184

Kernspaltung; 2. Symposium über Physik und Chemie der -, in Wien, 28. Juli bis 1. August 1969, N 76, 162

KERRES B. N 372

KERST A. F. 330

Kesselsteinbildung, 524

Ketone; Zur Photochemie zyklischer α,β -ungesättigter -: Spezifische Reaktionen aus unterschiedlichen Triplett-Anregungszuständen, V 182

β -Ketosulfiden, Zur Photochemie von gesättigten -, V 180

KEULEMANS A. I. M. M 337

KILLIAS, N 423

Kinetics in Analytical Chemistry; Chemical Analysis, Vol. 24, B 56

Kinetics of Charge and Discharge of the Film on Superpassive Iron, 430, 450

Kinetics, Electrode Reaction - at High Electrolyte Concentrations, 255

Kinetics, Thermochemical -, B 280

Kinetik der Dissoziation des μ -Disauerstoff- μ -hydroxo-bis (triäthylentetramin)-dikobalt (II)-Ions, 177

Kinetik und photographische Wirkung der Ag_2S -Bildung bei der chemischen Reifung, V 112

Kinetische Untersuchungen an der Reaktion von Cystin mit dem Sulfidion in alkalischer Lösung, 142

KIRBY J. R. V 275

KISELEV A. V. M 336

KLEIN, V 44

KLEINSCHMIDT A. N 423

Klöckner-Humboldt-Deutz AG (KHD), Köln, 244

Knorr-Nährmittel AG, Thayngen, C 423

KNUS M. A. C 161

KOEBER H. K. N 336

KOECHLIN C. C 277

KOECHLIN S. N 278

KOESTLER A. N 424

KOHLSCHÜTTER V. 429

KOH; H_2 Oxidation and O_2 Evolution in -, 255

KOKES R. J. 494

Kolloid-Gesellschaft; 24. Hauptversammlung der -, in Heidelberg, 8. bis 10. Oktober 1969, N 239

Kolloquium; Photographisches - der ETH, Zürich, N 51, 76, 161, 200, 239, 371, 423; V 42, 44, 112, 114

Kolloquium, Technisch-Chemisches - der ETH, Zürich, N 200, 423; V 275

Kombination katalytischer und klassischer Reaktionen, V 273

Kommission für Lufthygiene, Eidgenössische -, M 53

Komplexe der Anionen der Triäthylentetraminhexa-essigsäure mit Calcium (II), Kupfer (II) und Zink (II); Die -, V 191

Komplexe mit selenhaltigen Liganden, Neuere Entwicklungen der Chemie und Spektroskopie der -, V 160

Komplexbildung im System $\text{Mg}^{2+} - \text{F}^- - \text{H}_2\text{O}$, Potentiometrische Untersuchung der -, 229

Komplexbildung im System $\text{Mg}^{2+} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$, V 186

Komplexbildungsreaktion, Zweischrittmechanismus bei der - von Cu^{2+} und 5,5,7,12,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan, V 193

Konformation, Säurekatalysierte 1,5-Hydridverschiebung in Systemen mit flexibler -, V 189

Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen, C 50

Koninklijke Nederlandse Jaarbeurs, Utrecht, N 201, 372

Koninklijke Shell-Laboratorium, Amsterdam, M 337

KOOIJMAN, V 273

Koordinationen von Hauptgruppenelementen, Höhere -, 351

Koordinationschemie, Einführung in die -, B 164

Koordinationsverbindungen, Anlagerung einzähniger Liganden an binukleare -, 418

Koordinationsverbindungen, Reaktivität von -, XIX, 177; XX, 269

Kopolymerisation von Vinylacetat mit 2-Äthyl-hexyl-acrylat bei hohen Umsätzen, Die Ermittlung der Reaktionsparameter bei der -, 393

- Korrosion, Beiträge zum Mechanismus der atmosphärischen –, V 232
- Korrosion, Europäische Föderation –, N 119, 201, 372
- Korrosion und Schutz gegen Korrosion, Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, in Basel, 1. Februar 1970, 218; M 52; V 231, 232
- Korrosion, Verhinderung der – durch kunststoffhaltige Beschichtung, N 372
- Korrosionsaufklärung in der Industrie, Praxis der –, V 232
- Korrosionsforschung, Methoden und Grundlagen der –, V 231
- Korrosionsinhibitoren; 3. Europäisches Symposium über die –, in Ferrara, 14. bis 17. September 1970, N 201
- Korrosionsprozesse und Korrosionsschutz; 4. Internationaler Kongreß über Metallkorrosion, in Amsterdam, 7. bis 14. September 1969, N 119, 201
- Korrosionsschutz, Meßtechnik im –, N 372
- korrosive Gefügezerfall, Der – in Theorie und Praxis, 218; V 232
- Kosmetika 69 und 72, in Düsseldorf, N 201
- KÖSTER R. N 51, 75
- KRAFCZYK F. M 337
- KRÄHENBÜHL J.P. 235
- Krauß-Maffei AG, München, 312
- KREBSER A. C 370; M 53
- KRIEMLER H.-P. 236
- Kristalle; 3. Internationale Konferenz über flüssige –, in Berlin-West, 24. bis 28. August 1970, N 515
- Kristallographie, Einführung in die Mineralogie (– und Petrologie), B 206
- Kristallstruktur und Topotaxie von Zinkhydroxidnitrat II, $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, V 195
- KRÖNIGER A. 229
- KRUPP H. C 50
- KÜENZI H. 234
- KUHN J. V 184
- KÜNDIG W. C 514
- KUNSTMANN R. 229
- Kunststoffe; 3. Internationale Ausstellung für –, in Brüssel, 22. bis 28. März 1969, N 76
- Kunststoffindustrie, Arbeitsgemeinschaft der Schweizerischen –, N 240
- Kunststoffkurse an der HTL Brugg-Windisch, N 240
- KUNZ W. N 424
- Max-Kunz-Preis des Vereins Schweizerischer Chemiker-Coloristen, C 200
- Kupfer(II) und Zink(II); Die Komplexe der Anionen der Triäthylentetraminhexaessigsäure mit Calcium(II), –, V 191
- Kupferkomplexe von Bisamiden, V: Anlagerung einzähniger Liganden an binukleare Koordinationsverbindungen, 418
- Kurze Mitteilungen, 31, 72, 105, 142, 177, 225, 250, 298, 331, 368, 389, 511; M 53
- KURZEN, 388
- KUTA J. N 424
- KWA T.L. M 337
- ### L
- LABEX (Internationale Ausstellung für Instrumente, Geräte, Apparaturen und Material für wissenschaftliche Laboratorien), in London, 25. bis 29. März 1969, N 119
- LABHART H. 236
- Laboratoire de Physico-Chimie Minérale, Heverlee-Louvain (Belgium), 480
- Laboratoire Suisse de Recherches Horlogères, Neuchâtel, 259
- Laboratoriumsausstellung; Internationale –, in Paris, 8. bis 13. Dezember 1969, N 162
- Lack- und Farbenchemiker, Schweizerische Vereinigung der –, N 371
- LADON W. M 337
- LADON A.W. M 337
- Lamellarabscheider, Humboldt –, 244
- LAMOLA A.A. N 240
- Dr. A. Landolt AG, Zofingen, N 162
- lanthane et lutécium; Etude par RMN des éthylenediaminetétraacétates de scandium, yttrium, –, 271
- Lanthanides and Actinides, Halides of the –, B 83
- LASCARAY, V 273
- Laser, Laser- und Strahlentechnik in Bau-technik, Medizin, Meßtechnik, Chemie, Holographie, Optik und Nachrichtentechnik, N 336
- Lattice Defects and Nonstoichiometry; Ionic Crystals, –, B 339
- Lauroenal, Zur Photochemie des β,γ -ungesättigten Aldehyds – und ähnlicher Carbonylverbindungen, V 181
- LAVES F. C 118, 161, 514
- Lawrence Radiation Laboratory, Inorganic Materials Research Division, Berkely, 263
- Layers, Introduction to the Thermodynamics of Charged and Polarized –, B 283
- Lead, The Organic Compounds of –, B 376
- Lebensmittel, Tierische –, B 522
- Lebensmittel; Die Zusammensetzung der – (Nährwert-Tabellen), III. Lieferung, B 521
- Lebensmittelchemie; Handbuch der –, Band II, Teil 1 und 2: Tierische Lebensmittel, B 522; Band VII: Alkoholische Genußmittel, B 520
- Lebensmittelindustrie, Die Grundlagen der Verfahrenstechnik in der –, B 521
- Lebensmittel-Wissenschaft + Technologie, N 120
- Leclanché S.A., Yverdon, 258
- LECLERCQ-AUBRETON Y. C 371
- LEES J. N 52
- Lehigh University, Bethlehem (USA), 263
- LEHMKE H. N 371
- Lehrbuch der physikalischen Chemie, B 123
- Lehrbuch der Pharmakognosie auf phytochemischer Grundlage, B 379
- LE MAGNEN J. M 372
- LENGYEL B. N 336
- LENOIR, 388
- LENOIR J. 235
- Leopoldina, Deutsche Akademie der Naturforscher –, C 514
- LERCH P. N 515
- LEUENBERGER F. 236
- LEUPHOLD U. 235
- LEUTHARDT F. C 238
- LEUTWYLER H. C 200
- Lewis-Säuren, Stabile organische –, V 116
- LIEBMANN H. N 120, 424
- Liganden, Anlagerung einzähniger – an binukleare Koordinationsverbindungen, 418
- Liganden, Mechanismus der Autoxidation von Komplexen mit einzähnigen –, 416
- Liganden, Neuere Entwicklungen der Chemie und Spektroskopie der Komplexe mit selenhaltigen –, V 160
- Lignin, Constitution and Biosynthesis of –, B 311
- LINDENMANN J. C 371
- LINDENMANN W. 237
- Lindt & Sprüngli AG, Kilchberg, C 423
- LINTERMANS J. 235
- Liquids and Liquid Mixtures, B 378
- Lithiumhexafluorometallate, $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$; Fluoritrinitile und weitere –, 430, 503
- LITTLE J.N. M 337
- Living Polymers; Carbanions, – and Electron Transfer Processes, B 283
- Localized Diffusion Processes in the Growth of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Whiskers and Platelets on Iron, 430, 472
- LOEFFEL, 388
- LOEWENGUTH J.C. M 337
- LÖLIGER P. 236
- Lomonosow University of Moscow, M 336
- Lonza AG, Visp, 398, 430; C 276, 422; N 76, 162
- Lonza AG, Fribourg, Forschungslaboratorium, 391, 392, 395, 397
- LORINI V. 237
- Lösungsmittels, Der Einfluß der Donorzahl des – auf chemische und elektrochemische Vorgänge, 285
- Lösungsmittel; II. Internationale Konferenz über nicht-wässrige –, in Manchester (England), 28. bis 30. Juli 1970, N 515
- Lösungsmittel, Wasserähnliche –, B 282
- Lösungsmittel-Effekte in der organischen Chemie, B 340; Erratum, 524
- LUDI A. 430; C 118
- Luft; Reinhaltung der –, Kongreß in Düsseldorf, 13. bis 17. Oktober 1969, N 335
- Lufthygiene, Eidgenössische Kommission für –, M 53

Luftverschmutzung und Wasserkonservierung; Internationale Konferenz über – in der Kupfer- und Aluminiumindustrie, in Basel, 21. bis 23. Oktober 1969, N 371

LUISONI N. 235

LUKOSZ W. C 514

LURIA S.E. C 422

LÜSCHER E.F. C 334

lutécium; Etude par RMN des éthylènediaminetétraacétates de scandium, yttrium, lanthane et –, 271

lutétium-178, Sur la désintégration du –, 154; V 194

LUTZ H.J. 303

Luwa AG, Zürich, 10

LYONS J.W. 330

Lyphogel, ein Polyacrylamid-Hydrogel, 428

M

MAAS K. M 336

MAC 69, 19. bis 21. Mai, N 162

MACDONALD F.R. M 336

MACKAY A.L. 430

Macromolecular Chemistry, Advances in –, Vol. 1, B 80

Macromolecular Chemistry; Physical Methods in –, Vol. 1, B 522

Macromolecular Chemistry; Reviews in –, Vol. 3, B 340

Macromolecules, Structure and Stability of Biological –, B 375

Dr. Walter Mäder AG, Killwangen, N 162

Magnetic Resonance, Organic –, N 202

Magnetic Resonance Spectroscopy, Nuclear –, B 377

Magnetische Kernresonanz und chemische Struktur, B 164

Magnetochemistry, Introduction to –, B 282

MALATESTA M. N 423

Maleinsäure, Die Decarboxylierung von Di-deutero- – in Gegenwart von Pyridin und Chinolin, 389

Maleinsäuremonomethylester, Die Decarboxylierung von Monodeutero- – in Gegenwart von Pyridin und Chinolin, 391

Malonsäuredinitril, Zur Herstellung von –, 397

MAMEDOV K. 437

Manganoxiden, Einige allgemeine Betrachtungen zum Problem der elektrochemischen und katalytischen Reaktivität von –, 430, 444

Mangan(IV)oxiden, Über Struktur und Reaktivität von –, 264

Mangan(IV)oxiden, Neuere Ergebnisse über Struktur und Reaktivität von –, V 194

Manganese Dioxides, A Simplified Scheme for Polymorphism in the –, 430, 470

MANSER W. 269

MARFURT H.R. V 274

MARHAN J. V 185

MARINCEK B. N 423

Market of Paint and Varnish; The European –, 1970–1975, Internationales Symposium, in Brüssel, 22. und 23. Oktober 1969, N 277

MARKUS R.L. M 336

MARKWALDER H. C 200

MARMIER P.E. C 306

MARSEL J. N 277

MARTIN A.J.P. M 336

MARTIN B. C 514

MARTIN R.H. 402

MARTINELLI E. M 337

MARTIUS C. 237; C 118

MARXER A. 234, 235

Maschinen und Apparate in der chemischen Industrie, B 205

Maß und Gewicht, Eidgenössisches Amt für –, N 77

Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, C 422

– Departments of Biology and Chemistry, 269

Masseneinheit, Zur Frage der Benennung der – des Internationalen Einheitensystems, N 77

Mass Spectrometry, Introduction to –, B 342

Mass Spectrometry; International School on –, in Ljubljana, 19. bis 29. August 1969, N 277

Mass Spectrometry and Ion-Molecule Reactions, B 342

Mass Spectrometry in Science and Technology, B 122

Massenspektrometrie Organischer Verbindungen, B 377

Massenspektrometrische und quantenchemische Untersuchungen an Phosphor-(III)-halogeniden und Phosphor(V)-chalkogenid-halogeniden, V 195

Material and Energy Balance Computations, B 341

Materials and Testing Group of the Institute of Physics, N 240

Materialprüfungen der Technik, Schweizerischer Verband für die –, N 423

Materialwissenschaften; Kolloquium für –, Wintersemester 1969/70, N 423

Mathematische Modelle heterogen-katalytischer Prozesse; Diskussionstagung in Königsstein (Taunus), 23. und 24. Oktober 1969, N 201

mathematische Statistik, Einführung in die – für die Betriebspraxis, B 341

MATHIEU J. N 424

MAY D.P. 391, 392

MAYER C.W. 236

MAYNIER, N 424

MCGLASHAN M.L. N 307

Measurement of Small Diffusion Coefficients in Solids, A Chemical Sectioning Method for the –, 260

Mechanical Engineers, Institution of –, N 277

mechanische Code; Der –: über ein allgemeines Prinzip biologisch-chemischer Wechselwirkungen. Sind Enzyme molekulare Muskeln? V 185

mechanischen Schwebstoff-Filterierung, Grundlagen der –, 11

Mechanisms of Molecular Migrations, Vol. 1 und 2, B 426

Mechanism, Organic Reaction –, B 56

Mechanismus der atmosphärischen Korrosion, Beiträge zum –, V 232

Mechanismus der Autoxidation von Komplexen mit einzähnigen Stickstoffliganden, 416

Mechanistic Aspects in Aromatic Sulfonation and Desulfonation, B 204

Medical University, Budapest, M 337

Medizin, Thema der Nobelpreisträger-Tagung in Lindau 1969, N 162

medizinischen Wissenschaften, Schweizerische Akademie der –, C 161

MEISTER LOTTI, 234

Membranelektroden, Antibiotika- – zur selektiven Erfassung von Kaliumionenaktivitäten, 72

Membrantransportes; Auf dem Wege zur Molekularbiologie des –: Saccharase und Zuckertransport im Dünndarm, V 112

MERRACH A. 235

E. Merck AG, Darmstadt, 243; M 337

– Chemische Forschung, M 337

Merz & Benteli AG, Bern, N 425

Merz & Benteli Nuklear AG, N 425

Meßmethoden; Physikalisch-chemische Trenn- und –, Band 14, B 520

Meßtechnik im Korrosionsschutz, N 372

meßtechnischen Kennzeichnung von Schwefestoffen, Über spezielle Probleme der –, 1

Messung von Diffusionskoeffizienten heterovalenter Zusätze in Ionenkristallen, Zur –, 430, 485

Mesucora 70 (4. Internationale Ausstellung für Messung, Analyse, Kontrolle, Regelung und Automatisierung), in Paris, 27. Mai bis 4. Juni, N 335

Metal Chelate Compounds, Spectroscopy and Structure of –, B 282

Metal Chemistry; Transition –, Vol. 4, B 81, Vol. 5, B 378

Metals, Halides of the Second and Third Row Transition –, B 83

Metallen und Metalloxiden, Die Adsorption von Wasser an –, V 305

Metal-Metalloxid, Katalysatoren –, 430, 489

Metal(III)-aquoionen, Die Substitutionslabilität der –, 148; V 192

Metallic Cations, Reactivity of Hydrated Ferric Oxide Containing –, 430, 455

Metallic Corrosion; IVth International Congress on –, in Amsterdam, 7. bis 14. September 1969, N 119

- métaux, Le choix des -, Tagung in Lausanne, 21. November 1969, N 423
- methanolischer Lösung; Methylat-, Acetylacetonat- und Brenzcatechinat-Komplexe des Ti(IV) in -, V 187
- Methode zur Stofftrennung; Gelchromatographie, eine - aufgrund von Molekulargewichtsunterschieden, 94
- Methoden und Grundlagen der Korrosionsforschung, V 231
- Methoden der multiplikativen Verteilung, 57
- Methoden, Spektroskopische - in der organischen Chemie, B 206
- Methoden der Stofftrennung, Moderne -, 1, 11, 57, 64, 85, 94
- Methods of Investigation, General Aspects and -, B 80
- Methods, Preparative - of Polymer Chemistry, B 206
- Methodik, Elektronenmikroskopische -, B 520
- Methylat-, Acetylacetonat- und Brenzcatechinat-Komplexe des Ti(IV) in methanolischer Lösung, V 187
- Methylenblauadsorption an Montmorillonit, Die -, 430, 476
- α -methylène butyrolactones, Préparation des - par réaction de RÉFORMATSKY, 413
- 2-Methylindazol, Untersuchungen zur Photochemie von -, 109; V 184
- Methylthio Ethanol, Methylthio Propanols and their Corresponding Acetates; Study of the Infra-red Spectra between 4000-400 cm^{-1} of -, 31
- Mettler AG, Greifensee, 266, 430
- Mettler-Thermoanalyser, 266
- METZ H. J. N 514
- METZ J. N 423
- DE MEURON-LANDOLT D. C 200
- MEYER E. C 200
- MEYER P. 234
- MEYER R. V 44
- MEYER R. E. 455
- $\text{Mg}^{2+} - \text{F}^- - \text{H}_2\text{O}$; Potentiometrische Untersuchung der Komplexbildung im System -, 229
- $\text{Mg}^{2+} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$; Komplexbildung im System -, V 186
- MIBE K. M 336
- MICHEL M. 235
- MICHEEL F. 133
- MIESCHER F. C 200
- Friedrich-Miescher-Institut, C 200
- MISLIN R. 236
- Migrations; Mechanisms of Molecular -, Vol. 1 und 2, B 426
- Mikroanalytiker, Gesellschaft Schweizerischer -, V 46, 274
- Mikrochemie; VI. Internationales Symposium für -, in Graz, 7. bis 11. September 1970, N 240, 515
- Mikrostrukturelle Untersuchungen an explosiv synthetisiertem Diamant, 250
- Milchproduzenten, Zentralverband schweizerischer -, C 306
- Mineralogical Society of America, C 118, 334
- Mineralogie, Einführung in die - (Kristallographie und Petrologie), B 206
- Mineralöle und verwandte Produkte, B 522
- minéraux, Ions - condensés, B 311
- Mitteilungen aus Industrie und Handel, 84, 124, 168, 207, 243, 284, 312, 343, 380, 428, 523
- Mitteilungen, Kurze -, 31, 72, 105, 142, 177, 225, 250, 298, 331, 368, 389, 511; M 53
- Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, M 52, 77, 202, 241, 307, 336, 373, 425, 516
- Mixtures, Liquid and Liquid -, B 378
- Modern Heterocyclic Chemistry, Principles of -, B 310
- Moderne Methoden der Stofftrennung, 1, 11, 57, 64, 85, 94
- MOISAR E. N 51
- Molecular Biology, Structural Chemistry and -, B 80
- Molecular Crystals, Excitons in -, B 377
- Molecular Migrations; Mechanisms of -, Vol. 1 und 2, B 426
- Molecular Photochemistry, N 240
- Molecular Rearrangements, B 426
- Molecules, Transfer and Storage of Energy by -, B 377
- Molekeln; Programmierte -, Thema der 11. Paul-Karrer-Vorlesung an der Universität Zürich, C 514
- molekulare Muskeln, Sind Enzyme -? V 185
- Molekularbiologie, Biochemie und Biophysik; Band 1: Imagination in Science, B 81; Band 2, B 311
- Molekularbiologie; Einführungen in die -, Band 1, B 520
- Molekularbiologie des Membrantransportes; Auf dem Wege zur -: Saccharase und Zuckertransport im Dünndarm, V 112
- Molekulargewichtsunterschieden; Gelchromatographie, eine Methode zur Stofftrennung aufgrund von -, 94
- J. J. Monaghan, Inc., Denver (Colorado), N 336
- MONNIER D. 235
- MONNIER R. 235
- Monodeutero-Maleinsäuremonomethylester, Die Decarboxylierung von - in Gegenwart von Pyridin und Chinolin, 391
- Monographs in Macromolecular Chemistry, B 123
- Monographs in Statistical Physics, Vol. 10, B 283
- Monsanto Company, Organic Chemicals Division, Rubber Chemicals Research Laboratory, Nitro (West Virginia), 33
- Akron (Ohio), 333
- Monsanto Research S.A., Zürich, 323, 330
- Montmorillonit, Die Methylenblauadsorption an -, 430, 476
- MOONEY E. F. N 202
- MOOSER E. C 50
- MORY, 388
- Mosse-Annoncen AG, N 425
- MRC, Laboratory of Molecular Biology, Cambridge (England), N 423
- MUGGLI R. C 200
- MÜHLEBACH J. J. 236
- MÜHLEMANN H. C 334
- MÜLLER R. 237
- MÜLLER U. 234
- Müllforschung, Internationale Arbeitsgemeinschaft für - (IAM), N 119
- multiplikativen Verteilung, Methoden der -, 57
- Münchener Messe- und Ausstellungsgesellschaft mbH, N 201
- Munksgaard, Kopenhagen, N 52
- MÜNZEL, N 516
- MURPHY G. C 50
- Musashino Chemical Laboratory Company Ltd., Isohara (Japan), N 162
- Musashino-Geigy Company Ltd., Japan, N 163
- Muskeln, Sind Enzyme molekulare -? V 185
- Musterkarten, Neue Farbstoffe und -, 84, 168, 207, 284, 312, 344, 380, 428, 524
- Mustermesse, Schweizer -, M 53; N 52, 76, 119, 277, 335, 371, 515
- Mutagenitätsprüfung, Zentrallaboratorium für -, N 516
- MUTTER K. 236
- MUTTER M. M 337
- N
- NaClO_4 ; Die Hydrolyse des Ga^{3+} -Ions, potentiometrische Untersuchungen in 3-m - bei 60°C, V 187
- Nährwert-Tabellen; Die Zusammensetzung der Lebensmittel (-), III. Lieferung, B 521
- NAJMAN D. 237
- Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Schweizerischer -, 35, 71, 73, 85, 109, 111, 179, 181, 230, 231, 266, 273, 369, 408, 413, 416, 422; C 277; N 278; V 187
- Nato Science Committee, N 277
- Natrium; Über die Umsetzung von 1,1,2,2-Tetrakis-brommethyl-cyclopropan und 1,1,2,2-Tetrakis-brommethylcyclobutan mit Zink bzw. -, 225; Erratum 284
- NATSIK C. 237
- Natural Products; VIth International Symposium on the Chemistry of -, in Mexico City, 21. bis 25. April 1969, N 119
- Natural Products; Symposium on the Chemistry of -, in Riga (UDSSR), Ende Juni 1970, N 240
- Naturstoffe, Fortschritte der Chemie organischer -, B 309
- Nestlé Alimentaria S.A., Vevey, C 239; N 278, 516

- Neuchâtel University, Department of Chemistry, 33, 333
 NEUKOM H. 237
 NEUMANN F. N 424
 New Chemical Processes, The Planning of -, 209
 nicht-wässrige Lösungsmittel; II. Internationale Konferenz über -, in Manchester (England), 28. bis 30. Juli 1970, N 515
 Nickeloxid, Über die Hydratation von -, V 194
 Niederländische Messe in Utrecht, Königliche -, N 201, 372
 NIKOLOW R. N. M 337
 niobium, Etude de composés d'addition des chlorures de - et de tantale par RMN, V 188
 o-Nitrophenylsulfenyl (NPS)-Restes, Abspaltung des - *in situ* während der Synthese mit Thiophenylestern, 150
 NITSCHMANN H. 234
 NMR-Spektroskopie; Internationales Symposium über -, in Birmingham, 15. bis 19. Juli 1969, N 51
 N,N'-Dialkyl-enhydrazine, Über -, 36
 Nobelpreis für Chemie 1969, C 422
 - für Medizin 1969, C 422
 - für Physik 1969, C 422
 Nobelpreisträger in Lindau; 19. Tagung der -, 30. Juni bis 4. Juli 1969, N 162
 Nomenclature, An Introduction to Chemical -, B 82
 Non-Aqueous Solutions, Coordination Chemistry in -, B 310
 Nonbenzoid Aromatic Compounds; International Symposium on the Chemistry of -, in Sendai (Japan), 24. bis 28. August 1970, N 201
 Nonlinear Differential Equations of Chemically Reacting Systems, B 206
 Nonstoichiometry; Ionic Crystals, Lattice Defects and -, B 339
 Normung von Testgemischen, Internationale -, V 50
 Norwegische Akademie der Wissenschaften, Oslo, N 76
 Nouveaux dérivés alkylés et acétylés de carbonyles d'osmium, 144; V 188
 Novopan AG, Klingnau, N 162
 NOWACKI W. C 334
 NOWEA, Düsseldorf Messegesellschaft, N 51, 335
 nucléaire; Chimie - appliquée, B 166
 Nuclear Fuel Cycle in Europe, Industrial Aspects of the -, N 515
 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, B 377
 Nuclear Methods in Agriculture, European Society of -, N 516
 Nuclear Quadropole Coupling Constants, B 342
 Nucleinsäuren, B 520
 Nucleophilic Substitution, Aromatic -, B 378
 NUCLEX 69 (2. Internationale Fachmesse und Fachtagungen für die kerntechnische Industrie), in Basel, 6. bis 11. Oktober, N 119, 335
 nukleare Grundausbildung, Kurs für -, N 372
 Nuklearmedizin, Gesellschaft für -, C 370; N 240
 NUNNIKHOFEN R. M 337
 NUSSBAUM JEANNINE, 235
 NYU Medical Center (USA), Department of Biochemistry, N 423
- O**
- Oak Ridge National Laboratory, Chemistry Division, Oak Ridge (USA), 450
 oberflächenaktive Stoffe; VI. Internationaler Kongreß für -, 1972, V 273
 OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Economiques), N 516
 O₂ Evolution; H₂ Oxidation and - in KOH, 255
 OKAMOTO G. 430
 OKAMURA S. N 516
 optischen Eigenschaften der Zuckerosazone, Beziehung zwischen Struktur und - während der Isomerisierung in Lösung, 133
 Orell-Füßli-Annoncen AG, N 425
 Organic Chemistry; Advances in Physical -, Vol. 7, B 340
 Organic Chemistry; Progress in Physical -, Vol. 6, B 82
 Organic Chemistry; Reaction Mechanisms in -, Monograph 8, B 378
 Organic Compounds by Chemical Methods, Characterization of -, B 341
 Organic Compounds of Lead, The -, B 376
 Organic Functional Group Analysis, B 164
 organic liquids, Complex dielectric constant of binary mixtures of polar and unpolar - at 24 GHz, 105
 Organic Magnetic Resonance, N 202
 Organic Reaction Mechanisms, B 56
 Organic Reactions, Vol. 16, B 280; Vol. 17, B 378
 Organic Semiconducting Polymers, B 123
 Organic Synthesis; Techniques and Applications in -, Reduction, B 82; Oxidation, Vol. 1, B 519
 Organische Chemie in Einzeldarstellungen, Band II: Chemielumineszenz organischer Verbindungen, B 205
 organischen Chemie, Lösungsmittel-Effekte in der -, B 340; Erratum, 524
 organischen Chemie, Spektroskopische Methoden in der -, B 206
 Organische Elektrochemie; Tagung der Fachgruppe Angewandte Elektrochemie, in Bonn, 6. und 7. Oktober 1969, N 119
 organische Lewis-Säuren, Stabile -, V 116
 organischer Naturstoffe, Fortschritte der Chemie -, B 309
 organischer Verbindungen, Chemielumineszenz -, B 205
 Organischer Verbindungen, Massenspektrometrie -, B 377
 Organoaluminium and Organozinc Compounds, Analysis of -, B 309
 Organoblei- und Organozink-Tagung; 2. Internationale -, in Utrecht, 8. und 9. Mai 1969, N 162
 Organoborane in der präparativen Chemie, V 196
 Organometallic Compound, Polymerization of α -Amino Acid N-Carboxy-anhydride by -, V 512
 Organometallic Compounds; Characterization of -, Part I, B 379
 Organometallic Compounds, Handbook of -, B 376
 Organometallic Compounds, Reaction Mechanisms of -, B 519
 Organophosphorus Detergents, 323
 Organophosphorus Symposium; International -, in Paris, Mai 1969, 323
 Organozinc Compounds, Analysis of Organoaluminium and -, B 309
 Organozinc Coordination Chemistry, B 165
 Organozinn-Chemie, Anwendungs- und Forschungsaspekte der -, 313
 3. Organozinn-Tagung, in Frankfurt am Main, 14. November 1968, 313
 ORTHS, N 424
 Osazone, Beziehung zwischen Struktur und optischen Eigenschaften der Zucker- - während der Isomerisierung in Lösung, 133
 Oschatz GmbH, Essen, 84
 OSMAN M.-A. 237
 osmium, Nouveaux dérivés alkylés et acétylés de carbonyles d' -, 144; V 188
 Österreichisches Chemiefaserinstitut, Wien, N 76
 Österreichischer Chemiker, Verein -, N 240
 Österreichische Gesellschaft für Mikrochemie und Analytische Chemie im Verein Österreichischer Chemiker, N 240
 Österreichischer Verband für Elektrotechnik, N 335, 372
 OSWALD H. R. 236
 O.T.A.N. 416
 OTH J. F. M. C 334
 OTTINGER C. N 514
 OTTOSON D. N 372
 OURISSON, N 424
 Oxidation; Techniques and Applications in Organic Synthesis, B 519
 Oxidation State, The Connections Between Electron Configuration and the Variations of the -, 292
 Oxo-3,5-disulphobrenzcathechinatovanadium (V), Redoxverhalten von -, 269
 oxydation, Les raisons électroniques pour la variation de l'état d' -, 292

- Oxydative Cyanhydrin-Cyanketon-Umlagerung, ein Zugangsweg zu neuen 18-Homosteroiden, V 186
- Oxygen, The Electrochemistry of -, B 164
- P**
- PAGANI P. 237
- Palladium (II), Réactions de substitution sur quelques complexes de -, V 194
- PALLMANN H. C 306
- Hans-Pallmann-Bronzebüste, C 306
- PALM E. M 337
- Papierfabrik Cham AG, Cham, N 162
- PAPP O. M 337
- Paramagnetic Resonance; Electron -: Techniques and Applications, B 166
- Parameters, Methods for the Estimation of Thermochemical Data and Rate -, B 280
- Partialsynthese von 5 β ,19-Ep-oxyäthanoimino-Steroiden, Die -, 403
- PAUPLIS W. J. M 337
- PAUSCHMANN H. M 338
- PEEBLES L. H. jr. V 275
- PEGLOW, V 50
- Pentazadienen, Über den Zerfall von - in protischen Medien, 511
- Peptide Synthesis, Solid Phase -, B 519
- Peptidsynthese; Eine neue -: Abspaltung des o-Nitrophenylsulfenyl (NPS)-Restes *in situ* während der Synthese mit Thio-phenylestern, 150
- PEREGO R. M 337
- Perkin-Elmer, 391, 392; V 274
- CHN-Analyser von -, V 274
- PERLIA X. C 334
- PERLSTEIN P. 237
- PERRY S. G. M 336
- Peroxotitankomplexe, V 192
- PETHŐ A. M 337
- PETITPIERRE M. C 239
- Petrochem Engineering Company, Ltd., N 240
- Petrologie, Einführung in die Mineralogie (Kristallographie und -), B 206
- PFÄFFLI P. 234
- PFANDER H. 234
- PFISTER H. R. N 75, 161, 239
- PFISTER J. 236
- PFITZNER K. M 337
- Pflanzen, Zur enzymatischen Bildung von Acyl-Steringlycosid in -, 368
- Pflanzenschutz; VII. Internationaler Kongreß für Phytopharmazie und -, in Paris, 21. bis 25. September 1969, N 201
- Pflanzenschutzkongreß; 3. Internationaler -, in Mailand, 6. bis 8. Oktober 1969, N 76
- PFAUDLER, 524
- Pharmaceutical Society of Great Britain, N 119
- Pharmacology, International Union of -, N 201
- Pharmakognosie auf phytochemischer Grundlage, Lehrbuch der -, B 379
- Pharmakologen-Verein, Schweizerischer -, C 239
- Pharmakologie; Handbuch der experimentellen -, Band XIV, Part 3, B 205
- Pharmakologie-Kongreß; IV. Internationaler -, in Basel, 14. bis 18. Juli 1969, N 201
- Pharmazeutisches Forschungsinstitut, Budapest, M 337
- pharmazeutische Industrie; Internationales Symposium über Heilmittel-Gesetzgebung und -, in Rüslikon, 28. und 29. August 1969, N 306
- Pharmazeutischen Wissenschaften; 29. Internationaler Kongreß der -, in London, 7. bis 12. September 1969, N 119
- [2.2.2] (2,7) Phenanthrenophan-trien, 41
- Phenolen; Aromatische [1,7]-sigmatropische H-Verschiebungen in o-(Buta-1,3-dienyl)- -, 108
- 3-Phenyl-2-azanaphthochinon, V 186
- Philips AG, 380
- PHILLIPS D. N. 430
- Phosphor(III)-halogeniden und Phosphor(V)-chalkogenid-halogeniden, Massenspektrometrische und quantenchemische Untersuchungen an -, V 195
- Photochemie von gesättigten β -Ketosulfiden, Zur -, V 180
- Photochemie des β,γ -ungesättigten Aldehyds Laurolenal und ähnlicher Carbonylverbindungen, Zur -, V 181
- Photochemie zyklischer α,β -ungesättigter Ketone; Zur -: Spezifische Reaktionen aus unterschiedlichen Triplett-Anregungszuständen, V 182
- Photochemie, Untersuchungen zur - von 2-Methylindazol, 109; V 184
- photographie en couleur, La - et ses problèmes chimiques, 381
- Photographisches Kolloquium der ETH, Zürich, N 51, 76, 161, 200, 239, 371, 423; V 42, 44, 112, 114
- photographische Wirkung, Kinetik und - der Ag₂S-Bildung bei der chemischen Reifung, V 112
- Photolyse und Acidolyse von 2,3-Diazabicyclo [3,2,0] hepten-Derivaten, 37
- Photometrische Analyse anorganischer Roh- und Werkstoffe, B 83
- photometrischen Auswertung von Dünnschichtchromatogrammen, Einführung in die Probleme und Möglichkeiten der direkten -, V 46
- Photoreaktionen von 1-Alkyl-benzotriazolen mit Aromaten, 230
- Phthalimido-Nitrene, Generation of - and its Reactions, 405
- Phthaloylcarbazolen, Zyklisierung von Antrimiden zu -, V 185
- Physical Methods in Advanced Inorganic Chemistry, B 282
- Physical Methods in Macromolecular Chemistry, Vol. 1, B 522
- Physical Organic Chemistry; Advances in -, Vol. 7, B 340
- Physical Organic Chemistry; Progress in -, Vol. 6, B 82
- Physical Society Materials Science Club, N 240
- physikalischen Chemie, Lehrbuch der -, B 123
- Physikalisch-chemische Trenn- und Meßmethoden, Band 14, B 520
- Physikalische Gesellschaft in der Deutschen Demokratischen Republik, N 161
- Physiologie, Schweizerische Gesellschaft für -, C 239
- Physiologische Eigenschaften und Destillation von Tert.-Butyloxycarbonylazid, 298
- Phytopharmazie und Pflanzenschutz; VII. Internationaler Kongreß für -, in Paris, 21. bis 25. September 1969, N 201
- PILLER, 388
- Pion Ltd., London, N 52
- PIRINGER O. M 337
- Max-Planck-Gesellschaft, Fritz-Haber-Institut, Berlin, N 515
- Max-Planck-Institut für Biophysik, Frankfurt am Main, N 51
- Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf, N 424
- Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr, C 50; N 51, 75, 161; V 116, 196, 273
- Abteilung Strahlenchemie, V 116
- Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Abteilung Chemie, Heidelberg, 150, 154
- Max-Planck-Institut für Spektroskopie, Göttingen, N 75, 239
- Max-Planck-Medaille, C 239
- Planning of New Chemical Processes, The -, 209
- Plasmaphysik; Forschungszentrum für -, in Lausanne, N 278
- Plastics and Polymer Group of the Society of Chemical Industry and Plastics Institute, N 240
- PLATTNER E. C 119
- POLANSKY O. E. N 51
- Polarized Layers, Introduction to the Thermodynamics of Charged and -, B 283
- Polarographie und Voltametrie, Inverse -, B 521
- Polyanionen, Über die Bildungsweise von - in wäßriger Lösung, 430, 494
- Polyäthylenanlage im Port Autonome in Le Havre, Deutsch-französische -, N 52
- Polyhedral Boranes, B 283
- Polymer Chemistry, Preparative Methods of -, B 206
- Polymer Journal, N 516
- Polymer Science and Technology; Encyclopedia of -, Vol. 9, B 167

XXVIII

- Polymere; Internationales Symposium über anorganische –, in London, 9. bis 11. April 1969, N 307
- Polymérisation de l'acrylonitrile dans l'acide nitrique, 395
- Polymerization of α -Amino Acid N-Carboxy-Anhydride by Organometallic Compound, V 512
- Polymerization, Structure and Mechanism in Vinyl –, B 342
- Polymers, Cryogenic Properties of –, B 82
- Polymers; International Conference on the Yield, Deformation and Fracture of –, in Cambridge, 31. März bis 3. April 1970, N 240
- Polymers, Organic Semiconducting –, B 123
- Polymorphism in the Manganese Dioxides, A Simplified Scheme for –, 430, 470
- Polyuranates, Potassium –, 430, 438
- PONCET J. C 514
- POSEY F. A. 455
- potassium; Dosage spécifique par absorption atomique du –, du rubidium et du césium dans leurs mélanges, 34
- Potassium Polyuranates, 430, 438
- Potential, Das – in der Umgebung einer Ionenladung in wässrigen Elektrolytlösungen, 146; V 188
- Potentiometrische Untersuchung der Komplexbildung im System $Mg^{2+} - F^- - H_2O$, 229
- potentiometrische Untersuchungen in 3-m $NaClO_4$ bei 60°C; Die Hydrolyse des Ga^{3+} -Ions, –, V 187
- Practical Heterocyclic Chemistry, B 81
- Praktikum der angewandten Radioaktivität, B 283
- präparativen Chemie, Organoborane in der –, V 196
- Praxis der Korrosionsaufklärung in der Industrie, V 232
- Préfecture de la police, Paris, M 337
- Preis Biochemische Analytik der Firma Boehringer, Mannheim, N 372
- PRELOG V. 236; C 50, 277, 514; N 371
- Preparative Inorganic Reactions, Vol. 4, B 283
- Preparative Methods of Polymer Chemistry, B 206
- Préparation des α -méthylène butyrolactones par réaction de RÉFORMATSKY; synthèse de l'acide protolichéstérinique, 413
- PRIMAS H. 236
- Princeton University, C 514; N 161
- Department of Chemistry, N 161
- Physics and Mathematics Department, C 514
- Principles of Modern Heterocyclic Chemistry, B 310
- PRINZBACH H. 235; C 370
- Prix Roussel, N 424
- Pro Aqua 69, Internationale Fachmesse für Wasser, Luft und Müll, in Basel, 28. Mai bis 4. Juni, 208
- Internationale Fachtagung über Wasser und Luft in der Industrie, in Basel, 28. bis 31. Mai, N 119
- 4. Internationaler Kongreß für Abfallbeseitigung, in Basel, 2. bis 5. Juni, 208, 244; N 306
- 5. –, 8. bis 12. Juni 1971, 278
- Process-Control, 380
- Process Engineering, Strategy of –, B 165
- Process Industries, Ion Exchange in the –, N 76
- Programmed Introduction to Gas-Liquid Chromatography, A –, B 519
- Programmierkurse für digitale Rechenmaschinen an der HTL Brugg-Windisch, N 240
- Programmierte Instruktion und Lehrmaschinen, Internationales Symposium anlässlich der 10. Didacta, N 52
- Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 9, B 81; Vol. 10, B 206
- Progress in Physical Organic Chemistry, Vol. 6, B 82
- Properties of Polymers, Cryogenic –, B 82
- Protactinium-Konferenz; 3. Internationale –, auf Schloß Elmau/Mittenwald, 8. bis 12. April 1969, N 51
- protischen Medien, Über den Zerfall von Pentazadienen in –, 511
- protolichéstérinique, Synthèse de l'acide –, 413
- Proton, Über das – des Chemikers, 363
- Proton Transfer, Hydrogen Exchange Studies and Proton Transfer in β Iron (III) Oxyhydroxide, 430, 465
- Prozeßanlage der Fryma-Maschinen AG, Rheinfelden; Neuartige –, 84
- Prüfröhrchenverfahren, Bestimmung von Chlorwasserstoff (Salzsäuregas), nach dem –, 312
- Publicitas AG, N 425
- Pumpenbau Schaffhausen AG, 428
- Pure and Applied Chemistry; XXth International Congress on –, in Sydney (Australien), 20. bis 27. August 1969, N 119
- Purification of Inorganic and Organic Materials; Techniques of Fractional Solidification, B 376
- Pyridin und Chinolin, Die Decarboxylierung von Dideutero-Maleinsäure in Gegenwart von –, 389
- Pyridin und Chinolin, Die Decarboxylierung von Monodeutero-Maleinsäuremonomethylester in Gegenwart von –, 391
- Pyridine Nucleotide-Dependent Dehydrogenases; Advanced Study Institute on –, in Konstanz, 15. bis 19. September 1969, N 277
- [2.2. ...] (2,6) Pyridinophane, 158
- Pyroaurite, Thermal Decomposition of Sjögrenite and –, 430, 480
- 4-Pyronen, Neuere Untersuchungen an –, V 49
- Pyrrrolo [2,3-b]chinoline, Synthese von Benzazepinen und ihre Umlagerung in Chinoline und –, V 184

Q

- Quadrupole Coupling Constants, Nuclear –, B 342
- quantitative Auswertung von Dünnschichtchromatogrammen, Direkte –, V 46
- Quantitative Problems in the Biochemical Sciences, B 340
- Quantenchemie, Festkörperphysik und Quantenbiologie; International Summer Institute, in Uppsala (Schweden), 29. Juli bis 10. August 1969, und in Beitostølen (Norwegen), 11. bis 31. August 1969, N 76
- quantenchemische Untersuchungen, Massenspektrometrische und – an Phosphor (III)-halogeniden und Phosphor (V)-chalkogenid-halogeniden, V 195
- QUINTILIANI M. N 162

R

- RABENAU A. N 371
- Radiation Curing, Erweiterung der Forschungsgemeinschaft –, N 162
- Radiation Protection Association Congress; II. International –, in Brighton, 3. bis 8. Mai 1970, N 240
- Radiation Protection Association, International – (IRPA), N 119, 240
- Radical Ions, B 122
- radioaktiven Tracer-Technik; Anwendungen der – und der Flüssigkeits-Szintillations-Spektrometrie in Chemie und Biologie, Kurs in Bern, 22. bis 24. Oktober 1969, N 371
- Radioaktivität, Praktikum der angewandten –, B 283
- Radiochemical Analysis, Substoichiometry in –, B 165
- Radiochemical and Radioanalytical Letters, N 162, 278
- Radioisotopen in Naturwissenschaft und Technik; Wiederholung des Kurses über den Einsatz von –, an der ÉPUL Lausanne und an der ETH Zürich, Frühling und Herbst 1970, N 515
- radiologique; Colloque sur les problèmes de sécurité et de protection – dans l'étude et l'exploitation des installations de haute activité, in Saclay, 13. bis 17. Oktober 1969, N 201
- Radiolysis, Aspects of Hydrocarbon –, B 123
- Radiometrische Titrationen, B 206
- Radiosensitizing and Radioprotective Drugs; 2nd International Symposium on –, in Rom, 6. bis 8. Mai 1969, N 162
- RAJADHYAKSHA C. 236
- RAMPP KARIN, 179
- RANDAU D. M 337

- RASCHE G. C 371
- Rate Parameters, Methods for the Estimation of Thermochemical Data and -, B 280
- RAUNHARDT O. 237
- Rauschmittel und Süchtigkeit; Symposium in Rüşchlikon, 15. und 16. Januar 1970, N 424
- Razemattrennung des D, L-Amino-1-butanol mit L(+)-Weinsäure, 399
- Reacting Systems, Nonlinear Differential Equations of Chemically -, B 206
- Reaction Mechanisms, Organic -, B 56
- Reaction Mechanisms in Organic Chemistry, Monograph 8, B 378
- Reaction Mechanisms of Organometallic Compounds, B 519
- réaction de RÉFORMATSKY, Préparation des α -méthylène butyrolactones par -, 413
- réactions de formation de complexes, Effets stéréosélectifs dans les -, V 193
- Reactions, Generation of Phthalimido-Nitrene and its -, 405
- Reactions, Mass Spectrometry and Ion-Molecule -, B 342
- Reactions; Organic -, Vol. 16, B 280; Vol. 17, B 378
- Reactions; Preparative Inorganic -, Vol. 4, B 283
- Réactions secondaires engendrées lors du dosage de l'hafnium par activation neutronique: sur la désintégration du lutétium-178, 154; V 194
- Reactions, The Steric Course of Bimolecular Elimination -, V 333
- Reactions, Studies on Isotopic Exchange -, V 118
- Réactions de substitution sur quelques complexes de Palladium (II), V 194
- reactivité de composés du type TiR_4 , Synthèse et -, V 188
- Reactivity of Hydrated Ferric Oxide Containing Metallic Cations, 430, 455
- Reagents, Complexometry with EDTA and Related -, B 377
- Reaktion von Cystin mit dem Sulfidion in alkalischer Lösung, Kinetische Untersuchungen an der -, 142
- Reaktionen, Bestimmung der spezifischen Geschwindigkeitskonstanten zweier aufeinanderfolgender -, 259
- Reaktionen, Kombination katalytischer und klassischer -, V 273
- Reaktionen, Zur Stereochemie durch Aspartat-Aminotransferase katalysierter -, V 190
- Reaktionen aus unterschiedlichen Triplett-Anregungszuständen, Spezifische -, V 182
- Reaktionsparameter, Die Ermittlung der - bei der Kopolymerisation von Vinylacetat mit 2-Äthyl-hexyl-acrylat bei hohen Umsätzen, 393
- Reaktionstechnik, Chemische -, V 50
- Reaktionsverhalten von Hexaalkylborazol-chrom-tricarbonyle, Zum -, V 195
- Reaktivität von Koordinationsverbindungen, XIX: Kinetik der Dissoziation des μ -Disauerstoff- μ -hydroxo-bis (triäthylentetramin)-dikobalt (II) - Ions, 177; XX: Redoxverhalten von Oxo-3,5-disulfobrenzcatechinato-vanadium(V), 269
- Reaktivität von Manganoxiden, Einige allgemeine Betrachtungen zum Problem der elektrochemischen und katalytischen -, 430, 444
- Reaktivität von Mangan(IV)oxiden, Neuere Ergebnisse über Struktur und -, V 194
- Reaktivität, Über Struktur und - von Mangan(IV)oxiden, 264
- Reaktor AG (Schweizerisches Reaktorforschungszentrum), C 371
- Reaktorphysik, N 372
- Rearrangements, Molecular -, B 426
- REBER K. 237
- Recherche Scientifique Fondamentale Collective, Fonds de la -, 402
- Recherche Scientifique, Fonds Nationale de la -, 402
- Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture, Institut pour l'encouragement de la -, 402
- Redoxverhalten von Oxo-3,5-disulfobrenzcatechinato-vanadium(V), 269
- Reduction; Techniques and Applications in Organic Synthesis, B 82
- Reflexionsspektroskopie, B 342
- REGEL-WILD H. 109
- Register der Ingenieure und Architekten, Schweizerisches -, C 423
- REICHSTEIN T. 234
- Reifung, Kinetik und photographische Wirkung der Ag_2S -Bildung bei der chemischen -, V 112
- REINACHER G. N 423
- Reinhaltung der Luft; Kongreß mit Informationsschau und Industrieausstellung, in Düsseldorf, 13. bis 17. Oktober 1969, N 335
- Reinigung und Aufbewahrung von Tritiumgas, 420
- Reinstoffe in Wissenschaft und Technik; III. Internationales Symposium für -, in Dresden, 4. bis 8. Mai 1970, N 161
- Related Reagents, Complexometry with EDTA and -, B 377
- Remissionsmessung, Praktische Erfahrungen bei der quantitativen Auswertung von Dünnschicht-Chromatogrammen durch -, V 47
- REPPE W. C 335
- Resonance; Electron Paramagnetic -: Techniques and Applications, B 166
- Resonance Spectroscopy, Nuclear Magnetic -, B 377
- REVERDIN O. C 200; N 372
- Reviews in Macromolecular Chemistry, Vol. 3, B 340
- Rheinstahl-Hüttenwerk, N 423
- Rheology, British Society of -, N 240
- Rheumakongreß; Internationaler -, in Prag, 6. bis 11. Oktober 1969, C 422
- RHODES, 470
- RIBI M. A. 236
- RICHARDET G. N 423
- RICHARZ W. H. C 200
- RIEDWEG A. C 200
- RIJNDERS G. W. A. M 337
- RIVIER J. E. F. 235
- RMN, Etude de composés d'addition des chlorures de niobium et de tantalum par -, V 188
- RMN, Etude par - des éthylènediaminétetraacétates de scandium, yttrium, lanthane et lutécium, 271
- Rohapharm AG, Basel, Forschungsabteilung, V 47
- ROBINS E. L. N 119
- Robert Robinson Lecture, C 50
- Roebbling Medal 1968, C 118
- RÖHLER R. N 161
- ROHRSCHEIDER L. M 337
- ROMETSCH R. C 371
- RÖNTGEN W. C. C 238
- Röntgen-Plakette, C 238
- ROSE A. N 424
- Rotes Kreuz, Blutspendedienst, Zentral-laboratorium, 235
- ROTSCHE H. M 338
- Roussel-Uclaf; Société Pharmaceutique Française -, Romainville, N 424
- ROUSSOS M. V 273
- ROUXHET P. G. 430, 485
- Royal Society, London, C 50
- Rubber Industry, Institution of the -, N 240
- rubidium; Dosage spécifique par absorption atomique du potassium, du - et du césium dans leurs mélanges, 34
- RUDIN H. C 118
- RUDINGER J. 154
- RÜDORFF W. 430
- RUF U. A. 236
- Rührwerks-Kugelmühle, 380
- RUMP B. S. N 200
- RUTISHAUSER E. C 238
- RUZICKA L. N 372
- Ruzicka-Preis für Chemie, C 370
- S
- SABOZ A. L. M 52
- Saccharase und Zuckertransport im Dünndarm, V 112
- SACHSSE H. N 423
- Sadtler Research Laboratories, B 519
- SAGER, 388
- Sakkokai Foundation (Japan), 465
- Salon International de la Chimie, in Paris, 8. bis 13. Dezember 1969, N 162
- Salon international de l'Équipement Industriel, N 424

XXX

- Salzebullioskopie; Bestimmung von Ionen-
gewichten mit kleinen Substanzmengen
(-), V 188
- Salzschmelzen; Mechanismus der Korrosion
durch -, Tagung in Düsseldorf, 10. April
1969, N 119
- SALZMANN U. 235
- Salzsäuregas, Bestimmung von Chlorwasser-
stoff (-) nach dem Prüfröhrchenverfah-
ren, 312
- SANDLER S. M 337
- SANDMEIER P. 234
- SANDOZ E.M. C 200
- Sandoz AG, Basel, 207, 343, 344, 413, 430,
524; C 161, 200, 239, 514; N 162, 240,
336, 423, 514, 523, 524; V 184, 274
- Agrobiologisches Versuchszentrum in
Witterswil, N 240
- Farbstoffe und Musterkarten, 207, 343,
344, 524
- Forschungsabteilung für Naturstoffe,
C 514
- Sandoz AG, Nürnberg, Stiftung für thera-
peutische Forschung, C 239
- Sandoz Inc., Hanover (USA), N 336; 523
- SANGER F. N 423, 514
- SANTI W. 234
- SANZ M. C 370
- SATO F. 465
- SATO N. 430
- Sauerstoffs, Die elektrochemische Bestim-
mung des im Wasser gelösten - in An-
wesenheit von Schwefelwasserstoff, 398
- Säulenchromatographie; 5. Internationale
Tagung über Trennmethode, in Lau-
sanne, 7. bis 10. Oktober 1969, M 54, 241,
336
- Säurekatalysierte 1,5-Hydridverschiebun-
gen in Systemen mit flexibler Konfor-
mation, V 189
- Savez Hemicara-Tehnologa FNRJ, Belgrad,
N 306
- scandium, yttrium, lanthane et lutécium;
Etude par RMN des éthylènediamine-
tétraacétates de -, 271
- SCHALLER F. 235
- SCHALTEGGER H. 234
- SCELLENBERG, 388
- SCHENK GANDA, 237
- SCHERRER P. C 371; N 51
- SCHIEVELBEIN H. N 201, 372
- SCHILL G. N 372
- SCHINDLER P. 430; N 514
- SCHLATTER C. N 371
- SCHLEYER P. v. R. N 161
- SCHLÖGL R. N 51
- SCHLOSSER M. N 336, 372
- Schlosser-Stiftung, 490
- SCHLUNEGGER E. 235
- SCHLUNEGGER U.P. C 306
- SCHMALZRIED H. 430
- Schmelzen, Zonen-, 64
- SCHMID, 388
- SCHMID E. 236
- SCHMID H. 236; N 371, 423
- SCHMIDT E. 234; C 118
- SCHMUTZLER R. 357
- SCHNEIDER W. 236; C 277; N 371
- Schneider-Creusot, Le Creusot, N 424
- SCHOEFFER J. N 277
- SCHOLLER R. M 338
- Scholven-Chemie AG, Gelsenkirchen-Buer,
N 52
- SCHÖNIGER W. V 274
- SCHÖNWETTER P. C 422
- SCHRADER, N 200
- SCHRÖDER G. N 514
- Schulrat, Schweizerischer -, C 277, 306, 334,
370; N 202
- SCHULTHESS R. C 200
- SCHULTZE W. N 161
- SCHUMACHER E. 388; V 274
- SCHÜTTE H.R. N 201
- SCHWAB G.-M. 430; N 423
- SCHWARZENBACH G. 236; N 423
- Schwebestoffen, Über spezielle Probleme
der meßtechnischen Kennzeichnung von
-, 1
- Schwebestoff-Filtrierung, Grundlagen der
mechanischen -, 11
- Schwebstofftechnische Arbeitstagung, in
Frankfurt am Main, 22. bis 24. Oktober
1969, N 277
- Schwedische Akademie der Wissenschaften,
C 422
- Schwefeldifluorid, 73
- Schwefeldioxid, Chemie in flüssigem Di-
stickstofftetroxid und -, B 309
- Schwefelwasserstoff, Die elektrochemische
Bestimmung des im Wasser gelösten
Sauerstoffs in Anwesenheit von -, 398
- Schweißtechnische Tagung und Sonderta-
gung «Auftragsschweißen», in Essen, 25.
bis 27. September 1969, N 119
- Schweizer Annoncen AG (ASSA), N 425
- Schweizer Mustermesse, M 53; N 52, 76,
119, 277, 335, 371, 515
- Schweizerische Akademie der medizinischen
Wissenschaften, C 161
- Schweizerische Bankgesellschaft, C 277
- Schweizerische Chemische Gesellschaft, 109,
144, 146, 148, 264, 403, 405, 409, 411, 413,
416, 418, 511; C 118, 237; M 53, 118
- Preise 1969, C 118
- Sommerversammlung 1969, in St. Gallen,
4. Oktober, 403, 405, 409, 411, 413, 416,
418, 511
- Winterversammlung 1969, in Neuenburg,
15. Februar, 109, 144, 146, 148, 264; V 180
- Schweizerische chemische Industrie, 54, 78,
120, 163, 202, 241, 278, 307, 338, 373, 425,
517
- Schweizerische Galvanotechnische Gesell-
schaft, N 371
- Jahrestagung in Basel (Surface 69), 20.
und 21. November, N 371
- Schweizerische Gesellschaft für analytische
und angewandte Chemie, M 53
- Schweizerische Gesellschaft für Biochemie,
C 239
- Schweizerische Gesellschaft für chemische
Industrie, 55, 79, 121, 164, 203, 243, 280,
309, 339, 374, 426, 518; C 277; M 53
- Schweizerische Gesellschaft für Physiologie,
C 239
- Schweizerische Gesellschaft für Vakuum-
physik und -technik, N 51
- Schweizerische Gesellschaft für Zell- und
Molekularbiologie, C 239
- Schweizerische Studienkommission für
Atomenergie, C 371
- Schweizerische Vereinigung für Atom-
energie, N 119, 162
- Schweizerische Vereinigung der Lack- und
Farbenchemiker, N 371
- 64. Gesamtarbeitstagung in Basel (Surface
69), 24. November, N 371
- Schweizerischer Chemiker-Verband:
- Arbeitsmarktlage, M 53
- Arbeitstagungen, M 53
- Beziehungen zu befreundeten Organisa-
tionen, M 53
- Budget 1969, M 241
- BURRI W., Quästor, M 241
- *Chimia*, Bericht über die - im Jahre 1968,
M 53
- DÜNKELBERG E.A., Sekretär, M 241
- 49. Generalversammlung, in Schwerzen-
bach, 27. Januar 1968, M 53
- - Protokoll, M 241
- 50. Generalversammlung, in Basel, 1. Fe-
bruar 1969, M 52
- 51. Generalversammlung, in Zürich,
31. Januar 1970, M 373
- GROB E., Präsident der Wissenschaftli-
chen Kommission, M 241
- 3. ILMAC, 1966, M 53
- 4. ILMAC, in Basel, 9. bis 14. September
1968, 1, 11, 57, 64, 85, 94; M 53
- 5. ILMAC, 13. bis 18. September 1971,
N 53, 241
- Informationsbroschüre: Der Hochschul-
chemiker, M 53
- 3. Internationales Farbensymposium, in
Interlaken, 16. bis 19. Mai 1967: Synthese
und Reaktionsmechanismen in der Farb-
stoffchemie, M 53, 241
- Jahresbeitrag 1969, M 241
- Jahresessen, M 52
- Jahresrechnung 1968, M 241
- Jubiläum zum 50jährigen Bestehen des
Verbandes, M 54, 241
- LÜTHI MAX, Präsident, M 54, 241
- Mitglieder, Neue -, M 77, 202, 241, 307,
373, 425, 516
- Mitgliederbeiträge, M 241
- Mitteilungen, M 52, 77, 202, 241, 307, 336,
373, 425, 516

- Nachwuchsfragen, M 53
- Säulenchromatographie; 5. Internationale Tagung über Trennmethode, in Lausanne, 7. bis 10. Oktober 1969, M 54, 241, 336
- SCHLÄPFER P., Quästor *ad interim*, M 53, 241
- 2. Schweizerisches Treffen für Chemie, in Basel, 12. und 13. September 1968: Moderne Methoden der Stofftrennung, 1, 11, 57, 64, 85, 94; M 53
- 3. Schweizerisches Treffen für Chemie, in Basel, 13. bis 18. September 1971, M 241
- Sekretariat, M 53
- Sonderheft: Fortschritte auf dem Gebiete der Festkörper-Chemie, zum 70. Geburtstag von Professor Walter Feitknecht, 430
- STILLI E., Rechnungsrevisor, M 241
- Stofftrennung; Moderne Methoden der -, Fachtagung anlässlich der 4. ILMAC, in Basel, 12. und 13. September 1968, 1, 11, 57, 64, 85, 94
- Supplementum zum Band 22 der *Chimia*: Synthese und Reaktionsmechanismen in der Farbstoffchemie, M 53
- Symposium über Bio-Polymere, in Bern, 26. bis 29. August 1970, M 54, 241
- Tätigkeit des Schweizerischen Chemiker-Verbandes im Jahre 1968, Bericht über die -, M 53, 241
- Treffen für Chemie; 2. Schweizerisches -, in Basel, 12. und 13. September 1968, 1, 11, 57, 64, 85, 94; M 53
- Treffen für Chemie; 3. Schweizerisches -, in Basel, 13. und 18. September 1971, M 241
- Verstorbenen Mitglieder, Unsere -, M 54
- Wahlen, M 53, 241
- Wintertagung 1968, in Schwerzenbach, 27. Januar: Besichtigung der Firma Inrescor und drei Vorträge, M 53
- - Protokoll, M 241
- Wintertagung 1969, in Basel, 1. Februar: Korrosion und Schutz gegen Korrosion, 218; M 52; V 231, 232
- Wintertagung 1970, in Zürich, 31. Januar: Probleme der Chemieausbildung an Hochschulen, Techniken und Gymnasien, M 373
- Schweizerischer Drogistenverband, N 201
- Schweizerischer Mikroanalytiker, Gesellschaft -, V 46, 274
- Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, 35, 71, 73, 85, 109, 111, 179, 181, 230, 231, 266, 273, 369, 408, 413, 416, 422; C 277; N 278; V 187
- Nationaler Forschungsrat, C 277
- Schweizerischer Pharmakologen-Verein, C 239
- Schweizerischer Schulrat, C 277, 306, 334, 370; N 202
- 2. Schweizerisches Treffen für Chemie, in Basel, 12. und 13. September 1968: Moderne Methoden der Stofftrennung, 1, 11, 57, 64, 85, 94; M 53
- 3. Schweizerisches Treffen für Chemie, in Basel, 13. bis 18. September 1971, M 241
- Schweizerischer Verband für die Materialprüfungen der Technik (svmt), N 423
- Schweizerischer Verein der Chemiker-Coloristen (svcc), C 200; N 515
- Schweizerischer Verein für Kältetechnik (svk), N 335
- Schweizerischer Werbegesellschaften, Verband -, N 425
- Schweizerischer Wissenschaftsrat, M 53
- SCHWEPPE H. M 336
- Schwermetallkomplexen, Über die Natur von - aus 2-(2-Hydroxyphenyl)-4-carboxy-2-H-naphth. [1,2-d] triazolen, V 191
- SCHWICK H.G. N 201
- SCHWYZER R. C 514; N 51
- Science and Technology, Mass Spectrometry in -, B 122
- Science University of Tokyo (Japan), Faculty of Science, 455
- Sciences Naturelles; Société Vaudoise des -, Section de Chimie, N 51, 75, 161, 200, 239, 371, 423, 514; V 48, 118
- Scientific Selection of Catalysts, B 166
- SCOTT R.P.W. M 337
- SECKINGER K. 234
- Sectioning Method, A Chemical - for the Measurement of Small Diffusion Coefficients in Solids, 260
- Seifenmesse; Deutsche - in Düsseldorf, 1972, N 201
- SEIFERT K.-F. N 76
- SEILER J.P. 235
- selenhaltigen Liganden, Neuere Entwicklungen der Chemie und Spektroskopie der Komplexe mit -, V 160
- Seltene Metalle, Stiftung und Entwicklungsfonds -, 71
- SEMENZA G. C 334
- Semiconducting Polymers, Organic -, B 123
- SENN H.-P. 236
- SHELDON E. C 306
- SI (Internationales Einheitensystem), N 77
- SICHER J. C 371; N 239
- SIEGENTHALER H.F. 234
- Siegfried AG, Zofingen, 430
- SIEGFRIED W. N 423
- SIEGRIST R. 235
- SIEKMANN W. 235
- Siemens, C 276
- Siemens-Reiniger-Werke AG, Erlangen, N 239
- sigmatropische H-Verschiebungen, Aromatische -, V 190
- Henry-E.-Sigrist-Preis der Schweizerischen Gesellschaft für Geschichte der Medizin und Naturwissenschaften, C 422
- SIKEMEIER C. 236
- Silberbildern, Stabilität von -, V 42
- Silberbromid, Heterogene Austauschreaktion an -, V 42
- Silicone and Germanium; Differences between the Chemistry of Carbon, -, V 184
- SIMON W. 236
- SIP (Société Genevoise d'Instruments de Physique S.A.), N 278
- Sjögrenite and Pyroaurite, Thermal Decomposition of -, 430, 480
- SKINNER A.H. N 307
- SKORIANETZ W. 237
- SLIVNIK J. M 338
- Sociedad Química de Mexico, N 119
- Società chimica Italiana, C 237
- Société Chimique de Belgique, N 201
- Société Chimique de Fribourg, 169; N 51, 75, 239, 371, 423, 514; V 116
- Société chimique de Genève, 292, 381; N 161, 200, 423, 514
- Société Européenne pour le traitement chimique des combustibles irradiés, N 516
- Société de Fluoruration de l'Uranium (sfu), N 516
- Société Industrielle de Polyoléfines, N 52
- Société Lumière, France, N 424
- Société Pharmaceutique Française Roussel-Uclaf, Romainville, N 424
- Société suisse de Biochimie, C 238
- Société suisse de Chimie, 109, 144, 146, 148, 264, 403, 405, 409, 411, 413, 416, 418, 511; C 118, 237; M 53, 118
- Société Suisse pour l'Etude des Traitements Thermiques (ssett), N 423
- Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Section de Chimie, N 51, 75, 161, 200, 239, 371, 423, 514; V 48, 118
- Society for Analytical Chemistry, N 162
- Society of Chemical Industry, London, N 76
- Society of Polymer Science, Japan, N 516
- SODER L. 234
- Sofrexpo, Rueil-Malmaison, N 162
- Solid Phase Peptide Synthesis, B 519
- Solid State Chemistry, Some Problems in -, 430, 433
- Solids, A Chemical Sectioning Method for the Measurement of Small Diffusion Coefficients in -, 260
- Solute-Solvent Interactions, B 521
- Solutions, Coordination Chemistry in Non-Aqueous -, B 310
- Solvent, Solute- Interactions, B 521
- SOMOGYI J.C. C 422
- SORM F. V 180
- SOSNOVSKY G. N 336, 372
- Spall Gard entfernt den Kesselstein aus dem Doppelmantel emaillierter Behälter, 524
- Spectra; Study of the Infra-red - between 4000-400 cm⁻¹ of Methylthio Ethanol, Methylthio Propanols and their Corresponding Acetates, 31
- spectrographiques, Groupement pour l'avancement des méthodes - (GAMS), M 54

- Spectrometry, Introduction to Mass -, B 342
Spectrometry, Mass - and Ion-Molecule Reactions, B 342
Spectrometry, Mass - in Science and Technology, B 122
Spectroscopic Studies, The Vibrational - of Some Aliphatic Sulfur Containing Compounds, 331
Spectroscopy, Atomic Absorption -, B 83
Spectroscopy Group of the Institute of Physics, N 162
Spectroscopy, Nuclear Magnetic Resonance -, B 377
Spectroscopy and Structure of Metal Chelate Compounds, B 282
Speiseeis, N 516
Spektrometrie, Anwendungen der radioaktiven Tracer-Technik und der Flüssigkeits-Szintillations- in Chemie und Biologie, N 371
Spektroskopie, Neuere Entwicklungen der Chemie und - der Komplexe mit selenhaltigen Liganden, V 160
Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, B 206
Sprachgebrauch, Deutsch im technischen -, N 307
Springer Tracts in Natural Philosophy, Vol. 17: Nonlinear Differential Equations of Chemically Reacting Systems, B 206
Spritzgußmaschinen der Krauß-Maffei AG, München, 312
Staatliches Forschungsinstitut für Materialschutz, Prag, N 372
Stabile organische Lewis-Säuren, V 116
Stabilität von Silberbildern, V 42
Stability, Structure and - of Biological Macromolecules, B 375
STAFFORD J. W. N 423
STÄHLI E. 234
STAL H. D. TER, M 337
STAMPFLI R. 235
Standardization, International Organization for -, V 233
Stanford University, Stanford (California), Department of Chemistry, N 200
statische Elektrizität; 1. Internationale Konferenz über -, in Wien, 3. bis 6. März 1970, N 335, 372
Statistical Solutions to some Problems in Industrial Chemical Development Processes, V 48
Statistik, Einführung in die mathematische - für die Betriebspraxis, B 341
STAUFFACHER D. N 423
STAUNER, 388
STEDMAN, 470
STEINEGGER E. 235
Steinkohlenteer, B 80
STEINMETZ, 388
Stereochemie; 5. Euchem-Konferenz über -, auf dem Bürgenstock bei Luzern, 3. bis 9. Mai 1970, N 372
Stereochemie durch Aspartat-Aminotransferase katalysierter Reaktionen, Zur -, V 190
Stereochemie von Zwischenprodukten und Übergangszuständen bei Azokupplungsreaktionen, V 116
Stereochemische Untersuchungen mit chiral markiertem Glycin, Erratum 84
Stereochemistry, Topics in -, Vol. 3, B 281
stéréosélectifs, Effets - dans les réactions de formation de complexes, V 193
Steric Course of Bimolecular Elimination Reactions, The -, V 333
Steringlycosid, Zur enzymatischen Bildung von Acyl- in Pflanzen, 368
STERN O. C 335
Steroide und Terpene, N 119
Steroiden, Die Partialsynthese von 5 β ,19-Ep-oxyäthanoimino-, 403
Steroid-Tropon-Verbindungen, Ein neues Verfahren zur Herstellung von -, V 186
Stickstoffliganden, Mechanismus der Autoxydation von Komplexen mit einzähligen -, 416
Stiftung und Entwicklungsfonds Seltene Metalle, 71
Stiftung für wissenschaftliche Forschung, C 50
STIRNEMANN E. zum 70. Geburtstag, 389, 391, 393, 395, 397; C 422
STÖCKEL K. 234
Stofftransportkolonne, Die Bedeutung der - in der Verfahrenstechnik, 245
Stofftrennung; Gelchromatographie, eine Methode zur - aufgrund von Molekulargewichtsunterschieden, 94
Stofftrennung, Moderne Methoden der -, 1, 11, 57, 64, 85, 94
STONE F. S. 430
Storage, Transfer and - of Energy by Molecules, B 377
STORK, N 424
Stouffer-Preis 1969, C 422
Strahlenschutz, N 372
Strahlenschutzpraxis, B 166
Strahlenschutzprobleme bei der Freisetzung und Inkorporation radioaktiver Stoffe; Tagung -, in Berlin, 28. bis 30. Mai 1969, N 119
Strahlentherapie, Neuere Methoden der -, C 239
Strategy of Process Engineering, B 165
STRAUBEL H. N 277
STRAUMANN N. C 371
Structural Chemistry and Molecular Biology, B 80
Structure; The - of Structure. Some Problems in Solid State Chemistry, 430, 433
Structure, Spectroscopy and - of Metal Chelate Compounds, B 282
Structure of the Atom, Atomic Theory and -, B 81
Structures, Crystal -, Vol. 4 und 5, B 79
Structure and Mechanism in Vinyl Polymerization, B 342
Structure and Stability of Biological Macromolecules, B 375
Struktur, Magnetische Kernresonanz und chemische -, B 164
Struktur, Zum Problem der Berlinerblau-, V 194
Struktur des dekanuklearen Kations im Cadmium-Thioglykol-Komplex $\text{Cd}_5(\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S})_8\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Die -, V 192
Struktur von 2,3-Homofulven, Berechnungen zur elektronischen -, V 184
Struktur von Hydrolysepolymeren des vierwertigen Zirkons, Zur -, V 193
Struktur und optischen Eigenschaften der Zuckerosazone, Beziehung zwischen - während der Isomerisierung in Lösung, 133
Struktur und Reaktivität von Mangan(IV)-oxiden, Über -, 264
Struktur und Reaktivität von Mangan(IV)-oxiden, Neuere Ergebnisse über -, V 194
STÜRMER W. N 239
Substitution, Aromatic Nucleophilic -, B 378
substitution, Réactions de - sur quelques complexes de Palladium(II), V 194
Substitutionslabilität, Die - der Metall(III)-aquationen, 148; V 192
Substoichiometry in Radiochemical Analysis, B 165
Substratspezifität und aktives Zentrum der Chlorophyllase, 179
Süchtigkeit; Rauschmittel und -, Symposium in Rüschlikon, 15. und 16. Januar 1970, N 424
Sugar Technology Reviews, N 424
Sulfidion, Kinetische Untersuchungen an der Reaktion von Cystin mit dem - in alkalischer Lösung, 142
Sulfonation and Desulfonation, Mechanistic Aspects in Aromatic -, B 204
Sulfur Compounds; Chemistry of -, III, 31; IV, 331
Gebrüder Sulzer, Winterthur, N 424
SUND H. N 277
Superpassive Iron, Kinetics of Charge and Discharge of the Film on -, 430, 450
Surface 69 (2. Internationale Fachmesse für die Oberflächenbehandlung), in Basel, 19. bis 25. November 1969, N 371
Surface of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ Solid Solutions, The Generation of Catalytically Active Centres in the -, 430, 490
Süßwasser aus dem Meer; 3. Internationales Symposium über -, in Dubrovnik, 14. bis 16. September 1970, N 306
SUSZ B. 235
Swedish Corrosion Institute, N 119
Swedish Industries, Federation of -, N 515

- Swiss Federal Institute of Technology, Physical Chemistry Laboratory, Zürich, 107
- Swisspack 70 (Internationale Verpackungsmesse), in Basel, 3. bis 7. März 1970, N 277
- Synthèse de l'acide protolichéstérinique, 413
- Synthèse von Benzazepinen und ihre Umlagerung in Chinoline und Pyrrolo [2,3-b]-chinoline, V 184
- Synthese und Eigenschaften eines neuen heterozyklischen Systems, des Imidazo-[2,1-c]-as-triazins, 303
- Synthèse d'isocarbostyryles et de chloro-1 isoquinoléines, V 184
- Synthese, Die Partial- - von 5 β ,19-Epoxyäthanoimino-Steroiden, 403
- Synthèse et réactivité de composés du type TiR₄, V 188
- Synthese mit Thiophenylestern, Abspaltung des o-Nitrophenylsulfenyl-(NPS)-Restes *in situ* während der -, 150
- Synthesegaskühler, Ein neuer -, 84
- Synthesis, International Journal of Methods in Synthetic Organic Chemistry, N 336, 372
- Synthesis, Solid Phase Peptide -, B 519
- Synthesis; Techniques and Applications in Organic -, B 82; Vol. 1, B 519
- Synthetic Organic Chemistry, International Journal of Methods in - (*Synthesis*), N 336, 372
- Synthetische Methoden und Umlagerungen in der Alizyklischen Chemie; Internationales Symposium -, in Oxford (England), 22. bis 24. Juli 1969, N 52
- synthetischer Hochpolymerer, Dispersionen -, Teil I und II, B 281
- synthetisiertem Diamant, Mikrostrukturelle Untersuchungen an explosiv -, 250
- SZÁSZ G. M 337
- SZÉKELY G. 303
- SZENT-GYÖRGYI A. N 162
- T**
- TABACCHI R. 391, 392
- Tag des Deutschen Atomforums, in Frankfurt am Main, 1970, N 239
- Tage der Chemie; 3. Internationale Tagung für Chemie, in Mailand, 19. bis 21. Mai 1969, N 162
- TAKÁCS J. M 337
- TAKEDA H. 437
- TAMELEN E. E. VAN, 414; N 200
- TAMM C. 234
- TAMURA H. 465
- TANNENBERGER H. N 76
- tantale, Etude de composés d'addition des chlorures de niobium et de - par RMN, V 188
- Tarex S.A., Genève, N 423
- TARRING, V 273
- TAYLOR E.H. 455
- TAYLOR H.F.W. 430
- Technical University, Budapest, M 337
- Technicolor Incorporated of U.S.A. V 115
- Technicolor Ltd., West Drayton/London, N 51; V 114
- Technicolor Process, The - and its Chemistry, V 114
- Technik, Grundlagen der chemischen -, B 521
- Technik, Schweizerischer Verband für die Materialprüfungen der -, N 423
- Techniken und Gymnasien; Probleme der Chemieausbildung an Hochschulen, -, M 373
- Technikon, CHN-Analyzer von -, V 275
- Technikum Burgdorf, C 200; N 372
- Technikum Winterthur, Textilabteilung, 144
- Technique of Inorganic Chemistry, Vol. VII, B 165
- Technique of Organic Chemistry, Vol. XIII, B 342
- Techniques and Applications in Organic Synthesis, Reduction, B 82; Oxidation, Vol. 1, B 519
- technischen Chemie, Ullmanns Encyclopädie der -, Band 19, B 375
- Technische Hochschule Braunschweig, Lehrstuhl für Theoretische Physik, N 200, 239
- Technische Hochschule Darmstadt, N 51; V 118
- Lehrstuhl für Kernechemie, V 118
- Technische Hochschule, München, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, N 75
- Technische Hochschule Wien, Institut für Anorganische Chemie, 285
- Technische Hogeschool te Eindhoven, M 337
- Technischen Sprachgebrauch, Deutsch im -, N 307
- Technische Universität, Berlin, 36; N 51
- Optisches Institut, N 51
- Organisch-Chemisches Institut, 36
- Technische Universität Braunschweig, C 514
- Technische Universität Clausthal, Institut für Technische Hüttenkunde, 485
- Technischer Verein Winterthur, C 422
- Technisch-Chemisches Kolloquium der ETH, Zürich, N 200, 423; V 275
- Technokontroll Emil Eschbach AG, Zürich, 124
- Technological University, Eindhoven, Laboratory for Instrumental Analysis, M 337
- Technologisches Institut, Pasadena (Kalifornien), C 75
- Technology; Encyclopedia of Chemical -, Vol. 16, B 167; Vol. 17, B 340
- Technology, Encyclopedia of Polymer Science and -, Vol. 9, B 167
- Technology, Mass Spectrometry in Science and -, B 122
- Technorama der Schweiz, Verein für ein -, C 422; N 161
- Temperatures; High -, High Pressures, N 52
- Temperaturadsorption, Trennung permanenter Gase durch Tief- - und deren Anwendung zur Reinigung und Aufbewahrung von Tritiumgas, 420
- TEMPERLI A.T. N 120
- TEMPERLI MILLY, 235
- Tert.-Butyloxycarbonylazid, physiologische Eigenschaften und Destillation, 298
- Test Methods for Fatty Acids, N 162
- Testgemischen, Internationale Normung von -, V 50
- 1,1,2,2-Tetrakis-brommethyl-cyclopropan; Über die Umsetzung von - und 1,1,2,2-Tetrakis-brommethyl-cyclobutan mit Zink bzw. Natrium, 225; Erratum 284
- Tetrawolframabildung, Der Additionsmechanismus bei der -, 430, 494
- Tettex AG, Zürich, 312
- TEUFER G. 254
- Textilchemiker und Coloristen, Verein der -, N 372
- Textilien, Druck von -, B 341
- Thermal Decomposition of Sjögrenite and Pyroaurite, 430, 480
- thermische Verfärbung von Polyacrylnitril. Über die -, V 275
- Thermochemical Data, Methods for the Estimation of - and Rate Parameters, B 280
- Thermodynamics of Charged and Polarized Layers, Introduction to the -, B 283
- Thermodynamique et cinétique aux électrodes, B 378
- Thermodynamics, The Journal of Chemical -, N 307
- Thermometric Titrimetry, B 311
- Georg Thieme, Verlag, Stuttgart, N 336, 372
- Thiophenylestern, Abspaltung des o-Nitrophenylsulfenyl (NPS)-Restes *in situ* während der Synthese mit -, 150
- THOMMEN ESTHER, 179
- THÜRKAUF M. C 161, 239
- TIEDEMANN H. 237
- Tiefkühlkost, N 516
- Tierische Lebensmittel, B 522
- TILLEY R.J. D. 444
- Tin Research Council, London; International -, 322
- Ti(IV); Methylat-; Acetylacetonat- und Brenzcatechinat-Komplexe des - in methanolischer Lösung, V 187
- TiR₄, Synthèse et réactivité de composé du type -, V 188
- Titankomplexe, Peroxo -, V 192
- Titrationen, Radiometrische -, B 206
- Titrimetry, Thermometric -, B 311
- TIZIANI H. N 423
- TNO Utrecht, Institut für organische Chemie, 313
- Tohoku University, Sendai (Japan), Department of Chemistry, N 201

- Tokyo College of Pharmacy, Division of Organic Chemistry, M 336
- Tokyo Hospital, Printing Bureau, Ministry of Finance, M 336
- Toms River Corporation, 524
- Topics in Stereochemistry, Vol. 3, B 281
- Topotaxie und Kristallstruktur von Zinkhydroxidnitrat II,
 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
 V 195
- Toxic Principle of *B. thuringiensis*, The -, V 180
- Transfer and Storage of Energy by Molecules; Vol. 1: Electronic Energy, B 377
- Transformations of Voacristine in Boiling Glacial Acetic Acid, 400
- Transition Metal Chemistry, Vol. 4, B 81; Vol. 5, B 378
- Transition Metals, Halides of the Second and Third Row -, B 83
- Transport Phenomena in Electrochemical Systems, N 76
- transposition benzilique de quelques composés tricarbonyls-1,2,3, De la -, V 191
- Transuranides, Complex Compounds of -, B 166
- Treatise on Coatings, Vol. 1, B 122
- Treatise on Collagen; Vol. I: Chemistry of Collagen, B 204
- Treffen für Chemie; 2. Schweizerisches -, in Basel, 12. und 13. September 1968: Moderne Methoden der Stofftrennung, 1, 11, 57, 64, 85, 94; M 53
- 3. -, in Basel, 13. bis 18. September 1971, M 241
- Treffen für Chemische Technik; Europäisches -, in Frankfurt am Main, 17. bis 24. Juni 1970, N 120, 239
- TREICHLER W. 304
- Trennmethoden; 5. Internationale Tagung über -: Säulenchromatographie, in Lausanne, 7. bis 10. Oktober 1969, M 54, 241, 336
- Trenn- und Meßmethoden; Physikalisch-chemische -, Band 14, B 520
- Trennung biologischer Partikel durch Zentrifugation im Dichtegradienten, 85
- Trennung permanenter Gase durch Tief-temperaturadsorption und deren Anwendung zur Reinigung und Aufbewahrung von Tritiumgas, 420
- Triäthylentetraminhexa-essigsäure; Die Komplexe der Anionen der - mit Calcium (II), Kupfer (II) und Zink (II), V 191
- tricarbonyls-1,2,3, De la transposition benzilique de quelques composés -, V 191
- Triplett-Anregungszuständen, Spezifische Reaktionen aus unterschiedlichen -, V 182
- TRISCHMANN H. 154
- Tritiumgas, Reinigung und Aufbewahrung von -, 420
- TROE J. N 423
- TROMMSDORF V. C 514
- TROXLER J. 237
- TRÜMLER G. zum 80. Geburtstag, 245, 250, 255, 259; C 276
- Tschäppät & Co., Schlieren, 84
- Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, C 371; N 239; V 180, 184, 333
- Tschechoslowakische Chemische Gesellschaft, N 162
- TSCHOPP, 388
- TSCHUDI-STEINER IRMA, C 514
- Tube Investments Research Laboratories, 380
- TULL A. G. N 51
- TÜLLER N. 235; C 75
- Turlabor AG, Zumikon, N 514
- Twente University of Technology, Enschede, Department of Chemical Analyses, M 337
- TYTKO K. H. 430
- U
- Überwachung, Analytische Probleme der Fabrikations- -, V 274
- Übungsbeispiele aus der anorganischen Experimentalchemie, B 427
- UDSSR Academy of Sciences, N 76
- Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Band 19, B 375
- ULLRICH E. M 337
- UMBRICHT V. M 53
- Umsetzung von 1,1,2,2-Tetrakisbrommethyl-cyclopropan und 1,1,2,2-Tetrakisbrommethyl-cyclobutan mit Zink bzw. Natrium; Über die -, 225; Erratum 284
- Umsetzung vicinaler Diole mit Dimethylformamid-dimethylacetal; Über die -: eine neue Methode zur Bildung von Epoxyden, 267
- Ungarische Akademie der Wissenschaften, Budapest, M 337; N 162, 515
- Zentralforschungsinstitut für Chemie, M 337
- Ungarische Chemische Gesellschaft, Sektion Analytische Chemie, N 515
- Uni-Chemie AG, Zimikon-Volketswil, 430
- Unilever N. V., Rotterdam N 516
- Forschungslaboratorium, Hamburg, 298
- Research Laboratory, Sharnbrook (G. B.), M 337
- Research Laboratorium, Vlaardingen (Niederlande), M 337
- Union Carbide Corporation, 450
- Union Schweizerischer Gesellschaften für experimentelle Biologie, C 239
- Università di Ferrara, Istituto Chimico, N 201
- Universität Basel, 179, 234, 271, 418, 420; C 118, 161, 239, 277, 370, 514; M 52, 214; N 51, 75, 161, 200, 201, 239, 371, 423, 514; V 193
- Institut für Anorganische Chemie, 179, 234, 271, 418, 420; V 193
- Institut für Farbenchemie, 234
- Institut für Organische Chemie, 234; N 51, 75, 161, 200, 239, 371, 423, 514
- Physikalisches Institut, N 51
- Universität Bern, 42, 57, 85, 160, 179, 181, 230, 234, 235, 264, 266, 369, 395, 429, 470; C 75, 118, 200, 239, 306, 334, 423, 514; M 52, 54; N 51, 161, 200, 239, 371, 423, 424, 514; V 185, 186, 187, 194, 231, 234
- Gerichtlich-Medizinisches Institut, N 371
- Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie, 230, 266, 429, V 186, 187, 194, 231, 234; N 514
- Institut für organische Chemie, 42, 85, 160, 181, 234, 369, 395; N 51, 161, 200, 239, 371, 423; V 185
- Laboratorium für Elektronenmikroskopie, 266, 470
- Mineralogisch-Petrographisches Institut, Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, 264, 266
- Pharmazeutisches Institut, 235; C 75, 200
- Theodor-Kocher-Institut, 57
- Universität Bochum, C 161
- Universität Bonn, Mineralogisch-Petrologisches Institut, N 76
- Universität Drienerlo (Niederlande), N 201
- Universität Erlangen-Nürnberg, Institut für Organische Chemie, 229; M 336
- Universität Ferrara, Korrosionsforschungszentrum des Chemischen Instituts, N 201
- Universität Frankfurt am Main, 150, 154, M 337
- Institut für Organische Chemie, 150, 154
- Institut für Physikalische Chemie, M 337
- Universität Freiburg im Breisgau, 40; C 371; N 200, 363, 516
- Chemisches Laboratorium, 40
- Institut für Physikalische Chemie, 363; N 200
- Zentrallaboratorium für Mutagenitätsprüfung, N 516
- Universität Gießen, C 239
- Universität Göttingen, 73, 494; C 118; N 51, 75, 423
- Institut für Anorganische Chemie, 73, 494
- Institut für Physikalische Chemie, N 51, 75, 423
- Universität Greifswald, Sektion Chemie, 304
- Universität Groningen, N 201
- Universität Heidelberg, 45, 476; C 422; M 336
- Anorganisch-Chemisches Institut, 45, 476
- Organisch-Chemisches Institut, M 336
- Pharmakologisches Institut, C 422
- Universität Innsbruck, Physikalisch-Chemisches Institut, M 338
- Universität Karlsruhe, N 51, 200, 514
- Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, N 200
- Universität Konstanz, Fachbereich Biologie, N 277
- Universität Mainz, M 337; N 423
- Organisch-Chemisches Institut, M 337

- Physikalisch-Chemisches Institut, N 423
 - Universität München, 489; N 161, 201, 239, 372, 423, 489
 - Institut für anorganische Chemie, N 239
 - Institut für Klinische Chemie und Klinische Biochemie, N 201, 372
 - Institut für medizinische Optik, N 161
 - Physikalisch-Chemisches Institut, 489; N 423
 - Universität Oslo, C 422
 - Universität Perugia, Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie, 160
 - Universität Rostock (DDR), Sektion Chemie, 158
 - Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 74; V 47
 - Institut für Anorganische Chemie, 74
 - Pharmakognostisches Institut, V 47
 - Universität Tübingen, 503; M 338; N 371
 - Laboratorium für anorganische und analytische Chemie, 503
 - Lehrstuhl für Organische Chemie, M 338; N 371
 - Universität Utrecht, C 514
 - Universität Wien, Institut für Theoretische Chemie, N 51; V 116
 - Universität Würzburg, Institut für Organische Chemie, N 161, 371, 423
 - Universität Zürich, 109, 111, 195, 231, 235, 351, 408, 413, 416; C 118, 161, 200, 237, 238, 239, 334, 371, 423, 514; N 161, 200, 371; V 112, 184, 190, 333
 - Anorganisch-Chemisches Institut, 195, 235
 - Biochemisches Institut, V 112
 - Chemisches Institut, C 161; N 161, 200, 239
 - Mathematisches Institut, C 514
 - Organisch-Chemisches Institut, 109, 231, 235, 351, 408, 413, 416; N 371; V 184, 190, 333
 - Physikalisch-Chemisches Institut, 111, 235; V 184
 - Université de Fribourg, 235; C 118, 237, 306, 423; N 51, 75, 239, 371, 423, 514
 - Institut de chimie inorganique et analytique, 235; C 306
 - Institut de chimie organique, 235; C 237, 306; N 51, 75, 239, 371, 423, 514
 - Université de Genève, 155, 235, 292; C 75, 238, 334; M 338; N 161, 200, 423, 514; V 194
 - Ecole de Chimie, C 75, 238, 334; N 161, 200, 423, 514; V 194
 - Institut de biochimie, 235
 - Institut de chimie et d'électrochimie techniques, 235
 - Institut de chimie minérale et de chimie analytique, 235
 - Institut de chimie physique, 235, 292
 - Laboratoire de chimie analytique, 155, 235
 - Institut de chimie physique, ÉPUL, 235; M 338
 - Laboratoire de Physique Nucléaire Expérimentale, 155
 - Schweizerisches Institut für experimentelle Krebsforschung, 235
 - Université de Lausanne, 35, 40, 235, 273, 512; C 118, 277, 370, 514; N 51, 75, 161, 200, 239, 371, 423; V 188, 191, 194
 - Ecole de Chimie, N 51, 75, 161, 200, 239, 371, 423
 - Ecole de Pharmacie, 235
 - Institut de chimie minérale et analytique, 35, 235, 273; N 51; V 188, 194
 - Institut de Chimie Organique, 40, 235, 512; N 51, 75; V 191
 - Université Libre de Bruxelles, 402; C 514; N 201
 - Université de Nancy, Laboratoire de génie chimique, M 337
 - Université de Neuchâtel, 146, 263, 391, 392, 411; C 75; N 423; V 188, 193
 - Institute für Chemie und Metallurgie, C 75
 - Institut de chimie, 146, 263, 391, 392, 411; C 75; N 423; V 188, 193
 - Université de Paris, C 238
 - Université de Strasbourg, Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide, 444
 - University of Aberdeen, Department of Chemistry, 480, 485
 - University of Amsterdam, M 336, 337; V 191
 - Laboratorium of Analytical Chemistry, M 336; V 191
 - Laboratory for Chemical Technology, M 337
 - University of California, Berkeley, 263; C 370; V 193
 - Department of Mechanical Engineering, 263
 - University of Cambridge, C 277
 - University College of Swansea, Department of Chemistry, 465
 - University of Denver, Research Institute, Metallurgy Division, Denver (Colorado), 254
 - University of East Anglia, Norwich, School of Chemical Sciences, N 75
 - University of Florida, N 76
 - University of Glasgow, C 200
 - University of Illinois, C 277
 - University of London, Department of Crystallography, Birkbeck College, 433
 - University of Michigan, Ann Arbor, School of Public Health, 399
 - University of Nottingham (England), Department of Chemical Engineering, 209
 - University of Oxford, Inorganic Chemistry Laboratory, 438
 - University of Princeton, C 50, 239
 - University of Salford (England), Department of Chemistry, N 76
 - University of Tokyo (Japan), Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, V 512
 - University of Toronto, Department of Chemical Engineering, M 337
 - University of Uppsala, N 76
 - Untersuchungen an explosiv synthetisiertem Diamant, Mikrostrukturelle –, 250
 - Untersuchungen zur Photochemie von 2-Methylindazol, 109; V 184
 - Unorganischen Experimentalchemie, Übungsbeispiele aus der –, B 427
 - Uranates, Potassium Poly- –, 430, 438
 - Uranhexafluorid, Urantetrafluorid, Uranyl-nitrat, N 516
 - Uranium, Société de Fluoration de l' –, N 516
 - UREY H. C 50
 - U.S. Atomic Energy Commission, 263, 450
 - U.S. Department of Interior, FWPCA, 399
 - U.S. National Museum, Washington, 485
 - U.S. National Science Foundation, 494
 - Usines Métallurgiques de Vallorbe, N 423
 - UTP Exhibition Ltd., London, N 119
 - Utrechter Messen, N 201, 372
- V**
- Vakuum, Deutsche Arbeitsgemeinschaft –, (DAGV), N 51
 - Vakuumphysik und -technik, Schweizerische Gesellschaft für –, N 51
 - Vakuum-Tagung, in Basel, 27. und 28. März 1969, N 51
 - Vanadium (V), Redoxverhalten von Oxo-3,5-disulfobrenzcatechinato- –, 269
 - Van't Hoff Memorial Lecture, C 50
 - Varian Laboratories, Walnut Creek (USA), M 336
 - Vario-KS-Kammer zur Entwicklung optimaler Chromatographiebedingungen, 428
 - Vaudoise; Société – des Sciences Naturelles, Section de Chimie, N 51, 75, 161, 200, 239, 371, 423, 514; V 48, 118
 - VDI (Verein Deutscher Ingenieure), C 423; N 76, 239, 307, 335, 336
 - Bildungswerk, 70 Lehrgänge, September bis Dezember 1969, N 335
 - Jahrestreffen 1969, in Bayreuth, 30. September bis 2. Oktober, N 335
 - Verfahrenstechnische Gesellschaft (VTG), N 76, 239, 335
 - VÉGH A. M 337
 - Verband Europäischer Lehrmittelfirmen, N 515
 - Verband für die Materialprüfungen der Technik, Schweizerischer –, N 423
 - Verband Schweizerischer Abwasserfachleute, C 306
 - Verband Schweizerischer Werbegesellschaften (vsw), N 425
 - Veredlung synthetischer Fasern; Chemische und physikalische Grundlagen der –, Forum auf Schloß Elmau, 5. bis 11. April 1970, N 372
 - Verein der Chemiker-Coloristen, Schweizerischer –, C 200; N 515

- Verein Deutscher Ingenieure, C 423; N 76, 239, 307, 335, 336
- Verein Deutscher Maschinenbauanstalten (VDMA), Fachgemeinschaft Apparatebau, N 335
- Verein für Kältetechnik, Schweizerischer -, N 335
- Verein Österreichischer Chemiker, N 240
- Verein der Textilchemiker und Coloristen (VTCC), N 372
- Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure, N 239
- Vereinigung für Atomenergie, Schweizerische -, N 119, 162
- Vereinigung der Lack- und Farbenchemiker, Schweizerische -, N 371
- Verfahrenstechnik, Die Bedeutung der Stofftransportkolonne in der -, 245
- Verfahrenstechnik, Forschung und Lehre, N 76
- Verfahrenstechnik, Forschungsgesellschaft - e. V. N 335
- Verfahrenstechnik, Fortschritte der -, Band 8, B 341
- Verfahrenstechnik, Hochschulausbildung in -, 345
- Verfahrenstechnik in der Lebensmittelindustrie, Die Grundlagen der -, B 521
- Verfärbung von Polyacrylnitril, Über die thermische -, V 275
- VERGNAUD J.-M. M 338
- Versammlungsberichte, 42, 112, 160, 180, 231, 273, 305, 333, 512; M 53
- Verteilung, Methoden der multiplikativen -, 57
- VET VAN DER, V 273
- Vibrational Spectroscopic Studies of Some Aliphatic Sulfur Containing Compounds, The -, 331
- vicinaler Diole, Über die Umsetzung - mit Dimethylformamid-dimethylacetal, 267
- VIEBAHN W. 430
- VIELVOYE L. 485
- VILLERMAUX J. M 337
- Vinyl Polymerization, Structure and Mechanism in -, B 342
- Vinylacetat, Die Ermittlung der Reaktionsparameter bei der Kopolymerisation von - mit 2-Äthyl-hexyl-acrylat bei hohen Umsätzen, 393
- VISCHER F. C 200
- VISCONTI G. 236
- VISCONTINI M. 236
- Voacristine, Transformations of - in Boiling Glacial Acetic Acid, 400
- VOGEL H. N 306
- Vogt-Schild AG, Verlag, Solothurn, N 306
- VÖLLMIN J.A. 236
- Voltametrie, Inverse Polarographie und -, B 521
- VON DER MÜHLL P.-A. 236
- Vorträge, N 51, 75, 161, 200, 239, 371, 423, 514
- W
- WAERDEN B.L. VAN DER, C 514
- WAGNER H. 234
- WAGNER H.G. N 51, 75
- WAGNIÈRE G. C 514; V 184
- WAKSMAN S.A. N 162
- WALDESBUHL T. 237; C 239
- WALRAVEN J.J. M 337
- WALSER R.P. 236
- WANDER G. C 423
- Dr.A. Wander AG, Bern, C 423
- WANDERS G. C 514
- Wandlerprüfeinrichtung; Neue, selbstabgleichende und registrierende -, 312
- Otto-Warburg-Medaille, C 118
- Warner Chilcott Award, C 370
- Wasser, Die Adsorption von - an Metallen und Metalloxiden, V 305
- Wasser; Der Mensch und das -, Internationale Ausstellung in Paris, 30. September bis 5. Oktober 1969, N 335
- Wasserähnliche Lösungsmittel, B 282
- wässrigen Elektrolytlösungen, Das Potential in der Umgebung einer Ionenladung in -, 146; V 188
- Wasserkonservierung, Luftverschmutzung und - in der Kupfer- und Aluminiumindustrie, N 371
- Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz; Eidgenössische Anstalt für -, C 306, 334
- wäßriger Lösung, Über die Bildungsweise von Polyanionen in -, 430, 494
- Waste Water; Industrial Congress on Industrial -, in Stockholm, 2. bis 6. September 1970, N 515
- WATERS J.L. M 337
- Waters Associates, Inc., Framingham (USA), M 337
- WEBER, N 424
- WEBER J.E. C 334
- WEFING H. 430
- WEHRLI H. C 118
- WEHRLI P. 236
- WEIBEL E. C 239
- WEIGLE J. C 75
- WEIJERS H.A. C 306
- WEIL R. 235
- WEILENMANN J.C. C 423
- WEINBERG F. C 118
- L(+)-Weinsäure, Razemattrennung des D,L-Amino-1-butanols mit -, 399
- WEISS A. N 239
- Weizmann-Institut in Rehovoth (Israel), C 514
- WELLER A. N 75, 239
- Werbegeellschaften, Verband Schweizerischer -, N 425
- WERTHEMANN L. 236
- Western Australian Institute of Technology, Bentley, 465
- Westfälische Wilhelm-Universität, Münster, 133
- Westinghouse Research Laboratories, Pittsburgh (Pennsylvania), 472
- WESTRUM E.F. N 307
- Whatman-«advanced»-Ionenaustausch-Cellulosen, 84
- WHEELER J.A. C 50
- WIDERÖE R. C 238
- WIDMER H. N 239
- WIEDEMANN H.G. 266
- WIEDERKEHR R. 236
- WIELAND T. 150, 154
- WIESMANN D. 235
- WIGHTMAN A.S. C 514
- WIJK R. VAN, M 337
- Thomas and Elizabeth Williams Fund, 470
- WINCHELL H.S. C 370
- WINKLER W. N 161
- WINNACKER E.-L. 236
- WINTER W. C 161
- WINTERHALTER K.H. C 200
- WIRTH M. 237
- Wirtschaft, 54, 78, 120, 163, 202, 241, 278, 307, 338, 373, 425, 517
- WISS O. C 118
- Wissenschaftliche Taschenbücher, Band 21: Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, B 206
- Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, N 515
- wissenschaftlichen Forschung, Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der -, 35, 71, 73, 85, 109, 111, 179, 181, 230, 231, 266, 273, 369, 408, 413, 416, 422; C 277; N 278; V 187
- Wissenschaftsrat, Schweizerischer -. M 53
- WIZINGER R. 234
- M. Woelm, Eschwege, M 336
- WOHLLEBEN G. M 338
- WOKER GERTRUD, M 54
- WOODMAN T.P. 237
- WOODTLI R. 35
- World Health Organization (WHO), N 51
- WYLER H. C 118
- Y
- YANT W.P. C 514
- Yant-Gedächtnispreis 1970 der American Industrial Hygiene Association, C 514
- Ylides; International Symposium on -, in Leicester (England), 14. bis 16. Juli 1970, N 515
- YOUNG B.R. 485
- YOURGRAU W. C 514
- yttrium, lanthane et lutécium; Etude par RMN des éthylènediaminotétracétates de scandium, -, 271
- Yugoslav Atom Energy Commission, N 277

Z

- ZADO F.M. M 338
 ZANESCO C. 33
 Carl Zeiß, Oberkochen, V 46
 ZELEWSKY A.v. C 306, 423; V 193
 Zell- und Molekularbiologie, Schweizerische Gesellschaft für –, C 239
 Zellcheming; 64. Hauptversammlung des Vereins –, in Baden-Baden, 23. bis 27. Juni 1969, N 239
 ZEMP G. 237
 ŽEMVA B. M 338
 Zentralverband schweizerischer Milchproduzenten, C 306
 Zentrifugation im Dichtegradienten, Trennung biologischer Partikel durch –, 85
 Zerfall von Pentazadienen in protischen Medien, Über den –, 511
 ZETTLER H. 430
 ZIEGLER E. N 371, 423
 ZIEGLER H.J. N 336, 372
 ZIEGLER K. C 50
 ZIEHL, 244
 ZIMMERLI B. 235
 ZIMMERMANN, N 423
 ZIMMERMANN H. N 200
 Zink; Über die Umsetzung von 1,1,2,2-Tetrakis-brommethyl-cyclopropan und 1,1,2,2-Tetrakis-brommethyl-cyclobutan mit – bzw. Natrium, 225; Erratum 284
 Zink(II); Die Komplexe der Anionen der Triäthylentetraminhexa-essigsäure mit Calcium(II), Kupfer(II) und –, C 191
 Zinkhydroxidnitrat II, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Kristallstruktur und Topotaxie, V 195
 Zinn, Anwendungs- und Forschungsaspekte der Organo- – -Chemie, 313
 Zirkons, Zur Struktur von Hydrolysepolymeren des vierwertigen –, V 193
 ZOLLINGER H. N 51
 Zonenschmelzen, 64
 Zuckerfabrikation und -raffination (Rohr- und Rübenzucker), N 424
 Zuckerosazone, Beziehung zwischen Struktur und optischen Eigenschaften der – während der Isomerisierung in Lösung, 133
 Zuckertransport im Dünndarm, Saccharase und –, V 112
 ZUIDERWEG, V 50
 ZURFLÜH R. 234
 Zürich, Chemische Gesellschaft –, 125; C 51, 75, 161, 200, 239, 423, 514; V 160, 273, 333
 Zusammensetzung der Lebensmittel; Die – (Nährwert-Tabellen), III. Lieferung, B 521
 Züscha-Hallen, Zürich, N 201
 ZWAHLEN B. C 423
 Zweischnittmechanismus bei der Komplexbildungsreaktion von Cu^{2+} und 5,5,7,12,14,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan, V 193
 Zyklisierung von Antrimiden zu Phthaloylcarbazolen, V 185

Moderne Methoden der Stofftrennung 1

Fachtagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 2. Schweizerischen Treffen für Chemie, 12. und 13. September 1968, in Basel

Über spezielle Probleme der meßtechnischen Kennzeichnung von Schwebestoffen*

Von B. BÖHLEN

Technisch-Chemisches Laboratorium ETH, Zürich

Summary

Particle size distribution and concentration are important characteristics of aerosols with respect to their physical, chemical and hygienic properties. In a first part methods are discussed which are adapted for sampling, concentration measurement by weighing or microscopic counting, and particle size determination by microscopic sizing. In a second part light scattering methods for the simultaneous measurement of concentration and particle size are described. The influence of particle scattering properties, non-isokinetic sampling and coincidence loss on the accuracy of measured values is discussed. Finally a device, used for the external dilution of highly concentrated aerosols is described.

1. Einleitung

Mit den nachfolgenden Ausführungen soll versucht werden, spezielle Probleme aufzuzeigen, wie sie bei der meßtechnischen Kennzeichnung von Schwebestoffen in Erscheinung treten. In einem ersten Teil wird das Gebiet näher charakterisiert. Weiter wird in einer allgemein gehaltenen Übersicht auf die wichtigsten Methoden und ihre apparativen Hilfsmittel eingegangen, um schließlich anhand der detaillierten Beschreibung einer speziellen, nach dem Streulichtprinzip arbeitenden Methode einige wesentliche meßtechnische Probleme aufzuzeigen.

Als Schwebestoffe oder Aerosole werden feste oder auch flüssige Stoffe in feinsten Verteilung bezeichnet, die sich in einem gasförmigen Dispersionsmittel im Schwebestand befinden. Hinsichtlich der Teilchengröße sind Schwebestoffe in den kolloiddispersen Zustand einzuordnen. Eine scharfe Abgrenzung des Größenbereiches ist allerdings oft wenig sinnvoll. In den folgenden Ausführungen sollen auch Teilchengrößen bis zu einigen Mikrometern in den Begriff «Schwebestoffe» einbezogen werden.

Schwebestoffen kommt in zahlreichen Arbeitsbereichen der Technik, der Medizin und Gewerbehygiene,

dann aber auch in der Meteorologie, eine wichtige, wenn auch oft negativ zu bewertende Bedeutung zu. Die physikalischen, chemischen und mechanischen Eigenschaften von Schwebestoffen werden maßgeblich durch die Stoffart, dann aber auch durch die Konzentration, die Teilchengröße bzw. die Teilchengrößenverteilung bestimmt. In den weiteren Betrachtungen soll nun speziell den beiden letzteren Kennwerten Beachtung geschenkt werden. Entsprechend den Erscheinungsformen der Schwebestoffe kommt diesen Kennwerten eine spezifische Bedeutung zu:

Anwendungsgebiet	Spezifische Bedeutung Konzentration	Teilchengröße
Entstaubungstechnik	Staubemission Entstauberwirksamkeit Materialverluste	Abscheidbarkeit Trägheit
Arbeitsplatzhygiene	Schädlichkeit	Lungengängigkeit
Meteorologie	Immission Kondensationsausmaß	Kernwirkung
Reine Räume	Störungsanfälligkeit Verschmutzung	Ausmaß der Störwirkung

Abb. 1. Bedeutung von Schwebestoffkonzentration und Teilchengröße in einzelnen Arbeitsgebieten

- In der Entstaubungstechnik erfolgt die Bewertung der Staubemission und der Wirksamkeit von Entstaubungsmethoden aufgrund der Schwebestoffkonzentration. Die Abscheidbarkeit von Schwebestoffen mit Hilfe von Entstaubern ist im wesentlichen von der Teilchengröße abhängig.
- In der Medizin und Arbeitsplatzhygiene wird die Schädlichkeit eines Schwebestoffes nicht nur aufgrund der Stoffart, sondern auch aufgrund der Schwebestoffkonzentration und der Teilchengröße bewertet. Letztere entscheidet bekanntlich über die sogenannte

* Vorgetragen am 2. Schweizerischen Treffen für Chemie, anlässlich der 4. ILMAC, September 1968, in Basel.

«Lungengängigkeit» von Schwebestoffen, wobei Teilchengrößen von unter $5\text{ }\mu\text{m}$ bevorzugt in die Atemwege gelangen.

- Schwebestoffe in der Atmosphäre können einerseits für schädliche oder belästigende Immissionen verantwortlich sein. Andererseits stellen Schwebestoffteilchen Kerne für Kondensationsvorgänge dar und sind an der Dunst-, Nebel- und Wolkenbildung maßgeblich beteiligt. In beiden Fällen sind die zu erwartenden Erscheinungen sowohl von der Konzentration wie auch von der Teilchengröße abhängig.
- Schließlich muß in verschiedenen Zweigen der Feinmechanik, Elektronik und Chemie das Auftreten von Schwebestoffen in Fabrikations- und Fertigungsräumen in Betracht gezogen werden. In den sogenannten «reinen Räumen» stellen die Schwebestoffkonzentration und die Teilchengröße wichtige Kriterien für die Gewährleistung minimaler Störanfälligkeit höchst empfindlicher Instrumente und Instrumententeile oder für die Reinheit und Qualität von empfindlichen pharmazeutischen, makromolekularen oder photographischen Erzeugnissen dar.

Diese Tatsachen zeigen, daß zur Beurteilung des Zustandes, der Eigenschaften und Auswirkungen von Schwebestoffen eine Kennzeichnung mittels geeigneter Meßmethoden von großer Bedeutung ist.

2. Charakteristische Kenngrößen

Wie eben erwähnt, stellen die Schwebestoffkonzentration und die Teilchengröße wichtige Kennwerte dar:

Konzentrationsmasse

Massenkonzentration	mg m^{-3}
Anzahlkonzentration	Teilchen m^{-3}

Kennzeichnung der Teilchengröße

- Hauptabmessungen eines Teilchens
- geometrischer Äquivalentdurchmesser
- Sinkgeschwindigkeits-Äquivalentdurchmesser
- elektrischer Widerstands-Äquivalentdurchmesser
- optischer Äquivalentdurchmesser

Kennzeichnung der Teilchengrößenverteilung

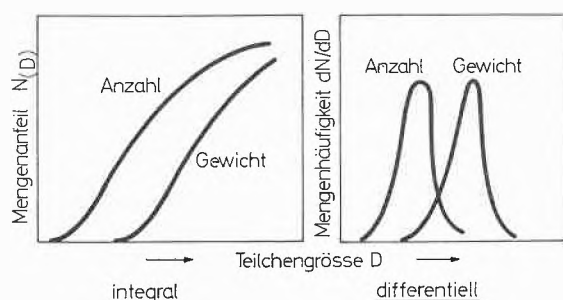


Abb. 2. Charakteristische Kenngrößen disperser Feststoffe

Als Konzentrationsmaß dient üblicherweise die auf die Volumeneinheit bezogene Masse Schwebestoff in mg/m^3

oder aber die Teilchenanzahl pro Volumeneinheit (T/m^3). Die Teilchengröße kann nur für geometrisch definierte Formen exakt charakterisiert werden. Im allgemeinen werden aber unregelmäßig geformte Teilchen auftreten. Brauchbare Maßzahlen bei mikroskopischer Kennzeichnung sind in diesen Fällen statistische Hauptabmessungen, z. B. die Projektionsflächenhalbierende, die Projektionslänge in einer vorgegebenen Richtung oder der Durchmesser des der Teilchenprojektion umschriebenen Kreises.

Wichtige Maßzahlen stellen sodann die sogenannten Äquivalentdurchmesser dar. Äquivalentdurchmesser bedeutet, daß einem beliebigen Teilchen derjenige Durchmesser eines kugelförmigen Teilchens gleicher Stoffart zugeordnet wird, das denselben Meßeffect erzeugen würde wie z. B. gleiche Projektionsfläche, Sinkgeschwindigkeit, elektrische Widerstandsänderung oder Streulichtintensität. Da Schwebestoffe praktisch immer polydispers, d. h. mit mehr oder weniger breitem Teilchengrößenspektrum, auftreten, ist es sinnvoll, die Kennzeichnung durch Häufigkeitsverteilungen vorzunehmen. Es kann dabei eine integrale bzw. Summenverteilung oder eine differentielle bzw. Dichteverteilung gewählt werden.

Als Mengenart kann die Masse oder die Teilchenanzahl verwendet werden. Es genügt der Hinweis, daß Massen- und Anzahlverteilung unterschiedliche Werte aufweisen.

Die Breite der Teilchengrößenspektren ist je nach Schwebestoffart recht verschieden:

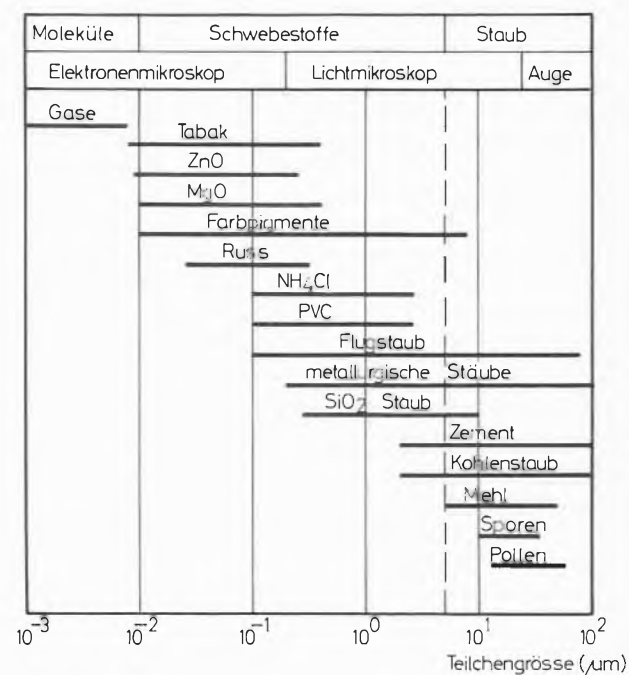


Abb. 3. Teilchengrößenbereich einiger Schwebestoffe

Als Anforderung an eine universell anwendbare Meßmethode müßte definitionsgemäß die Bedingung einer Teilchengrößenerfassung im Bereich von 10 bis $10^{-2}\text{ }\mu\text{m}$

gestellt werden. Diese Anforderung ist in methodischer Hinsicht aber außerordentlich schwierig zu erfüllen.

Noch viel extremer treten die Anforderungen an eine Universalmethode bei Konzentrationsmessungen in Erscheinung:

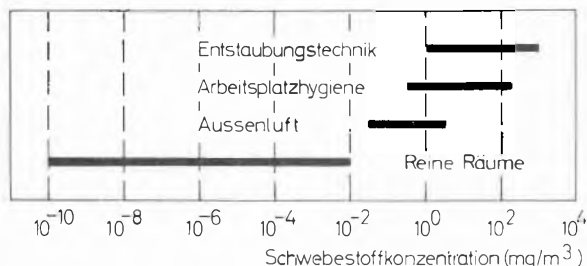


Abb. 4. Bereich von Schwebestoffkonzentrationen für einzelne Anwendungsgebiete

- In der Entstaubungstechnik liegen die interessierenden Konzentrationsbereiche im allgemeinen über 1 mg Schwebestoff/m³ Gas.
- In der Arbeitsplatzhygiene sind Konzentrationen im Bereich von 0,5 bis 200 mg/m³ für eine Beurteilung der Schwebestoffsituation von Interesse.
- Bei Außenluftuntersuchungen sind Konzentrationen zwischen 0,05 und 5 mg/m³ als Richtwerte zu betrachten.
- Die Beurteilung von «Reinen Räumen» schließlich erfordert die Erfassung von Konzentrationswerten zwischen etwa 10^{-2} und 10^{-10} mg/m³ Raumluft.

Diese Anforderungen schließen eine Universalmethode aus. Die heute bekannten Meßmethoden sind zur Erfassung von Teilabschnitten dieser Teilchengrößen- und Konzentrationsbereiche geeignet.

3. Meßmethoden

3.1. Allgemeine Einteilung

Im weiteren soll nun die Meßmethodik allgemein umschrieben werden, wobei nur solche Methoden in Betracht gezogen werden, die nebst einer Konzentrationsbestimmung auch eine Kennzeichnung der Teilchengröße, u. U. unter Zuhilfenahme einer ergänzenden Methode, gestatten.

Die Methoden sind derart mannigfaltig in Meßprinzip, Anwendung und Aufbau, daß eine Detailbeschreibung den Rahmen dieses Aufsatzes sprengen würde. Es sollen deshalb mehr grundsätzliche Erwägungen für eine vergleichende Beurteilung maßgebend sein.

Hinsichtlich der Meßverfahren kann eine erste Aufteilung etwa wie folgt vorgenommen werden:

- Meßverfahren unter Anwendung eines für die Abscheidung des Schwebestoffes aus dem Trägergas geeigneten Trennverfahrens.
- Meßverfahren, die eine direkte Kennzeichnung des dispersen Stoffes im Schwebestoffzustand ermöglichen.

3.2. Meßmethoden mit Schwebestoffabscheidung

Die Verfahren mit vorangehender Schwebestoffabscheidung können weiter unterteilt werden in:

- Methoden, die eine gravimetrische Mengen- bzw. Konzentrationsbestimmung erlauben und bei ausreichender Schwebestoffmenge eine Teilchengrößenerfassung mittels der üblichen Methoden der Korngrößenanalyse gestatten.
- Eine Gruppe von Methoden erfordert eine mikroskopische Teilchenzählung zur Konzentrationsbestimmung. Die Teilchengrößenanalyse erfolgt ebenfalls mikroskopisch.
- Eine letzte Gruppe von Methoden basiert auf den speziellen Eigenschaften von Schwebestoffen in abgedehntem Zustand. So kann die Schwärzung eines Filterpapiers, dessen Reflexionsvermögen vor und nach der Abscheidung, die Absorption von β -Strahlung oder schließlich der Druckabfall eines Filters nach dessen Belegung als Maß für den Schwebestoffgehalt eines Gasstromes herangezogen werden. Es handelt sich durchwegs um indirekte Methoden, die zur Interpretation Eichbeziehungen benötigen, die ihrerseits in erheblichem Ausmaß vom Schwebestoffzustand abhängig sind. Da diese Methoden keine Teilchengrößenanalyse ermöglichen, soll nicht näher auf sie eingetreten werden.

Die Prinzipien, die meßtechnisch für die Abscheidung von Schwebestoffen zur Anwendung gelangen, sind fast durchwegs dieselben wie in der Entstaubungstechnik:

Filtration

Ein erstes Prinzip ist die Abscheidung durch Filtration, wie sie in zahlreichen Typen von Filtergeräten verwirklicht ist. Die Abscheidung von Schwebestoffteilchen geschieht je nach Teilchengrößen entweder durch Diffusions-, Sieb-, Sperr- oder Trägheitseffekte oder durch elektrostatische Kräfte bzw. durch eine Kombination dieser Mechanismen.

Zentrifugalkräfte

Ein weiteres Prinzip benützt die Bewegungsmechanik von Schwebestoffteilchen im Zentrifugalfeld zur Abscheidung:

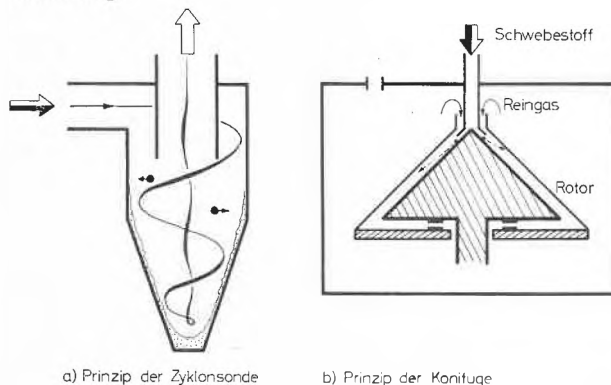


Abb. 5. Abscheidung mittels Zentrifugalkräften

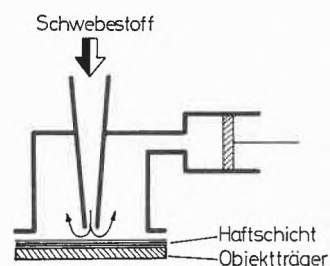
Die wirksamen Zentrifugalkräfte können durch eine Rotationsströmung in einem Kleinzyklon bzw. einer Zyklonsonde oder in einer Zentrifuge erzeugt werden. Beispiele für die letztere Abscheideart sind die Konifuge und das Aerosolspektrometer von GÖTZ.

Bei der Konifuge strömt aerosolfreie Luft in einen rotierenden Konusspalt ein und fließt laminar zur Rotorbasis ab. Das Aerosol wird an der Konusspitze zugesetzt, und die Teilchen werden entlang definierter Bahnen nach Größe getrennt auf einem in der Rotoraußenwand eingebauten Objektträger abgeschieden.

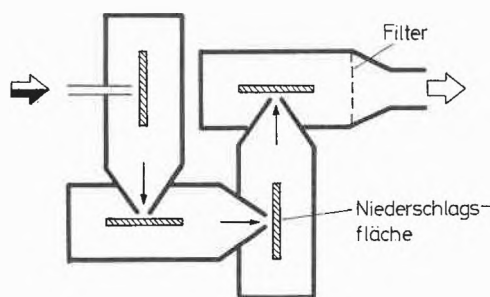
Der Zyklon eignet sich für gravimetrische Messungen, das Prinzip der Konifuge für mikroskopische Teilchenanzahlbestimmungen.

Prallabscheidung

Dem Abscheidemechanismus nach teilweise ähnlich sind die Methoden der Prallabscheidung, wie sie im Konimeter und im Kaskadenimpaktor zur Anwendung gelangen:



a) Prinzip des Konimeters



b) Prinzip des Kaskadenimpaktors

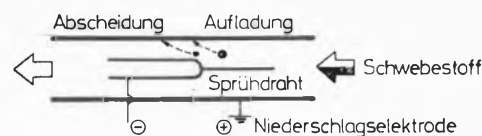
Beim Konimeter wird die schwebestoffhaltige Luft mittels einer Pumpvorrichtung durch eine Düse gesaugt und trifft mit hoher Geschwindigkeit auf eine Niederschlagsfläche, z. B. einen Objektträger. Bei der Umlenkung des Luftstrahles werden die Teilchen zufolge der wirksamen Trägheitskräfte ausgeschleudert und bleiben auf der Niederschlagsfläche haften.

Nach dem gleichen Prinzip arbeitet der Kaskadenimpaktor, wobei ein mehrstufiges System von Düsen zur Anwendung gelangt. Durch sukzessive Verkleinerung des Düsen-Platten-Abstandes kann eine partielle Teilchengrößenfraktionierung erzielt werden.

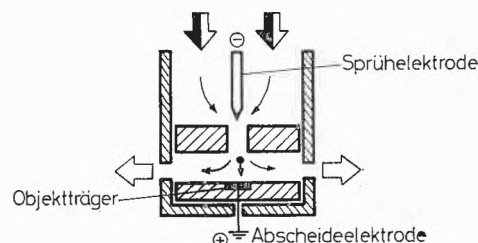
Beide Geräte erfordern eine mikroskopisch durchgeführte Teilchenanzahl- und Teilchengrößenbestimmung.

Elektrostatische Abscheidung

Ein weiteres Abscheideprinzip ist die elektrostatische Abscheidung: Es basiert auf der Wanderung geladener Schwebestoffteilchen im elektrischen Feld. Die Aufladung der Teilchen erfordert eine bei hohen Spannungen erzeugte Koronaentladung. Elektrostatische Abscheider



a) für gravimetrische Bestimmung



b) für Anzahl-Bestimmung

Abb. 7. Elektrostatische Abscheidung

Abb. 6. Abscheidung mittels Trägheitskräften

enthalten deshalb eine draht- oder spitzenförmige Sprühelektrode und eine entgegengesetzt polare Niederschlagsselektrode. Letztere kann, wie in Abb. 7b angedeutet, einen für die Elektronenmikroskopie geeigneten Objektträger aufnehmen, wie dies in elektrostatischen Punktabscheidern verwirklicht ist. In der Staubwaage von GAST befindet sich die Niederschlagsselektrode am Waagebalcken einer Mikrowaage, die eine direkte Wägung erlaubt.

Die elektrostatische Abscheidung eignet sich je nach Anordnung für gravimetrische Konzentrationsbestimmungen oder solche durch mikroskopische Teilchenzählung.

Thermodiffusion

Schließlich können die in einem Temperaturfeld auftretenden Radiometerkräfte in den Thermalpräzipitatoren (Abb. 8) für die Schwebestoffabscheidung ausgenutzt werden. Im Gebiet der mittleren freien Weglänge der Luft werden Teilchen derselben Größenordnung durch die Ungleichheit der Molekelimpulse auf der kälteren und wärmeren Partikelseite in Richtung der kalten

Zone bewegt. Das Prinzip läßt sich so verwirklichen, daß in einer Spaltkammer zwischen zwei Niederschlagsflächen ein aufgespannter Heizdraht die erforderliche Temperaturdifferenz von bis zu 120°C erzeugt. Es resultieren mittlere Temperaturgradienten von einigen hundert °C/cm. Eine Konzentrationsbestimmung erfolgt durch Teilchenzählung.

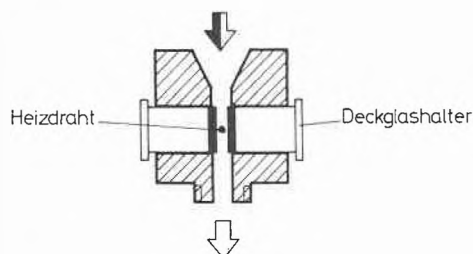


Abb. 8. Schema eines Thermalpräzipitator-Meßkopfes

Bewertung der Methoden

Eine Bewertung der einzelnen Methoden ist, abgesehen von Problemen der repräsentativen Probenahme, aufgrund des erfassbaren Korngrößenbereiches bzw. der Abscheidewirksamkeit sowie der erforderlichen Probenahmedauer möglich.

Abscheideprinzip	Abscheidegeräte	Grenzkorn μm	Art der Konzentrationsmessung
Filtration	Filtergeräte	0,1	Anzahl/Gewicht
Zentrifugalfeld	Zyklon	1,0	Gewicht
	Konifuge		
	Aerosolspektrometer	0,05	Anzahl
Prallabscheider	Konimeter	0,5 bis 1,0	Anzahl
	Impaktor		
Elektrostatisches Feld	Elektrostatische Präzipitoren	0,01	Anzahl/Gewicht
Thermodiffusion	Thermalpräzipitoren	0,01	Anzahl

Abb. 9. Abscheidewirksamkeit und Art der Konzentrationsmessung

Das Prinzip der Filtration gestattet mittels hochwirksamer Filterpapiere und Membranfilter eine annähernd quantitative Abscheidung von Teilchengrößen bis hinunter auf 0,1 μm .

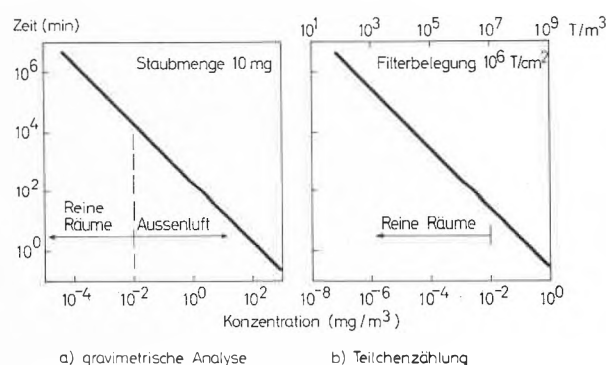
Die entsprechenden Erfassungsgrenzen liegen für Meßzyklone bei 1 μm , beim Aerosolspektrometer bei 0,05 μm , für Prallabscheider bei 0,5 bis 1 μm , für elektrostatische Abscheider bei 0,01 μm , ebenso für Thermalpräzipitoren.

Daraus ist ersichtlich, daß bezüglich der Teilchengrößen mit quantitativer Abscheidung erhebliche Unterschiede bestehen. Angewandt auf Schwebestoffe mit breitem Teilchengrößenspektrum, bedeutet dies, daß die

einzelnen Methoden voneinander abweichende Konzentrations- und Teilchengrößenwerte liefern müssen. Diese Tatsache erschwert vergleichende Untersuchungen über die Eigenschaften, das Verhalten und die Wirkung von Schwebestoffen in erheblichem Ausmaß, sofern nicht ein und dieselbe Methode zur Anwendung gelangt.

Zusätzlich ergeben sich bei der mikroskopischen Auswertung von Präparaten erhebliche Schwierigkeiten. Ist eine Konzentrationsbestimmung durch statistische Auszählung noch einigermaßen sicher, so erschwert sich die Teilchengrößenanalyse durch den Umstand, daß vielfach ein Übergang vom Lichtmikroskop zum Elektronenmikroskop notwendig wird. Die korrekte Überlappung an der Nahtstelle der beiden Mikroskopbereiche ist dabei zumeist mit großen Unsicherheiten behaftet.

Ein weiteres Bewertungskriterium stellt die Probenahmedauer dar. Sie entscheidet in gewissen Fällen darüber, ob kurzzeitig auftretende Änderungen des Schwebstoffzustandes erfaßt werden können.

Abb. 10. Beurteilung der Probenahmedauer für ein Filtergerät. Filterdurchsatz 3 m³/h. Wirksame Filterfläche 15 cm². Partikelgröße 1 μm

Es wird dies sofort an einem Beispiel ersichtlich: Ein Filtergerät mit einer wirksamen Filterfläche von 15 cm² und einem Gasdurchsatz von 3 m³/h wird für die Abscheidung eines monodispersen Schwebstoffes der Korngröße 1 μm eingesetzt. Für eine gravimetrische Konzentrationsbestimmung wird eine minimal erforderliche Schwebstoffmenge von 10 mg vorausgesetzt, für eine Konzentrationsbestimmung aufgrund einer Teilchenzählung eine Filterbelegung von 10⁶ T/cm². Bei einer Konzentration von 1 mg/m³ ist bei gravimetrischer Analyse eine Probenahmedauer von 200 Minuten, bei Teilchenzählung eine solche von 0,3 Minuten erforderlich. Eine Konzentration von 10⁻² mg/m³ erfordert bereits Zeiten von 20 000 Minuten für gravimetrische Bestimmung und 30 Minuten bei Teilchenzählung.

Demzufolge ergeben sich unter der Anforderung einer Erfassung kurzzeitiger Konzentrationsschwankungen für die einzelnen Methoden folgende Anwendungsgebiete:

- Gravimetrische Methoden eignen sich praktisch nur auf dem Gebiet der Entstaubungstechnik.

- Meßmethoden mit einer Auswertung auf Anzahlbasis zeigen spezielle Eignung für gewerbehygienische Untersuchungen und Außenluftanalysen.
- Die Kennzeichnung von Schwebestoffen in «Reinen Räumen» ist mit den erwähnten Methoden nicht möglich.

3.3. Meßmethoden ohne Schwebestoffabscheidung

Damit soll auf die zweite Hauptgruppe von Methoden eingegangen werden, die eine Kennzeichnung von Schwebestoffen ohne vorgängige Abscheidung im Schwebestoffzustand gestatten. Es sind dabei zwei Untergruppen zu unterscheiden:

- Eine erste Gruppe von Geräten arbeitet integral, d.h. ein Meßeffect wird mit einer Vielzahl von Teilchen erzeugt. Zur Messung werden dabei wiederum spezifische physikalische Eigenschaften von Schwebestoffteilchen ausgenutzt. Bekannte Meßprinzipien sind die Lichtextinktion bei Rauchdichtmessern, die Streulichtmessung bei Tyndalloskopen und integralen Streulichtphotometern, die Schwächung eines elektrischen Stromes im ionisierten Gas zufolge der Kleinionenlagerung sowie die Erzeugung und Ableitung von Kontaktelektrizität. Die integral arbeitenden Geräte erlauben es, wohl Konzentrationsmessungen durchzuführen, nicht aber eine Teilchengrößenanalyse vorzunehmen.
- Diesbezüglich günstigere Eigenschaften zeigt eine zweite Untergruppe von Methoden, die an Einzelteilchen Meßeffecte erzeugt und auswertet. Diese basieren auf dem Prinzip der Streulichtmessung. Kommerzielle, nach diesem Prinzip arbeitende Geräte sind der ROYCO-Particle-Monitor und das Bausch & Lomb Dust Counting System.

Diese Geräte ermöglichen die gleichzeitige Erfassung der Anzahlkonzentration und der Teilchengrößenverteilung und eignen sich speziell für die Anwendung im Konzentrationsbereich «Reine Räume».

Prinzip

Vorerst soll das Prinzip am Beispiel des ROYCO-Particle-Monitors kurz erläutert werden: Ein gebündelter Lichtstrahl fällt waagrecht auf eine optische Zelle. Die Zelle selbst wird senkrecht zum Lichtstrahl von der zu prüfenden schwebestoffhaltigen Luft mit definierter Volumengeschwindigkeit durchströmt. Befindet sich ein Staubteilchen kurzzeitig innerhalb der Meßzelle, so findet eine Lichtstreuung statt, vergleichbar mit dem Aufblitzen eines Staubteilchens in einem Sonnenstrahl. Das in 90°-Richtung gestreute Licht wird auf einem Photoverstärker aufgefangen, wobei ein Spannungsimpuls erzeugt wird. Die Impulsstärke stellt ein Maß für die Teilchengröße dar. Gleichzeitig wird eine Impulzzählung vorgenommen, die einen Wert für die Anzahlkonzentration liefert.

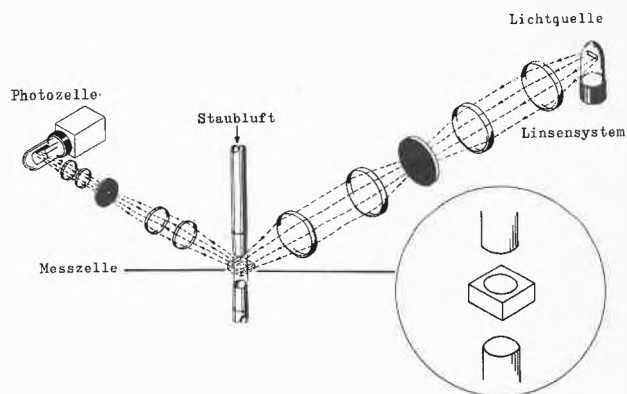


Abb. 11. Aufbau des optischen Meßsystems des ROYCO-Particle-Monitors

Das Meßprinzip ist an sich bestechend und einfach. Hinsichtlich Anwendung und Interpretation ergeben sich allerdings eine ganze Reihe von Problemen.

Streulichtcharakteristika

Ein erstes solches Problem betrifft den Zusammenhang zwischen der Streulichtintensität und der Partikelgröße, Partikelform und der stofflichen Beschaffenheit. Die Lichtstreuung hat ihre Ursache in vier physikalischen Vorgängen: der Beugung, der Oberflächenreflexion, der Brechung und der Reflexion an Innenflächen. Daraus läßt sich bereits ableiten, daß die Streuung von der Größe, Form und Art des Materials sowie von der eingestrahlten Wellenlänge abhängig sein muß. Die die Streuung auslösende Wechselwirkung zwischen Schwebestoffteilchen und Licht kann für drei Größenbereiche, die vom Verhältnis der Teilchengröße D zur Lichtwellenlänge λ bestimmt sind, mathematisch beschrieben werden:

Rayleigh-Streuung:

$$\begin{array}{ll} \text{Intensität:} & I_{sp} \text{ prop. } D^6/\lambda^4 \\ \text{Gültigkeitsbereich:} & D/\lambda < 0,1 \end{array}$$

Mie-Streuung

$$\begin{array}{ll} \text{Intensität:} & I_{sp} = f(D, \lambda, m, \text{Absorption}) \\ \text{Gültigkeitsbereich:} & 0,1 < D/\lambda < 1/m - 1 \end{array}$$

Großpartikelstreuung

$$\begin{array}{ll} \text{Intensität:} & I_{sp} \text{ prop. } D^2 \\ \text{Gültigkeitsbereich:} & D/\lambda > 1/m - 1 \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} I_{sp} & = \text{spezifische Streulichtintensität} \\ m & = \text{Brechungsindex} \\ D & = \text{Teilchendurchmesser} \\ \lambda & = \text{Lichtwellenlänge} \end{array}$$

Abb. 12. Gesetzmäßigkeiten der Lichtstreuung an Schwebestoffteilchen

- Die sogenannte *Rayleigh-Streuung* setzt dann ein, wenn die Teilchengröße wesentlich kleiner ist als die Lichtwellenlänge. Die obere Grenze liegt bei einem Durchmesser/Wellenlängen-Verhältnis von $D/\lambda \sim 0,1$. Für eine Wellenlänge von $0,5 \mu\text{m}$ bedeutet dies einen Teilchendurchmesser von $D \sim 0,05 \mu\text{m}$.

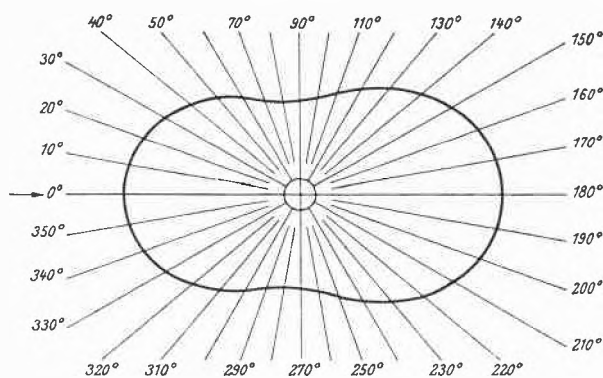
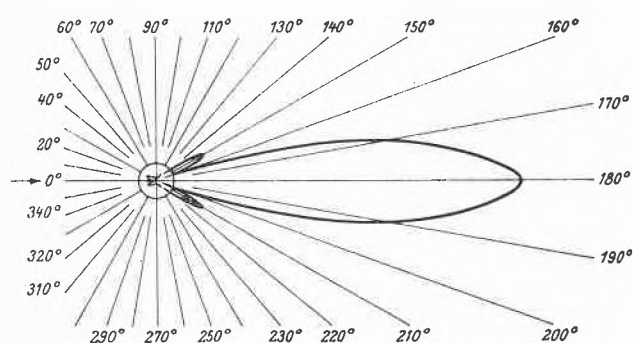
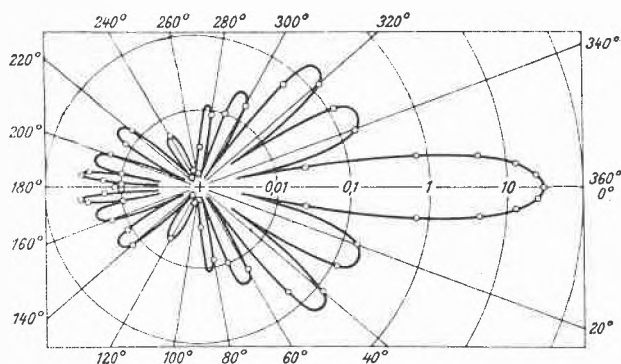
a) $D/\lambda = 0,13$, $m = 1,44$ b) $D/\lambda = 2,6$, $m = 1,44$ c) $D/\lambda = 8$, $m = 1,33$

Abb. 13. Strahlungsdiagramme nach J. OLAF, Staub 20 (1960) 40

- Sind Teilchengröße und Wellenlänge des Lichtes von gleicher Größenordnung, so gilt die sogenannte *Mie-Theorie*. Der Gültigkeitsbereich liegt bei $0,1 \leq D/\lambda \leq \frac{1}{m-1}$, wobei m den Brechungsindex bedeutet.
- Ist die Teilchengröße wesentlich größer als die Lichtwellenlänge, so gelten die Gesetzmäßigkeiten der *Großpartikelstreuung* in einem Meßbereich von $D/\lambda \geq \frac{1}{m-1}$.

Im Bereich der *Rayleigh-Streuung* gilt für die Streulichtintensität von Teilchen gleichen Brechungsindex in einer vorgegebenen Richtung Proportionalität zu D^6/λ^4 .

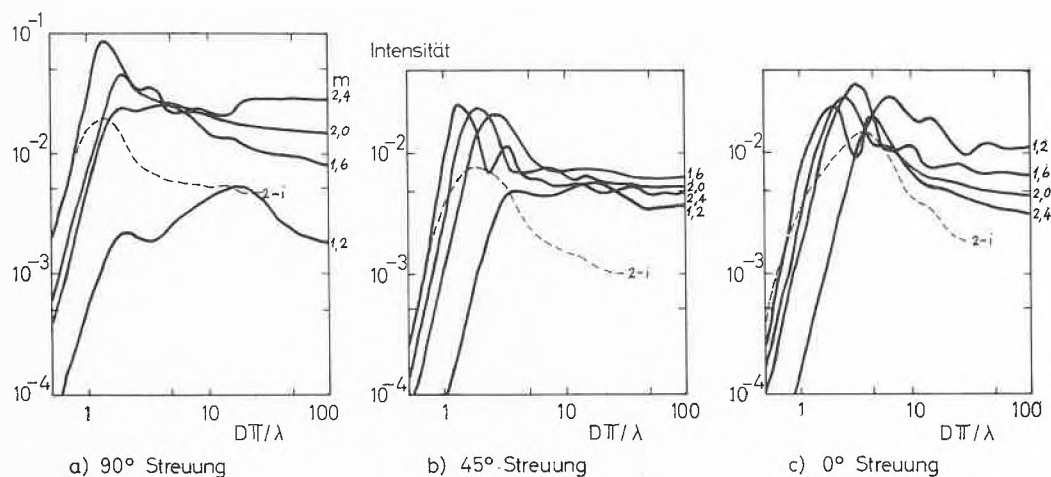
Für die *Mie-Streuung* sind die Zusammenhänge zwischen Streulichtintensität, Teilchendurchmesser und Lichtwellenlänge sehr komplex und unübersichtlich.

Für *Großpartikelstreuung* erweist sich die Streulichtintensität proportional zu D^2 .

Werden diese komplexen Verhältnisse graphisch dargestellt, so ergeben sich Verhältnisse gemäß Abb. 13. In den Strahlungsdiagrammen ist die relative Intensitätsverteilung in Abhängigkeit vom Beobachtungswinkel dargestellt. Abb. a gilt für ein D/λ -Verhältnis von 0,13 bei einem Brechungsindex von 1,44. Die Intensitätsverteilung erweist sich an der oberen Grenze der Rayleigh-Streuung noch als annähernd kugelsymmetrisch.

Mit einem D/λ -Verhältnis von 2,6 wird mit $m = 1,44$ eine ausgeprägte Vorwärtstreuung erhalten. Mit $D/\lambda \sim 8$, also bei Großpartikelstreuung, ergeben sich eine große Zahl von Nebenmaxima. Es ist zu beachten, daß die kleinen Maxima zufolge logarithmischer Teilung gedehnt sind.

Es geht daraus hervor, daß die Streulichtintensität in komplizierter Art und Weise um das Teilchen herum verteilt ist. Zusätzlich muß für die Ausnützung des Streulichtphänomens der Einfluß von Brechungsindex und Absorption auf die Lichtstreuung beachtet werden, ebenso – wie das vorangehende Bild gezeigt hat – der Beobachtungswinkel. Entsprechende Darstellungen sind in Abb. 14 zu finden:

Abb. 14.
Streulichtintensität
(DAVIES, *Aerosol Science*,
Academic Press, 1966)

Dargestellt ist die relative Streulichtintensität pro Einheit Projektionsfläche in Abhängigkeit vom Teilchenparameter D/λ , und zwar für Beobachtungswinkel von 90, 45 und 0° bzw. Vorwärtsstreuung; aufgrund der Intensitätskurven können folgende Schlüsse gezogen werden:

- Bei Teilchengrößen unter einem $D/\lambda = 1$ entsprechen den Wert nimmt die Streulichtintensität unabhängig vom Beobachtungswinkel sehr stark ab.
- Ist D/λ größer als 1, so durchlaufen die Intensitätskurven verschiedene Maxima. Der Einfluß des Brechungsindex nimmt entsprechend der Bandbreite in der Reihenfolge 90° – 0° – 45°-Streuung ab.
- Der Einfluß der Lichtabsorption, gegeben durch die für Kohlenstoffpartikel gültigen Kurven 2-i, zeigt im Fall der 90°-Streuung Abweichungen von der Größenordnung des Brechungsindexeinflusses. Gegenüber absorptionsfreier Streuung ist bei 0° und speziell bei 45°-Streuung der Absorptionseinfluß je nach Teilchengröße mehr oder weniger erheblich.

Diese grundlegenden Erkenntnisse zeigen, daß die komplexe Abhängigkeit der Streulichtintensität von Teilchendurchmesser, Form, Brechungsindex, Absorptionskoeffizient und Wellenlänge es praktisch verunmöglicht, exakte Korngrößenanalysen durchzuführen, sofern die Geräte nicht mit dem zu messenden Schwebestoff geeicht sind. Die Teilchengrößenbereiche der kommerziellen Geräte sind mit monodispersen Polystyrol-Latex-Aerosolen geeicht, die in Zerstäubern aus den käuflichen Polystyrol-Latex-Hydrosolen leicht hergestellt werden können.

Annähernd korrekte Meßergebnisse sind somit immer dann zu erwarten, wenn der zu messende Schwebestoff einen dem Eichaerosol ähnlichen Brechungsindex aufweist und keine Absorption stattfindet.

Der Einfluß der Materialart geht aus Abb.13 hervor. Es sind die Durchgangssummenkurven von Polystyrol-Latex, Natriumchlorid und Kaliumdichromat dargestellt. Die Durchgangssummenkurven wurden einerseits mittels eines ROYCO-Particle-Counters (Gerät mit 90°-Streuung), andererseits mit Hilfe elektronenmikroskopischer Auswertung bestimmt.

Für das Eichaerosol ist eine weitgehende Übereinstimmung der beiden Methoden festzustellen, während für Natriumchlorid-Aerosol merkbare Abweichungen in Erscheinung treten. Ein deutlicher Unterschied resultiert für absorbierendes Kaliumdichromat. Die mittleren Durchmesser der beiden Häufigkeitsverteilungen differieren mit 0,4 und 0,5 μm bei 50% Durchgang um etwa 20%. Erwartungsgemäß hat eine Absorption eine Verschiebung der Streulichtintensität nach kleineren Werten zur Folge. Die gemessenen Teilchengrößen für Natriumchlorid und Kaliumdichromat haben somit die Bedeutung eines Äquivalentdurchmessers, der diejenige Teilchengröße von Polystyrol angibt, die denselben Streulichtimpuls erzeugt wie das betreffende Schwebestoffteilchen.

Das Problem ist zweifellos für Relativmessungen, z. B. bei Überwachungsaufgaben in «Reinen Räumen», nicht schwerwiegend. Für Entstauberprüfungen im Routinebetrieb ist es andererseits möglich, nach entsprechender Neueichung des Gerätes Absolutmessungen durchzuführen, sofern die Streulichteigenschaften des Prüfaerosols überhaupt eine Eichung erfordern. WHITBY konnte

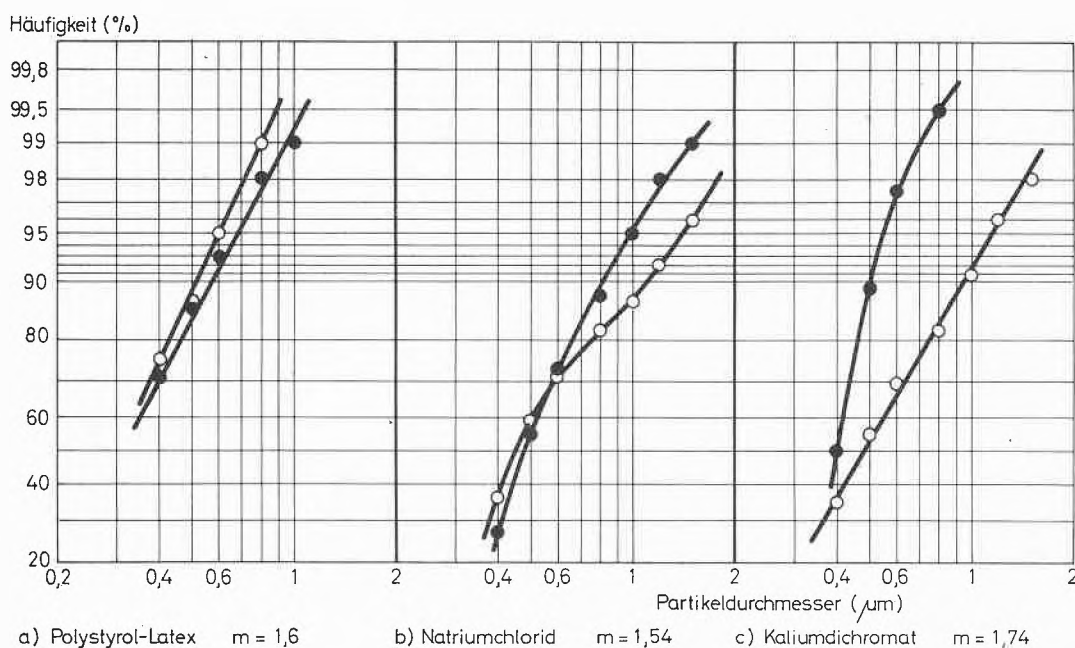


Abb. 15. Durchgangssummenkurven von drei Schwebestoffarten

● ROYCO-Gerät, ○ Elektronenmikroskop

beispielsweise zeigen, daß die in der Filterprüfung oft zur Anwendung gelangenden DOP-Aerosole praktisch gleiche Streulichteigenschaften aufweisen wie Polystyrol-Latex.

Probenahme

Nebst den Streulichtcharakteristika des zu messenden Stoffes beeinflussen auch die Probenahmebedingungen die Meßwerte hinsichtlich Konzentration und Teilchengrößenverteilung. Eine repräsentative Probenahme aus strömenden Gasen ist im allgemeinen nur dann sicher gestellt, wenn die Probenahme isokinetisch erfolgt, d.h. die Ansauggeschwindigkeit in der Entnahmesonde dieselbe ist wie im anströmenden Gas.

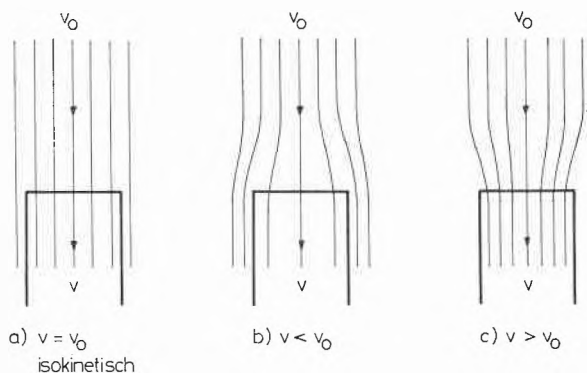


Abb. 16. Stromlinienverlauf bei verschiedenen Absauggeschwindigkeiten

Bei zu niedriger Ansauggeschwindigkeit ergibt sich eine Verringerung der Stromliniendichte am Sonden-eingang. Da feine Partikel den Stromlinien folgen, größere Partikel aber zufolge ihrer Trägheit diese verlassen, ist in diesem Fall ein den tatsächlichen Wert übersteigender Anteil an groben Teilchen zu erwarten.

Bei zu großer Ansauggeschwindigkeit ist ein umgekehrter Effekt zu erwarten. Mit Hilfe von Polystyrol-Latex-Aerosolen definierter Konzentration wurde für ein Streulichtgerät vom Typ ROYCO der Einfluß der nicht-isokinetischen Absaugung auf den Konzentrationsmeßwert in einzelnen Kornklassen für den Teilchengrößenbereich von 0,3 bis 5 μm überprüft (Abb. 17).

Die Probenahme erfolgte mittels zwei Sondentypen, einerseits in Richtung des anströmenden Schwebstoffes, andererseits senkrecht zum Gasstrom. Die Anströmgeschwindigkeit v_0 betrug 90 cm s^{-1} . Wird das Verhältnis von gemessener Konzentration c zur Konzentration c_0 bei isokinetischer Absaugung gegenüber der Teilchengröße dargestellt, so ist folgender Einfluß der Probenahmebedingungen festzustellen:

Je geringer die Absauggeschwindigkeit in Sonde I gegenüber der Anströmgeschwindigkeit v_0 ist, um so stärker tritt die zu erwartende Konzentrationserhöhung bei größeren Teilchen in Erscheinung. Ist das Verhältnis $v/v_0 = 0,25$, so wird der Meßfehler bereits bei Teilchengrößen von etwa 1 μm merkbar und beträgt unter den

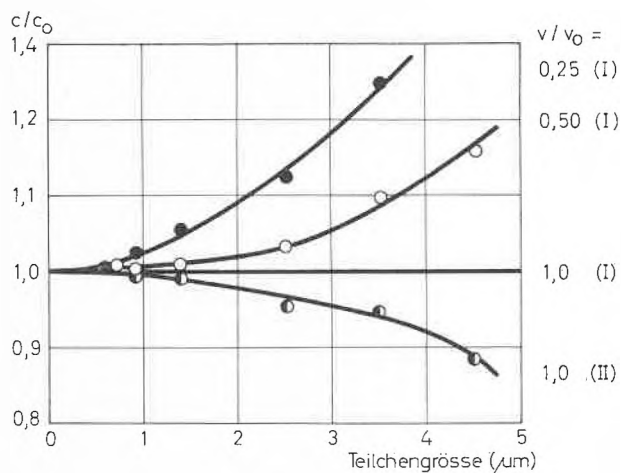
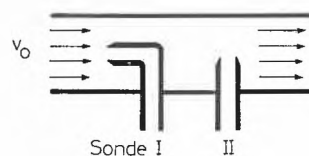


Abb. 17. Meßwertverfälschung bei nicht-isokinetischer Probenahme. SONDENDURCHMESSER 0,2 cm. $v_0 = 90 \text{ cm s}^{-1}$

gegebenen Meßbedingungen bei Teilchengrößen im Bereich von 3 bis 4 μm über 20%.

Bei einer Probenahme senkrecht zum Gasstrom (Sonde II) und bei einem Verhältnis $v/v_0 = 1$ ist bei Teilchengrößen über 2 μm ein merkbarer Fehler festzustellen. Es ist zu erwähnen, daß die Streubreite bei Konzentrationsmessungen geräteabhängig ist, an wohldefinierten Aerosolen aber unter etwa $\pm 5\%$ beträgt. Um zusätzliche Meßfehler möglichst zu vermeiden, ist es erforderlich, möglichst nahe den isokinetischen Bedingungen zu arbeiten, was speziell bei der Überprüfung der Abscheidewirksamkeit von Entstaubereinrichtungen mit hoher Anströmgeschwindigkeit wichtig ist. Zur Überwachung von «Reinen Räumen» wird der Einfluß bei Probenahme senkrecht zum Gasstrom im allgemeinen wegen der geringen Anströmgeschwindigkeiten nicht schwerwiegend sein.

Koinzidenz

Eine korrekte Konzentrations- und Teilchengrößenmessung ist weiter nur dann möglich, wenn die Messung tatsächlich an Einzelteilchen erfolgt. Befinden sich zwei oder mehr Teilchen gleichzeitig in der Meßzelle, so kann eine Verfälschung der Konzentrations- und Teilchengrößenmeßwerte aus folgenden drei Gründen resultieren:

- Die Streulichtbeträge addieren sich und täuschen größere Teilchen vor; zusätzlich werden in einzelnen Größenbereichen falsche Konzentrationswerte gemessen.
- Wird ein kleines Teilchen von einem größeren verdeckt, so resultiert eine Fehlmessung, indem das kleine Teilchen nicht registriert wird.

- Die elektronische Zählvorrichtung hat ein begrenztes Auflösungsvermögen. Wird bei hohen Teilchenkonzentrationen die auswertbare Impulsfrequenz überschritten, so resultiert ein sogenannte Impulsfolgefehler.

$$W_{(n)} = \frac{N!}{n!(N-n)!} \cdot \left(\frac{v}{V}\right)^n \left(1 - \frac{v}{V}\right)^{N-n}$$

$W_{(n)}$ = Wahrscheinlichkeit von Koinzidenzen
 n = an einer Koinzidenz beteiligte Teilchenzahl
 $(n = 2, 3, 4, \dots)$
 N = Gesamtteilchenzahl
 v = Meßvolumen
 V = Probevolumen

Abb.18. Berechnung der Summationswahrscheinlichkeit

Die Wahrscheinlichkeit von Summationseffekten kann aufgrund einer Binomialverteilung berechnet werden. Die Wahrscheinlichkeit W , wonach sich n Teilchen gleichzeitig in einer Meßzelle vom Volumen v befinden, ist abhängig von der Teilchenkonzentration im untersuchten Probevolumen V bzw. von der sich in diesem Volumen befindlichen Gesamtteilchenzahl N . Die kommerziellen Geräte erlauben, durch die erwähnten Effekte begrenzt, Konzentrationsmessungen im Bereich von 10^6 bis 10^8 Teilchen pro m^3 Gas.

Im Bestreben, diesen Bereich auszudehnen, wurden Versuche unternommen, durch eine externe Verdünnung von Schwebestoffen mit reiner Luft eine Erweiterung dieses Meßbereiches zu ermöglichen.

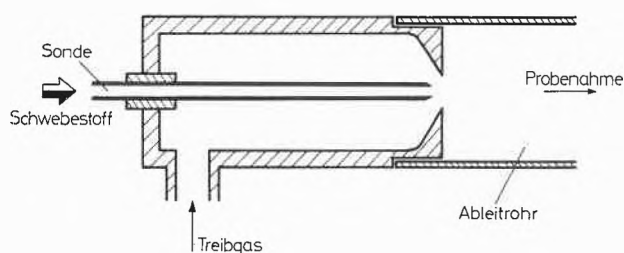


Abb.19. Schema eines Verdünnungssystems

Ein derartiges System kann nach dem Mischdüsenprinzip einfach verwirklicht werden. Das Treibgas bewirkt im Düsenkopf einen geringen Unterdruck, wodurch über die Meßsonde eine Probenahme erfolgt. Durch Veränderung des Abstandes von Düse und Sondenmündung kann das Mischverhältnis aufgrund eines variablen Probevolumens in weiten Grenzen verändert werden. Reproduzierbare Mischverhältnisse können ohne weiteres dann erzeugt werden, wenn Treibgasdruck, Probenahmepressur und Düsen/Sonden-Position konstant gehalten werden.

Anhand von Eichmessungen mittels monodisperser Aerosole konnte am Technisch-Chemischen Institut ETH

gezeigt werden, daß Mischverhältnisse von bis zu 10000 mit 1 mm Sonden ohne weiteres erreichbar sind. Dadurch kann der Meßbereich auf 10^{10} bis 10^{12} T/ m^3 erweitert werden, also bis in den Bereich von Schwebestoffkonzentrationen, wie sie in der Außenluft und in der Arbeitsplatzhygiene auftreten.

Abschließend soll an zwei Beispielen die Empfindlichkeit dieser Streulichtmethode demonstriert werden.

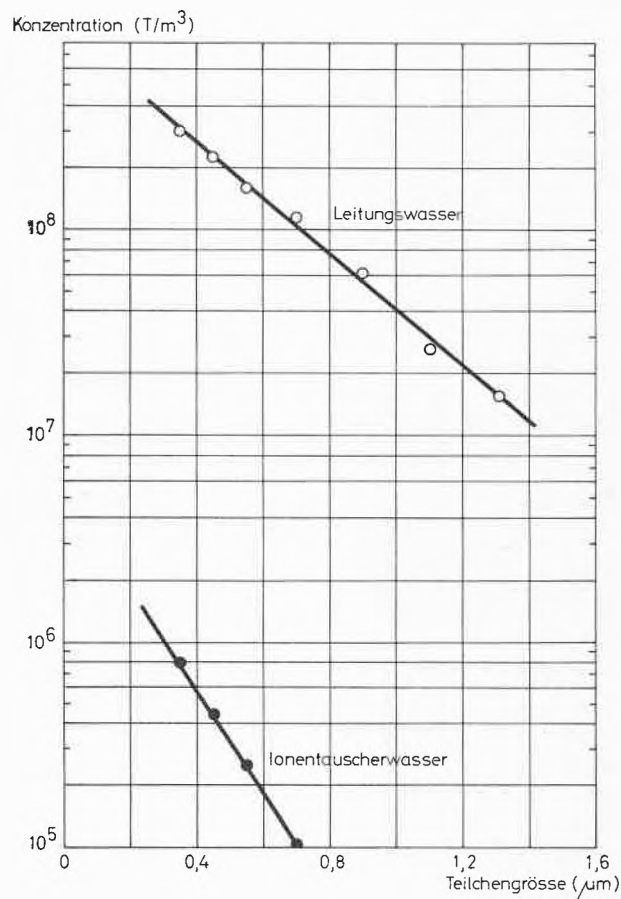


Abb.20. Schwebestoffbildung bei der Wasservernebelung

Werden in einen schwebestofffreien Luftstrom 2 ml Wasser/ m^3 versprüht, so bilden nach Verdunstung des Wassers die gelösten und suspendierten Feststoffe ein Aerosol. Bei Verwendung von nicht-enthärtetem Leitungswasser resultiert eine Schwebestoffkonzentration von annähernd 10^9 T/ m^3 Gas mit Teilchengrößen von über $0,3 \mu m$. Mit enthärtetem Wasser liegt die Schwebestoffkonzentration mit etwa 10^6 T/ m^3 um etwa drei Größenordnungen niedriger. Diese Tatsache muß speziell in Befeuchtungsanlagen berücksichtigt werden.

Eine weitere Darstellung zeigt den Verlauf der Schwebestoffkonzentration für Teilchengrößen $\geq 0,5 \mu m$ in einem «Reinen Raum»:

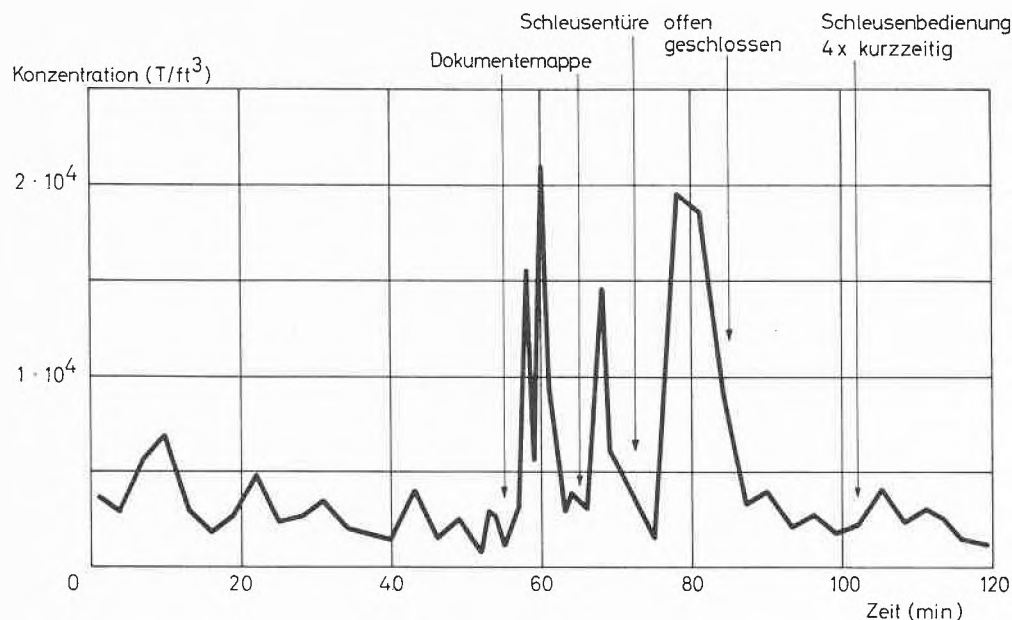


Abb. 21. Zeitlicher Verlauf der Teilchenkonzentration bei verschiedenen Aktivitäten. $D \geq 0,5 \mu\text{m}$

Mit Hilfe der Streulichtmethode ist es möglich, kurzzeitige Konzentrationsschwankungen zu messen und eventuell deren Ursache festzustellen. Dies gestattet, u. U. entsprechende Gegenmaßnahmen zu treffen. Bereits das Zuklappen einer Dokumentenmappe in der Nähe des Meßgerätes genügt, um die Konzentration lokal um ein Vielfaches zu erhöhen. Ähnliche Effekte können durch das Öffnen von Türen, durch Lötarbeiten usw. ausgelöst werden. Ohne die Streulichtmethode wären derartige Einflüsse kaum in diesem Ausmaß feststellbar, handelt es sich im erwähnten Beispiel doch um Grundkonzentrationen von etwa 10^{-5} mg/m^3 Luft.

Zusammenfassend sei festgestellt, daß die Kennzeichnung von Schwebstoffen hinsichtlich Konzentration und Teilchengröße in verschiedenen Arbeitsgebieten unumgänglich ist. Die Auswahl an Meßgeräten ist außerordentlich groß. Trotzdem gibt es aber keine vollkommenen Geräte. Die Wahl einer Meßmethode muß den jeweiligen Meßproblemen angepaßt werden. Andererseits erfordert gerade die Unvollkommenheit der Geräte eine präzise Handhabung und genaueste Kenntnisse über deren Anwendungsgrenzen und Eigenschaften.

Grundlagen der mechanischen Schwebstoff-Filtrierung*

Von HANS R. DINKELACKER**

Luwa AG, Zürich

Summary

Mechanical filtration of suspended matter is the designation that is applied to a process, wherein a stream of gas carrying suspended matter (dust, smoke, mist, or aerosol spray) is made to pass through a porous substance (filtration medium) in such a manner as to cause the suspended particles to attach themselves and adhere to the filtration medium, thus becoming separated from the gas which, now freed from the particles, passes on through the filter. The distinguishing characteristics of a suspended matter filter are the degree of separation achieved, and the amount of resistance offered to the passage

of the gas stream. Separation of the suspended particles is achieved, depending on the size of the particles, either by diffusion, screening, interception, or inertia, by electrostatic forces, or else by a combination of these effects. The actual degree of separation can only be defined in a meaningful manner when considered in conjunction with the velocity of the gas, the degree of concentration of the suspended matter and its composition, the size of particles involved, and the dust load deposited on the filter. The drop in pressure due to the resistance of the filter depends mainly on the gas velocity, and on the amount of dust that has accumulated on the filtration medium. The suitability of a filter is determined, amongst other things, by such factors as the area of filtration surface, the amount of space required for its accommodation, its reliability and resistance to changes in temperature and to chemical attack.

* Vorgetragen am 2. Schweizerischen Treffen für Chemie, anlässlich der 4. ILMAC im September 1968 in Basel.

**Adresse des Autors: Luwa AG, Anemonenstrasse 40, CH-8047 Zürich.

"Useful life" is the term used to describe the life period of a filter under certain pre-determined conditions (gas velocity, concentration of the dust load and its composition) until the moment when a definite final resistance value is reached. This latter is greatly affected by the gas velocity, the concentration of the dust load and its composition, as well as by the quality of the pre-filters used. By employing single or multi-stage pre-filters, the useful life of suspended matter filters may in certain cases be extended several times. The optimum combination of filters bears a very close relationship to the initial cost and the operating costs, the gas velocity as it passes through the individual filtration stages, the available fan-capacity, and also to the prevailing dust load conditions. Where larger plant types are concerned, it should be well worth while to make these relationships the subject of a serious study.

Inhaltsverzeichnis

- 1 Einleitung
 - 1.1 Allgemeines
 - 1.2 Einteilung
 - 1.3 Luftfilter
 - 1.3.1 Definitionen
 - 1.3.1.1 Mechanische Schwebstoff-Filtrierung
 - 1.3.1.2 Schwebstoff
 - 1.3.2 Einteilung
 - 1.3.2.1 Einteilung nach Abscheideleistung
 - 1.3.2.2 Einteilung nach Filteraufbau und Material
 - 1.3.2.3 Einteilung nach Anwendung
- 2 Filtertheorie
 - 2.1 Abscheidegrad der Einzelfaser
 - 2.1.1 Strömungsbild
 - 2.1.2 Sperreffekt
 - 2.1.3 Trägheitseffekt
 - 2.1.4 Diffusionseffekt
 - 2.1.5 Absetzeffekt
 - 2.1.6 Elektrostatische Effekte
 - 2.1.7 Gesamtabscheidegrad
 - 2.2 Abscheidegrad des Faserfilters
 - 2.2.1 Beziehung zwischen Abscheidegrad der Einzelfaser und Faserfilter
 - 2.2.2 Einfluß der benachbarten Faser
 - 2.2.3 Gesamtabscheidegrad
 - 2.3 Haftkräfte
 - 2.4 Filterdruckverlust
 - 2.4.1 Reine Filter
 - 2.4.1.1 Rohrtheorie an mit Zähigkeit behafteter Strömung
 - 2.4.2 Wirkung der Staubbeltung
 - 2.5 Filterkriterien und Filterstandzeit
- 3 Schlußbetrachtung

1 Einleitung

1.1 Allgemeines

In dieser Arbeit wird versucht, einen Überblick über die zur Zeit vorhandenen Grundlagen der mechanischen Schwebstoff-Filtertechnik zu geben. Die Unterlagen stammen vor allem aus einem recht übersichtlichen Bericht des American Petroleum Institute [1.1] und einigen neueren Untersuchungen (siehe Literaturverzeichnis). Diese Zusammenfassung erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Sie soll aber immerhin dem für die Auswahl von Luftfiltern Verantwortlichen das Werk-

zeug für eine zweckmäßige Gestaltung der Anlage geben. Die Herleitung der in den folgenden Abschnitten gegebenen Zusammenhänge sind nur skizziert, können aber mit Hilfe der Literaturhinweise jederzeit nachgeschlagen werden.

1.2 Einteilung

Einrichtungen, die zur Entfernung von Verunreinigungen aus Gasen verwendet werden, nennt man allgemein Gasreiniger. Die Gasreiniger können sinngemäß in Luftfilter, Gasabsorptionsfilter und Entstauber eingeteilt werden.

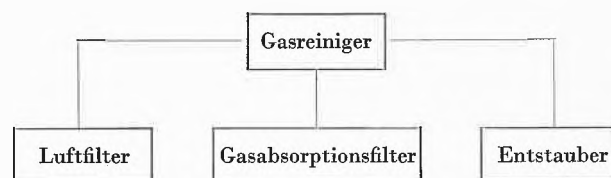


Abb. 1.2.1. Einteilung Gasreiniger

Luftfilter sind Einrichtungen zur Abscheidung fester und flüssiger Verunreinigungen mit geringer Konzentration aus Gasen, im allgemeinen weniger als 20 mg/m³. Insbesondere sind es Einrichtungen zur Reinigung atmosphärischer Luft von Schwebstoffen in lüftungstechnischen Anlagen.

Gasabsorptionsfilter bestehen aus Zellen, die mit Absorbentien, wie z.B. Aktivkohle, gefüllt sind, die zur Abscheidung gasförmiger Verunreinigungen dienen.

Entstauber sind Einrichtungen zur Abscheidung von Stäuben höherer Konzentration aus Gasen, insbesondere zur Reinigung stark verschmutzter industrieller Abluft, häufig mit Vorrichtungen zur Wiedergewinnung des Staubes versehen, z. B. Zyklone, Schlauchfilter usw.

1.3 Luftfilter

1.3.1 Definitionen

1.3.1.1 Mechanische Schwebstoff-Filtrierung

In Anlehnung an die in Abschnitt 1.2 gegebene großzügige Definition soll nun der Filtrierungsvorgang bei Luftfiltern genauer beschrieben werden. Mechanische Schwebstoff-Filtrierung nennt man deshalb denjenigen Vorgang, bei dem ein mit Schwebstoff beladener Gasstrom ein Filtermedium auf solche Art durchströmt, daß die Teilchen auf das Filtermedium übergreifen und haften bleiben und dadurch vom Gas getrennt werden, während das von den Teilchen befreite Gas das Filter passiert. Durch die zunehmende Akkumulierung der Teilchen im Filtermedium wird unweigerlich die Porosität des Mediums verkleinert und kommt schließlich zu einem Wert, wo der Druckverlust so stark ansteigt, daß das Filter ersetzt oder, sofern dies möglich und wünschenswert ist, gereinigt werden muß.

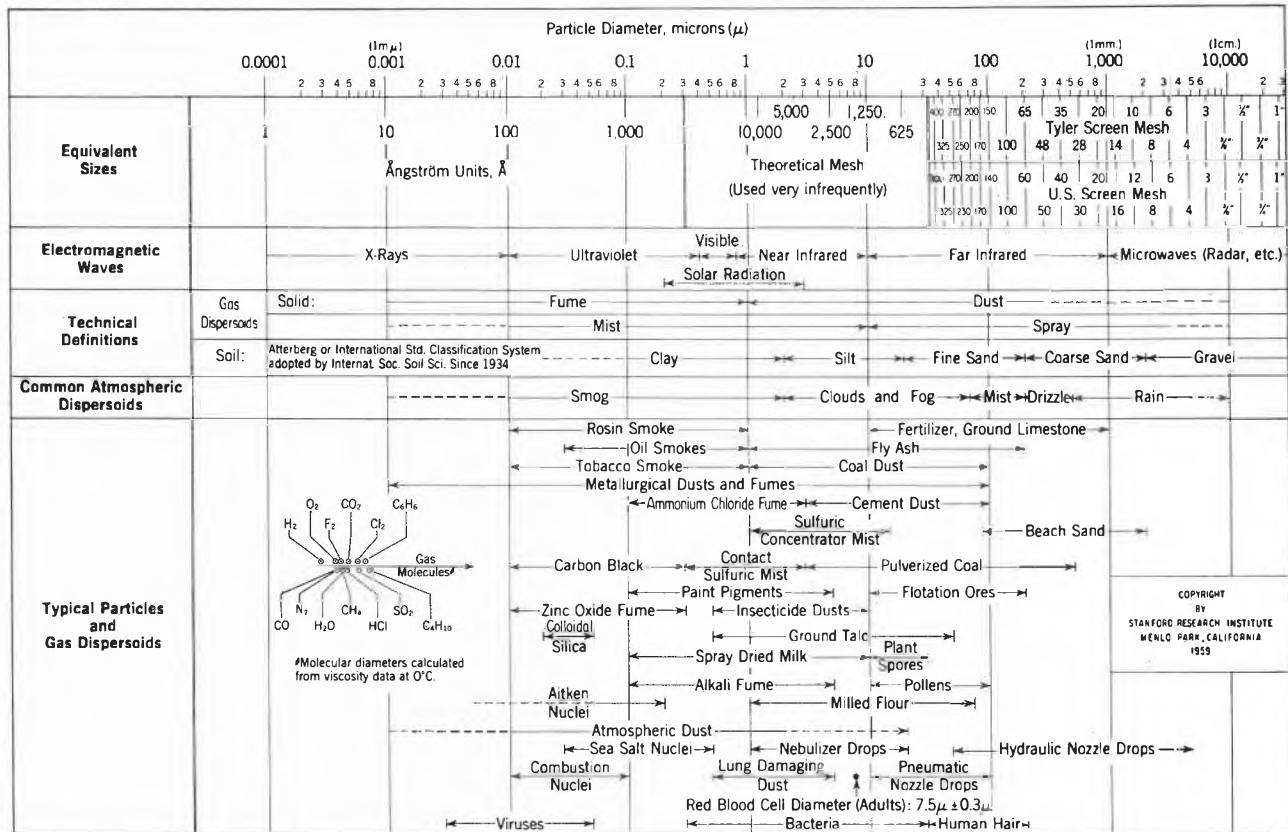


Abb. 1.3.1. Charakteristische Teilchen- und Aerodispersoidgrößen

1.3.1.2 Schwebstoff

Es würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen, wenn näher auf die atmosphärischen und künstlichen Verunreinigungen eingegangen werden müßte. Erlauben Sie mir deshalb, Schwebstoffe etwas vage als atmosphärische Verunreinigungen, die sich nur sehr langsam ab-

setzen, zu bezeichnen. Schwebstoffe setzen sich aus Fein- und Kolloidstaub, Nebel und Rauch zusammen, deren Teilchendurchmesser sich im Bereich von etwa 0,01 bis 10 μm bewegen.

Abb. 1.3.1 zeigt einen Überblick über die wichtigsten Arten der Luftverunreinigungen in Abhängigkeit des Korndurchmessers. So hat z. B. Tabakrauch Teilchen im

Ort	Konzentration mg/m^3		Zeit
	min.	max.	
Ländliche Gegenden			0,04
New York	0,044	0,642	0,198
Philadelphia	0,029	1,011	0,227
Los Angeles	0,089	0,372	0,238
Washington	0,041	0,439	0,140
London City			0,06
			0,19
London Greenwich 1			0,39
			0,69
London Westminster			0,14
			0,25
Sheffield 14			0,25
			0,46
Paris, Laboratoire d'Hygiène			0,10
			0,30
Pretoria (Südafrika)			0,11
			0,20
Oslo			0,07
			0,35

Abb. 1.3.2. Schwebstoffkonzentration verschiedener Städte

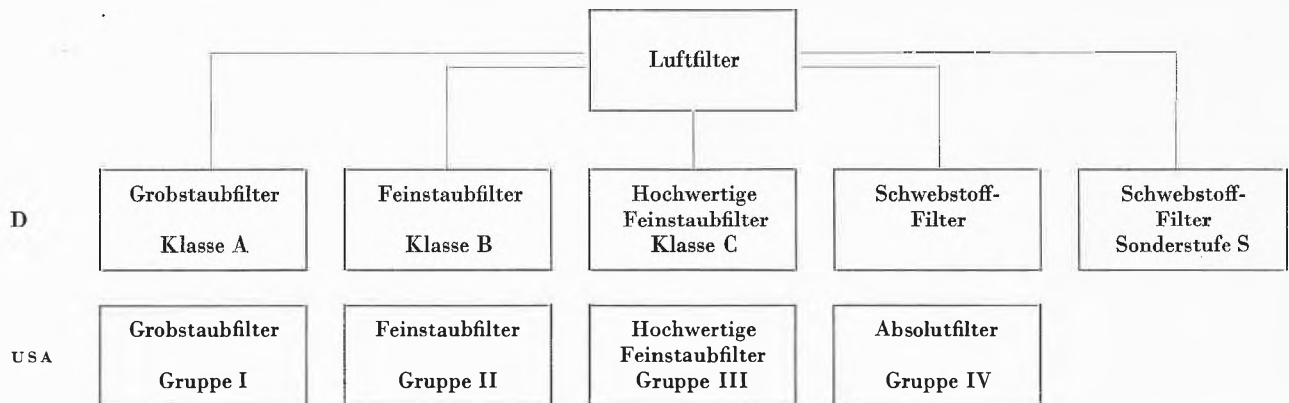


Abb. 1.3.3. Einteilung Luftfilter

Bereich von etwa 0,01 bis 0,4 μm , atmosphärischer Staub 0,01 bis etwa 10 μm , lungengängiger Staub < 10 μm , Pollen 10 bis 100 μm , Smog 0,01 bis 2 μm , Nebel 5 bis 100 μm , Regen 100 bis 5000 μm , Bakterien 0,3 bis 30 μm , Viren 0,003 bis 0,05 μm , Gasmoleküle < etwa 0,005 μm .

Abb. 1.3.2 gibt einen Überblick über die Schwebstoffkonzentrationen in verschiedenen Großstädten. Währenddem ländliche Gegenden über das Jahr gemittelte Konzentrationen von etwa 0,04 mg/m^3 aufweisen, steigen diese Werte in Städten bis auf einige Zehntel mg/m^3 . Mittlere Konzentrationen von einigen mg/m^3 sind wohl nur in der Nähe von Emissionszentren zu finden.

1.3.2 Einteilung

Luftfilter können nach verschiedenen Gesichtspunkten eingeteilt werden, so z.B. nach Abscheideleistung, Abscheidemechanismus, Verwendungszweck, Befestigungsart, Reinigungsart oder in stationäre und bewegliche Luftfilter. Am häufigsten wird sicher zuerst die Einteilung nach Abscheideleistung verlangt. Es soll deshalb kurz darauf eingegangen werden.

1.3.2.1 Einteilung nach Abscheideleistung

Die Luftfilter werden mit wenigen Ausnahmen im allgemeinen in 4 bis 6 Güteklassen eingeteilt, wobei über die Abgrenzung der einzelnen Klassen keine einheitliche Auffassung herrscht. In Deutschland wird unterschieden zwischen Grobstaubfilter Klasse A, Feinstaubfilter Klasse B, hochwertige Feinstaubfilter Klasse C, Schwebstoff-Filter und Schwebstoff-Filter der Sonderstufe S. In den USA unterscheidet man Grobstaubfilter Gruppe I, Feinstaubfilter Gruppe II, hochwertige Feinstaubfilter Gruppe III und Absolutfilter Gruppe IV. Abb. 1.3.4 gibt einen Überblick über die genannten Filtereinteilungen. Für die Gruppen I und 2 bzw. Klasse A, B und C kann der Abscheidegrad noch gravimetrisch definiert werden. Ein Filter mit z.B. 80% gravimetrischem Abscheidegrad läßt also 20 Gewichts-% des in der Rohluft vorhandenen Staubes durch. Die Gruppe 3 und die Absolutfilter bzw. die Schwebstoff-Filter und die Schwebstoff-

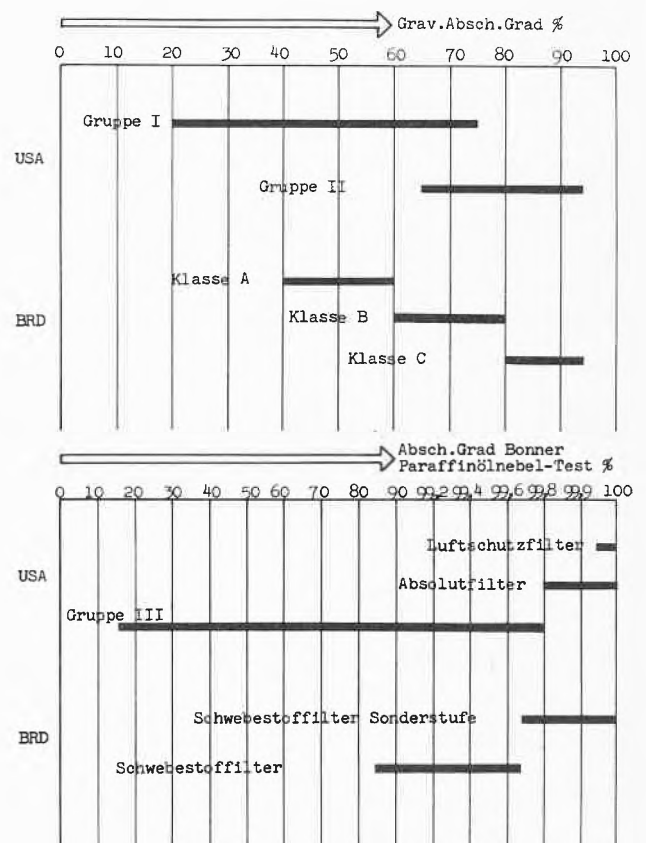


Abb. 1.3.4. Luftfiltereinteilung nach Abscheidegrad

Filter der Sonderstufe S geben gravimetrische Abscheidegrade gegen 100% und können deshalb nicht auf diese Weise geprüft werden. Die Prüfung dieser Filtertypen geschieht mit Hilfe eines Aerosols mit Teilchen in der Größenordnung von 0,3 Mikron. Der in Abb. 1.3.4 angegebene Abscheidegrad bezieht sich auf Teilchen von dieser Größenordnung. Selbstverständlich müssen für eine Filtereinteilung, wie sie eben kurz skizziert wurde, genau definierte Prüfmethoden zugrunde liegen. Auf diese näher einzugehen, wurde den Rahmen dieser Arbeit sprengen.

Die Elektrofilter gehören grundsätzlich auch zur Gruppe Luftfilter. Sie werden jedoch in allen Ländern als eine Klasse für sich betrachtet und sollen deshalb in diesem Zusammenhang nicht näher besprochen werden.

1.3.2.2 Einteilung nach Filteraufbau und Material

Luftfilter werden heute in einer Vielfalt bezüglich Anordnung und Filtermaterial hergestellt. Man unterscheidet zwischen stationären und beweglichen

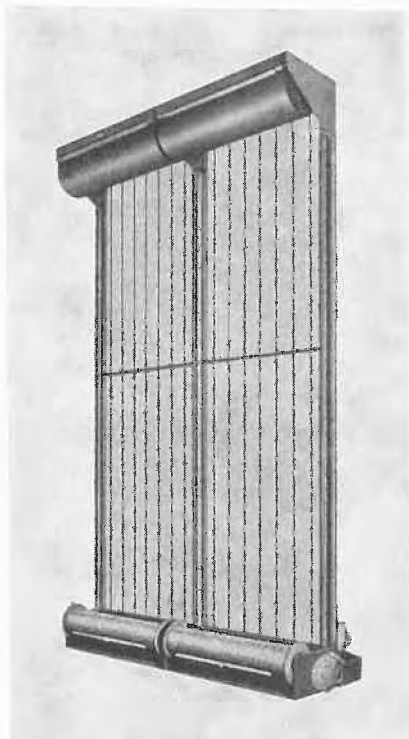


Abb. 1.3.5. Rollbandfilter

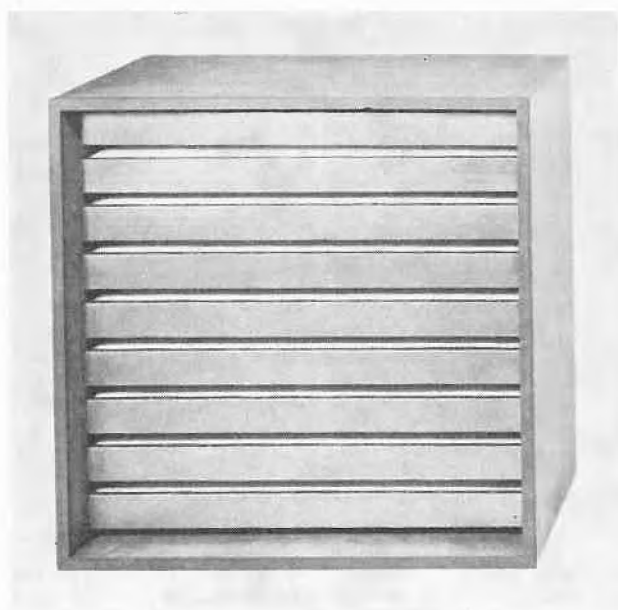


Abb. 1.3.6. Normzelle

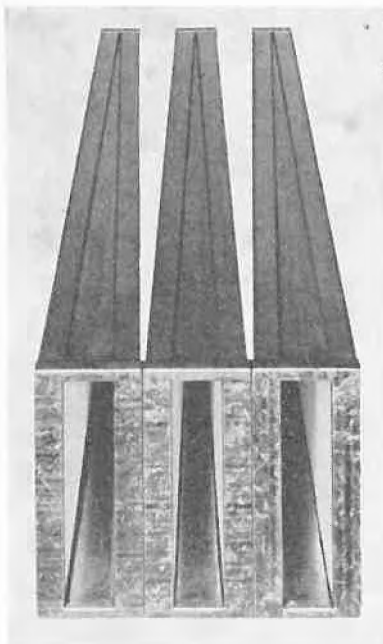


Abb. 1.3.7. PB-Zelle

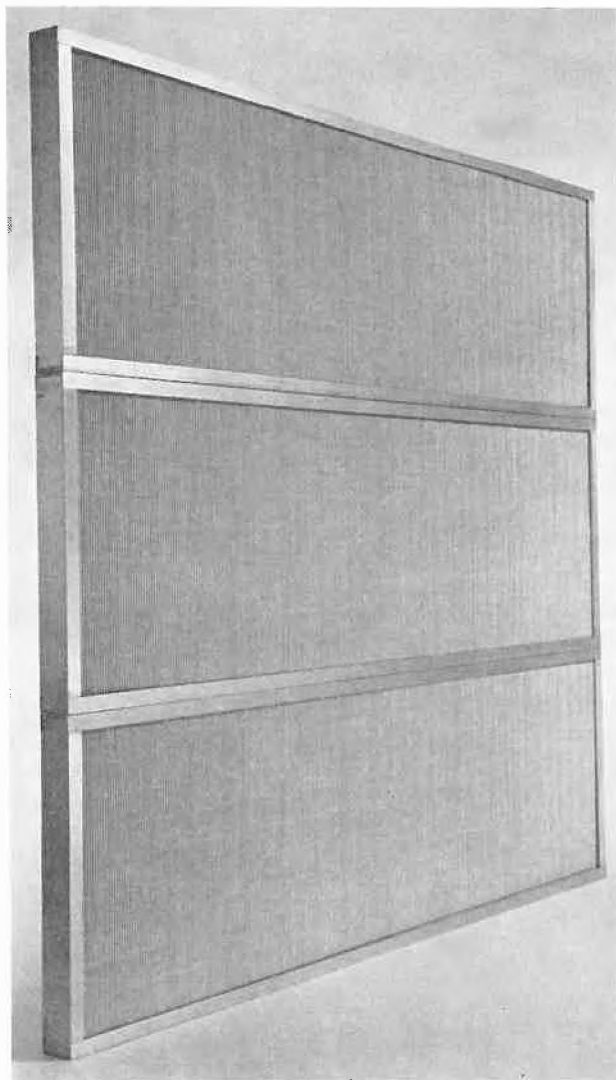


Abb. 1.3.8. Plattenfilter

Luftfiltertypen. Zu den stationären Luftfiltern gehören solche in Sackanordnung, in Rahmen oder Gehäusen, usw. Rollbandfilter werden zu den beweglichen Filtertypen gerechnet (Abb. 1.3.5). Abb. 1.3.6 zeigt z.B. ein Filterelement in Form der sogenannten Normzelle mit den Abmessungen $610 \times 610 \times 292$ mm. In einem Rahmen aus Sperrholz oder Metall ist in druckverlustarmer Weise eine möglichst große Filterfläche eingebaut. Abb. 1.3.7 zeigt ein weiteres Element in V-förmiger Anordnung, Abb. 1.3.8 ein Plattenfilter und Abb. 1.3.9 ein solches in zylindrischer Bauart. Die Sackkonstruktion geht aus Abb. 1.3.10 und die Wandanordnung aus Abb. 1.3.11 hervor. Diese angeführten Zellenformen erheben in keiner Weise den Anspruch auf Vollständigkeit. Sie stellen lediglich – soweit dies im Rahmen dieser Arbeit möglich ist – einige typische Beispiele dar.

Das wichtigste Element in einem Filter ist das eigentliche Filtermedium. Es kann z.B. aus Fasern von Wolle, Metall, Asbest, Cellulose, Glas, Keramik, Nylon, Orlon

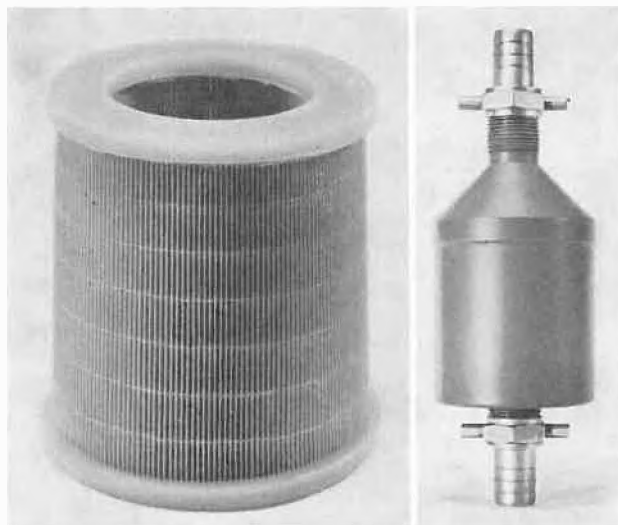


Abb. 1.3.9. Zylinderfilter J

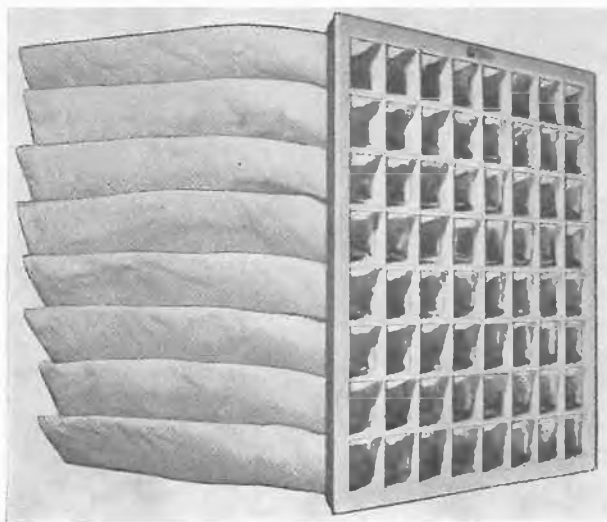


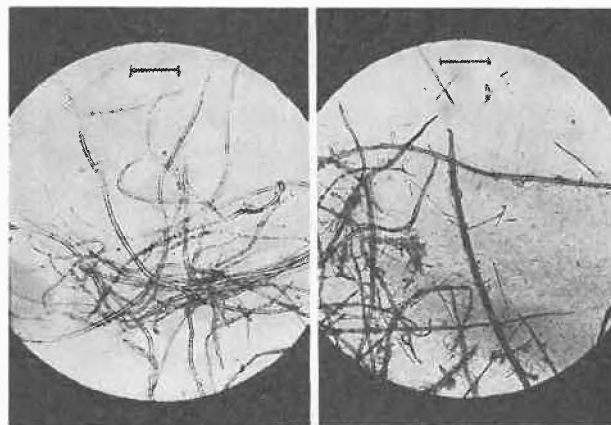
Abb. 1.3.10. Sackfilter



Abb. 1.3.11. Vorfilterwandanordnung

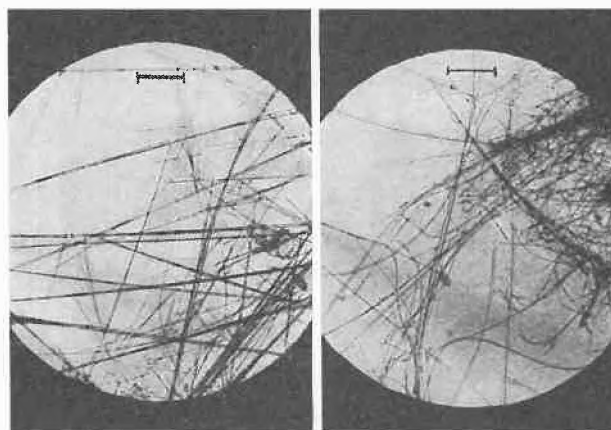
oder anderen synthetischen Polymeren bestehen, die entweder trocken oder mit Hilfe eines Binders zusammengehalten werden. Fasern, die mit einem zähflüssigen Öl benetzt werden, geben allgemein eine erhöhte Haftfähigkeit der Staubteilchen.

Abb. 1.3.12 zeigt Mikroschnitte durch hochqualifizierte Filterpapiere. Der Faserdurchmesser liegt im Bereich von $1 \mu\text{m}$ und kleiner.



1. Reine Cellulose

2. Cellulose und Asbest



3. Reiner Asbest

4. Mikroglasfasern

Abb. 1.3.12. Schnitt durch verschiedene Filtermedien (Teilstrich = 1 mm)

1.3.2.3 Einteilung nach Anwendung

Die Vorteile der Luftfilter sind u. a. in dem Umstand zu suchen, daß sie in der Lage sind, sehr kleine Teilchen mit einem sehr hohen Abscheidegrad aus einem Gas abzuscheiden. Sie werden also dort verwendet, wo ein kleiner Verunreinigungspegel eines Gases gewünscht wird, und speziell dort, wo Teilchen im Bereich von 10 Mikron bis hinunter zu $1/10$ Mikron und kleiner abgeschieden werden müssen.

Das Material oder der Filtertyp, der für eine bestimmte Anwendung eingesetzt werden soll, muß unter den folgenden Gesichtspunkten sorgfältig ausgewählt werden: Temperatur, Feuchtigkeitsgehalt des Gasstromes, Schwebstoffteilchendurchmesser und Art der Verunreinigung, Korrosion und Abrasionseffekte, gewünschter Abscheidegrad, betriebswirtschaftliche Aspekte, mit eingeschlossen Platzbedarf, Lebensdauer des Filters, Arbeitsaufwand für die Auswechslung, usw.

Die folgenden Beispiele zeigen einige Anwendungsbereiche, wo Luftfilter mit Erfolg eingesetzt wurden.

1. Nukleartechnik: Zu- und Abluft für Klimaanlage von Reaktorgebäuden, Hot-Labors, Isotopenlabors.
2. Chemische Industrie: Zuluft zur Herstellung von Pharmazeutika, Antibiotika, Seren, Vitaminen, Abfüllstationen für Ampullen.
3. Chemiefaserindustrie: Filtrierung der Blasluft.
4. Chemisch-technische Betriebe: Zuluft zur Herstellung von Film- und Folienmaterial, Tonbändern.
5. Betriebe für Feinmechanik, Präzisions- und Uhrenindustrie, elektrotechnische Industrie: Zuluft zur Herstellung von Zifferblättern, Präzisionsinstrumenten, Photoapparaten, Photometern, Mikroskopen, Fabrikation, Montage und Prüfung von Halbleitern, Vakuumröhren, Fernsehrohren.
6. Wissenschaftliche Industrie, Laboratorien: Zu- und Abluft für Bakterienkulturen, Pilzzucht, Tierzucht für wissenschaftliche Zwecke.
7. Wasserversorgung: Zuluft zur Trinkwasseraufbereitung und für Reservoirs.
8. Nahrungs- und Genußmittelindustrie: Zuluft für Brauereien, Getränkeherstellung, Gärungsprozesse, Herstellung von Milch-, Ei- und Eiscrèmpulver, Konditoreihilfsstoffe, Trocknungstürme.
9. Datenverarbeitungsanlagen: Haupt- und Maschinenluft.
10. Tabakindustrie: Zuluft zur Herstellung von Zigaretten.
11. Elektrizitätsindustrie: Zuluft für Hochspannungslaboratorien, Kühlgaskreislauf für Umformer, Kuhl-luft für Generatoren, Phasenschieber, Walzwerk-motoren, Steuerungsschränke, automatische Telephonzentralen, Zuluft zu Aufnahmestudios für Television und Radio.
12. Krankenhäuser, Universitätskliniken, Kliniken für allergische Krankheiten: Zu- und Abluft von Operationsräumen, Geburtsstationen, Laboratorien.

13. Maschinenindustrie: Zuluft zu Schleifmaschinen, insbesondere hochpräzise Zahnradschleifmaschinen.

14. Museen, Archive usw.: Zuluft für Museen, Verkaufsläden, Archive, zum Schutze von Ausstellungsgütern, empfindlichen Waren, Dokumenten usw.

2 Filtertheorie

Eine umfassende Theorie der Wirkungsweise von Luftfiltern muß sich mit den Mechanismen und dem Wirkungsgrad der Teilchenabscheidung, der Lebensdauer des Filtermediums und dem Druckverlust des Filters befassen. Jede dieser Fragen soll in den nachfolgenden Abschnitten nacheinander betrachtet werden. Es zeigt sich, daß das Verhalten des wirklichen Filters oft wesentlich komplexerer Natur ist, als dies aus der Filtertheorie am vereinfachten Modell hervorgeht. Die Filtertheorie gibt immerhin recht klare Vorstellungen über die Abscheidemechanismen und die dafür verantwortlichen Kenngrößen.

Wenn ein Teilchen vom Gasstrom zurückgehalten werden soll, so ist es vorerst notwendig, daß es auf die Oberfläche eines Abscheideelementes – wie z. B. die Faser eines Luftfilters – trifft und darauf haften bleibt, bis das Filter entweder ausgewechselt oder gereinigt wird. Die Filtertheorie muß sich deshalb zuerst mit der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Aerosolteilchen und der einzelnen Filterfaser befassen. Erst dann kann sie auf die zusammengesetzte Wirkung aller Elemente, die das Filtermedium ausmachen, eingehen.

Die grundsätzlichen Mechanismen, die das Zurückhalten der Aerosolteilchen an der Filterfaser bewirken, sind: Siebeffekt, Trägheitseffekt, Diffusionseffekt, Sperrseffekt, Absetzeffekt, elektrostatischer Effekt und thermischer Effekt.

Der Teilchenabscheidung durch Siebeffekt kommt für Schwebstoff-Filter keine große Bedeutung zu, da der Raum zwischen den einzelnen Filterfasern meist viel größer als das abgeschiedene Teilchen ist. Wenn das nicht der Fall wäre, würde die Verstopfung und somit der Druckverlust des Filtermediums außergewöhnlich rasch zunehmen.

Ebenso spielt der elektrostatische und thermische Effekt bei den Luftfiltern meistens eine untergeordnete Rolle. Abscheidung durch elektrostatischen Effekt würde dann geschehen, wenn entweder Filterelement oder Teilchen oder beide zusammen eine statische Ladung aufweisen würden. Diese Kräfte können entweder eine direkte Anziehung bewirken, wenn sowohl Teilchen wie Filter geladen sind, oder eine induzierte, wenn nur eines der beiden geladen ist. Solche Ladungen sind im allgemeinen nicht vorhanden oder wirken, sofern sie bei der Filterherstellung eingeführt wurden, nur beschränkte Zeit.

Eine Abscheidung durch thermische Effekte entsteht dann, wenn ein Temperaturgradient zwischen dem Gasstrom und der Filteroberfläche vorhanden ist. Solche Temperaturgefälle existieren aber bei handelsüblichen

Luftfiltern nicht und haben wohl zur Zeit noch keine industrielle Anwendung gefunden.

Ebenso tritt der Absetzeffekt, d.h. die Abscheidung durch Absetzen der Teilchen infolge ihres Gewichtes, kaum in Erscheinung.

Abscheidung durch Sperreffekt geschieht dann, wenn die Stromlinie, auf der sich das Teilchen bewegt, im Abstand vom halben Teilchendurchmesser an der Faser vorbeigeht. Wenn das Teilchen eine sehr kleine Masse, auch bei endlicher Abmessung, aufweist, wird seine Flugbahn mit der Stromlinie identisch sein.

Der Trägheitseffekt kommt zur Wirkung, wenn die Masse der Teilchen groß genug ist, daß sie der stark gebogenen Stromlinie vor dem Faserelement nicht mehr folgen kann. Wenn die Stromlinie nahe genug am Faserelement vorbeigeht, so wird das Teilchen auf diese aufreffen.

Der Diffusionseffekt ist eine Folge der Brownschen Bewegung der Moleküle und kommt nur bei sehr kleinen Teilchen zur Auswirkung. Die Brownsche Bewegung der Moleküle bewirkt ein Diffundieren des Teilchens gegen die Faseroberfläche. Es kommt zur Abscheidung, sofern das Teilchen genügend nahe und genügend lang in der Nähe der Faser verbleibt.

All diese Mechanismen sind im allgemeinen bei einem gegebenen Filtermaterial nicht gleich stark wirksam. Meistens kommen zwei oder drei zur Anwendung.

Bei jeder Filteranwendung ist es daher notwendig, sich diese Abscheideeffekte vor Augen zu führen, um das Filter möglichst vorteilhaft einzusetzen. Welcher Mechanismus im Einzelfall richtig ist, wird durch Faktoren wie Abmessung und Dichte der Teilchen, Abmessung und Beschaffenheit des Filterelementes, Gasgeschwindigkeit und Art der Strömung, Temperatur und Beschaffenheit des Gases, Existenz eines elektrischen Feldes usw. bestimmt.

Jeder Mechanismus wird durch eine dimensionslose Kenngröße charakterisiert, die in bezug auf das einzelne Aerosolteilchen und die einzelne Filterfaser berechnet werden kann. Im gegebenen Fall kann nun aufgrund der Größe dieser Kennzahl die Wichtigkeit jedes Mechanismus auf den Abscheidegrad ermittelt werden. Diese Kennzahlen werden in den folgenden Abschnitten näher diskutiert.

2.1 Abscheidegrad der Einzelfaser

In der Theorie wird das ideale Aerosolteilchen immer als eine Kugel betrachtet. Nehmen wir an, daß jedes dieser Teilchen, das mit einem Filterelement zusammentrifft, darauf haften bleibt und deshalb als gesammelt oder abgeschieden betrachtet werden kann. Der Abscheidegrad am Einzelelement ist nach Gl. (2.1.1) definiert.

$$\eta_E \equiv \frac{b}{D_F} = \frac{\text{Strömungsquerschnitt, in welchem Teilchen zurückgehalten werden}}{\text{Querschnitt des Filterelementes, projiziert in Strömungsrichtung}} \quad (2.1.1)$$

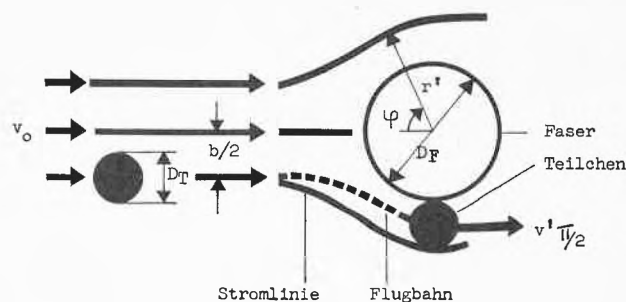


Abb. 2.1.1. Abscheidegrad der Einzelfaser

In Abb. 2.1.1 ist $b/2$ dargestellt als der Abstand von der Mittelstromlinie des Teilchens, das die Oberfläche der Faser mit Durchmesser D_F gerade noch berührt. Der Wert von b und der daraus resultierende Abscheidegrad η_E an der Einzelfaser muß unter der Wirkung des Einzelabscheidemechanismus und für die verschiedenen Kombinationen der Mechanismen, die u. U. gleichzeitig wirken, betrachtet werden.

Wenn ein Teilchen bei einem Abscheidemechanismus innerhalb der Distanz $D_T/2$ des Elementes $\varphi = \pi/2$ gesammelt wird, so kann der Abscheidegrad auch durch Gl. (2.1.2) als Verhältnis der Gasströme definiert werden.

$$\eta_E \equiv \frac{Q}{v_0 \frac{D_F}{2}}, \quad (2.1.2)$$

mit:

$$Q = \int \frac{D_F + D_T}{2} v'_{\pi/2} dr' \quad (2.1.3)$$

In dieser Gleichung bedeutet Q den Volumenstrom pro Längeneinheit des Faserzylinders im Raum zwischen dem Abstand $D_T/2$ von der Oberfläche bei $\varphi = \pi/2$. Q wird durch das Geschwindigkeitsprofil $v'_{\pi/2}$ bei $\varphi = \pi/2$ entsprechend Gl. (2.1.3) gefunden.

2.1.1 Strömungsbild

Für die Entwicklung der Abscheidegradtheorie ist es notwendig, sich das Strömungsbild Abb. 2.1.2, wie es sich in der Umgebung einer Einzelfaser, einem Einzelfaserzylinder zeigt, vor Augen zu führen. Vom Abscheidegradmechanismus her gesehen interessiert vor allem das Gebiet vor und relativ nahe dem Faserzylinder. Es werden grundsätzlich zwei vereinfachte Strömungsbeschreibungen angewendet:

1. die ideale, sogenannte Potentialströmung ($Re = \infty$) und
2. die mit Zähigkeit behaftete reale Strömung ($Re = \text{klein}$).

Für beide Fälle sind die Entwicklung von Gleichungen für die Stromlinien bzw. die dazugehörigen Geschwindigkeitskomponenten verschiedentlich und unter mehr oder weniger vereinfachten Annahmen bestimmt worden.

Die Näherung von LAMB und CHEN [2.1] nach Gl. (2.1.4), die Zähigkeitseffekte, die z. B. zu Wirbeln auf der Zylinderrückseite führen, berücksichtigt, gehört zu der oft verwendeten Beschreibung dieser Vorgänge.

$$v_r = \frac{v_0}{2(2,002 - \ln Re)} \left(1 - \frac{D_F^2}{4r'^2} - 2 \ln \frac{2r'}{D_F} \right) \cos \varphi, \quad (2.1.4)$$

$$v_\varphi = \frac{v_0}{2(2,002 - \ln Re)} \left(1 - \frac{D_F^2}{4r'^2} + 2 \ln \frac{2r'}{D_F} \right) \sin \varphi,$$

mit:

$$Re \equiv \frac{D_F v_0 \varrho}{\mu}. \quad (2.1.5)$$

Sie soll deshalb im weiteren als Beispiel dienen. Die Stromlinien sind nach Abb. 2.1.2 durch die Geschwindigkeitsvektoren der Gasteilchen, die sich auf der Stromlinie bewegen, bzw. durch deren Komponenten v_r und v_φ

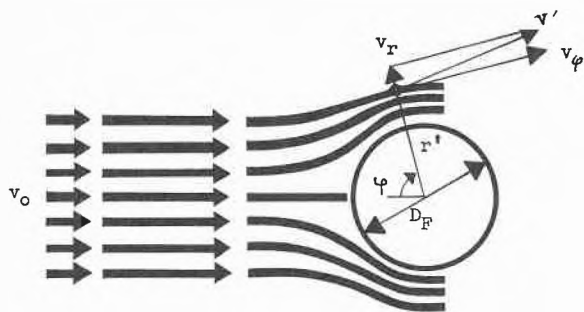


Abb. 2.1.2. Geschwindigkeitskomponenten der Stromlinien in der Nähe eines Faserzylinders

in Polarkoordinaten bezüglich des Zylindermittelpunktes dargestellt. Die Reynolds-Zahl Re ist mit der ungestörten Gasgeschwindigkeit v_0 stromaufwärts und dem Durchmesser des Faserzylinders D_F gebildet. Es ist leicht zu erkennen, daß die Geschwindigkeitskomponenten in $Re = 2,002$ unendlich werden und der Anwendungsbereich somit begrenzt ist. Die Tatsache, daß die Reynolds-Zahl Re in dieser Gleichung erscheint, zeigt an, daß das Geschwindigkeitsprofil nicht nur eine Funktion des Ortes allein ist, sondern auch mit der Strömungsart, so wie sie durch die Reynolds-Zahl charakterisiert wird, verbunden ist.

2.1.2 Sperreffekt

Teilchen mit endlichen Abmessungen D_T (Abb. 2.1.3), aber vernachlässigbarer Masse, gelangen an den Zylinder, sofern die Stromlinien, auf denen sie sich bewegen, innerhalb des Abstandes $D_T/2$ am Zylinder vorbeistreichen. Es ist deshalb nicht verwunderlich, wenn der sogenannte Sperreffektparameter Sp als das Ver-

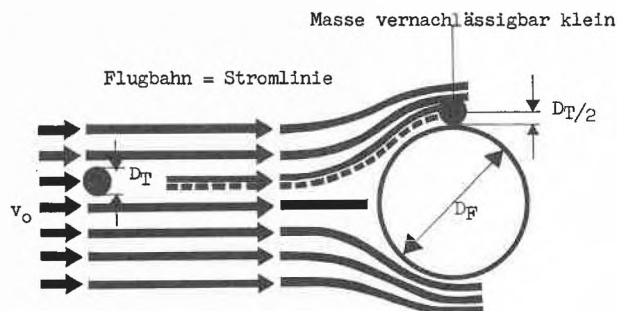


Abb. 2.1.3. Abscheidung durch Sperreffekt an der Einzelfaser

hältnis des Teilchendurchmessers zum Faserdurchmesser definiert ist.

$$Sp \equiv \frac{D_T}{D_F}. \quad (2.1.6)$$

Setzen wir die von LAMB und CHEN gefundenen Ansätze für die Geschwindigkeitskomponenten der Stromlinie in die Abscheidegraddefinition von Abschnitt 1.2.1, unter Berücksichtigung der Definition des Sperreffektparameters, so ergibt sich der Abscheidegrad an der Einzelfaser bei alleiniger Wirkung des Sperreffektes in der mit Zähigkeit behafteten Strömung zu dem in Gl. (2.1.7) angegebenen Wert.

$$\eta_{E_{Sp}} = A \left[2(1 + Re) \ln(1 + Sp) - \frac{Sp(2 + Sp)}{(1 + Sp)} \right], \quad (2.1.7)$$

mit:

$$A \equiv \frac{1}{2(2,002 - \ln Re)}. \quad (2.1.8)$$

Auch diese Gleichung wird ungültig für $\ln Re = 2,002$ und ist deshalb nur für Werte $Re < 1$ zu verwenden.

Erwähnenswert ist unter diesem Abschnitt noch die von FRIEDLANDER [2.2] gefundene äußerst einfache Form Gl. (2.1.9) des Abscheidegrades.

$$\eta_{E_{Sp}} = 1,25 A Sp^{1,82}, \quad (2.1.9)$$

gültig für: $5 \cdot 10^{-2} < Re < 1$.

Diese Gleichung läßt sich in doppellogarithmischer Darstellung als Gerade einzeichnen und hat einen Gültigkeitsbereich für die Reynolds-Zahl von $5 \cdot 10^{-2}$ bis 1.

2.1.3 Trägheitseffekt

Der Trägheitseffekt beruht darauf, daß schwere Teilchen infolge ihrer Trägheit der Bewegung des strömenden Gases (Stromlinien) bei einer Richtungsänderung nicht mehr folgen können und, wie Abb. 2.1.4 zeigt, auf die Oberfläche des Faserzylinders prallen. Grundlegende Untersuchungen über diesen Effekt sind schon seit 1931 von vielen Forschern [2.3, 2.4, 2.5, 2.6, 2.7, 2.8] gemacht worden. Setzt man voraus, daß das Stokesche

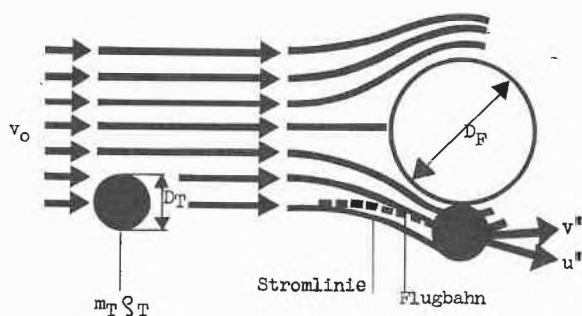


Abb. 2.1.4. Abscheidung durch Trägheitseffekt an der Einzelfaser

Gesetz angewendet werden kann und daß das einzelne Teilchen einen fast ausdehnungslosen, aber nicht masselosen Punkt darstellt, dann kann man für diese Teilchen die Gl. (2.1.10) des Kräftegleichgewichtes aufstellen.

$$m_T \frac{d\vec{v}'}{dt'} = \frac{\vec{u}' - \vec{v}'}{Z}, \quad (2.1.10)$$

mit:

$$Z \equiv \frac{Cu}{3\pi\mu D_T}, \quad (2.1.11)$$

$$Cu \equiv 1 + \frac{2\lambda}{D_T} \left[1,23 + 0,41 \exp\left(-\frac{0,44 D_T}{\lambda}\right) \right], \quad (2.1.12)$$

gültig für: $0,1 < \frac{2\lambda}{D_T} < 134$.

In dieser bekannten Beziehung steht links die Bewegungskraft des Teilchens, rechts die Stokesche Reibungskraft. $\vec{u}$ bedeutet die vektorielle Gasgeschwindigkeit, $\vec{v}$ diejenige der Teilchengeschwindigkeit. Cu ist der sogenannte Cunningham-Korrekturfaktor für Teilchen in der Größenordnung der freien Weglänge der Gasmoleküle. Er ist bekanntlich etwa proportional der mittleren freien Weglänge λ und umgekehrt proportional dem Teilchendurchmesser D_T .

Unter Einführung von v_0 und D_F kann nun Gl. (2.1.10) in die dimensionslose Form Gl. (2.1.13) geführt werden.

$$T_r \cdot \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{u} - \vec{v}. \quad (2.1.13)$$

$$T_r \equiv \frac{m_T Z v_0}{D_F} = \frac{Cu m_T v_0}{3\pi\mu D_F D_T} = \frac{Cu v_0 \rho_T D_T^2}{18\mu D_F}. \quad (2.1.14)$$

$$\vec{u} \equiv \frac{\vec{u}'}{v_0} \quad \vec{v} \equiv \frac{\vec{v}'}{v_0}. \quad (2.1.15)$$

Der dimensionslose Parameter T_r wird als Trägheitsparameter bezeichnet und kann, wie Gl. (2.1.14) zeigt, in verschiedenen Formen angeschrieben werden.

T_r bedeutet das Distanzverhältnis, d.h. der Abstand, bei dem bei gegebener Gasgeschwindigkeit v_0 ein Teilchen in das ruhende Gas durchgeht im Verhältnis zum

Faserdurchmesser D_F . Es ist auch das Verhältnis der Kräfte, die notwendig sind, um ein Teilchen anzuhalten, das ursprünglich mit einer Geschwindigkeit v_0 im Abstand $D_F/2$ gewandert ist, zum Strömungswiderstand eines Teilchens mit der Geschwindigkeit v_0 .

Durch die analytische Lösung der Gl. (2.1.14) erhält man nun die Teilchenbahnen, wie sie sich unter alleiniger Berücksichtigung der Trägheitskräfte im Strömungsbild (Abb. 2.1.4) ergeben.

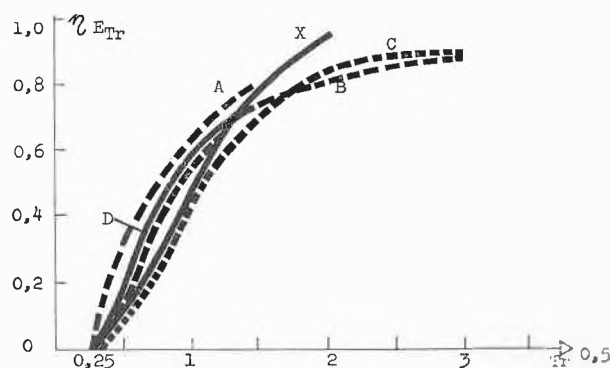
Innerhalb der Breite b treffen diese Teilchenbahnen gerade noch auf den Zylinder, während die am Abstand $> b/2$ beidseits von der Strömungsachse fliegenden Teilchen nicht mehr abgefangen werden.

Der Abscheidegrad $\eta_{E_{Tr}}$ wird nach dem in Abschnitt 2.1 Gesagten als das Verhältnis b zu D_F definiert und kann allgemein ausgedrückt werden durch die Funktion

$$\eta_{E_{Tr}} = \eta_{E_{Tr}}(Re, Tr). \quad (2.1.16)$$

Diese Lösung muß in Wirklichkeit jedoch durch mühsame, schrittweise Näherung gefunden werden. Unter der vereinfachten Annahme der Potentialströmung fällt die Abhängigkeit der Reynolds-Zahl Re weg. Abb. 2.1.5 zeigt Lösungen, die mit Hilfe dieser vereinfachten Annahme gefunden wurden.

Die meisten dieser Lösungen zeigen einen Wert Tr_{min} , bei dem $Tr^{1/2}$ etwa 0,25 wird. Dieser Wert bedeutet, daß es offenbar einen minimalen Teilchendurchmesser geben muß, bei dem gerade noch eine Abscheidung durch Trägheit erfolgt.



Theoretisch:

- A ALBRECHT
- B LANGMUIR und BLODGETT
- C LANGDAHL und HERRMANN
- D STAIRMAND

Experimentell:

- X WONG, RANZ und JOHNSTONE

Abb. 2.1.5. Abscheidung durch Trägheitseffekt an der Einzelfaser

2.1.4 Diffusionseffekt

Sehr kleine Teilchen werden oft viel stärker abgeschieden, als dies aufgrund des Trägheitsmechanismus erwartet werden könnte. Dies hängt mit der Wirkung

der Brownschen Bewegung zusammen. Das Bombardement der kleinen Teilchen durch die Moleküle bewirkt, daß die Teilchen sich in eine wilde, wahllose Bewegung setzen, ähnlich derjenigen der Brownschen Bewegung. Sie haben die Tendenz, in Richtung kleinerer Aerosolkonzentrationen, d.h. in Richtung Faseroberfläche, zu wandern bzw. zu diffundieren.

Es würde den Rahmen dieser Betrachtung sprengen, wenn die ungeheure Vielzahl der Veröffentlichungen, die die Berechnung des Diffusionseffektes zum Gegenstand haben, dargestellt werden müßte. Es soll deshalb nur auf die wohl anerkannteste Arbeit von FRIEDLANDER und LAMB [2.9] eingegangen werden. FRIEDLANDER hat sich diesem Problem vom Standpunkt der Grenzschichttheorie her genähert und definiert eine Gasschicht der Dicke b' entlang dem Zylinderumfang, in welcher der Gradient der Aerosolkonzentration Null wird und die Konzentration dieselbe wie im Hauptstrom bleibt. Weiter nimmt er an, daß die Diffusion in Umfangsrichtung, verglichen mit derjenigen in Radialrichtung, vernachlässigbar sei. Unter dieser Voraussetzung kommt er schließlich zu der in Gl. (2.1.17) dargestellten bekannten Beziehung der Diffusion in stationären Strömungen in Polarkoordinatendarstellung.

$$v_r' \frac{\partial C'}{\partial r'} + v_\varphi' \frac{\partial C'}{r' \partial \varphi} = D_i \left(\frac{\partial^2 C'}{\partial r'^2} + \frac{1}{r'} \frac{\partial C'}{\partial r'} + \frac{\partial^2 C'}{r'^2 \partial \varphi^2} \right), \quad (2.1.17)$$

mit:

$$D_i \equiv \frac{Cu k t}{3\pi \mu D_T} \quad (\text{Diffusionszahl}), \quad (2.1.18)$$

$$Cu \equiv 1 + \frac{2\lambda}{D_T} \left[1,23 + 0,41 \exp \left(-\frac{0,44 D_T}{\lambda} \right) \right], \quad (2.1.12)$$

$$k \equiv 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ erg/}^\circ\text{K} \quad (\text{Boltzmann-Konstante}),$$

$$t \equiv \frac{v' v_0}{D_F}. \quad (2.1.19)$$

Berücksichtigt man, daß $r' \gg D_F/2$ ist, so kann die Gl. (2.1.17) auf die folgende in Gl. (2.1.20) dargestellte dimensionslose Form gebracht werden.

$$v_r \frac{\partial C}{\partial r} + v_\varphi \frac{\partial C}{\partial \varphi} = \frac{2}{Pe} \frac{\partial^2 C}{\partial r^2}, \quad (2.1.20)$$

mit:

$$Pe \equiv \frac{v_0 D_F}{D_i}, \quad (2.1.21)$$

$$v_r \equiv \frac{v_r'}{v_0}, \quad v_\varphi \equiv \frac{v_\varphi'}{v_0}, \quad C \equiv \frac{C'}{C_0}. \quad (2.1.22)$$

v_r und v_φ sind auf die ungestörte Geschwindigkeit v_0 bezogene dimensionslose Geschwindigkeitskomponenten, C ist auf die Gesamtkonzentration C_0 und r auf den Faser-radius $D_F/2$ bezogen. Mit Hilfe der Geschwindigkeitsverteilung im Strömungsfeld von LAMB, Gl. (2.1.4),

und durch Integration erhält FRIEDLANDER für die Abscheidung von sehr kleinen Schwebstoffteilchen durch den Diffusionseffekt die in Gl. (2.1.13) dargestellte Lösung.

$$\eta_{ED_i} \sim \frac{[f(Re) \cdot Pe]^{1/2}}{Pe}. \quad (2.1.23)$$

Der Abscheidegrad wird also im wesentlichen nur von der Peclet-Zahl Pe abhängen, und zwar so, daß zunehmende Peclet-Zahl abnehmenden Abscheidegrad ergibt.

2.1.5 Absetzeffekt

Teilchen, die im Gasstrom über ein Filterelement fließen, haben infolge der Schwerkraft die Tendenz, sich abwärts zu bewegen und in eine Freifallbewegung überzugehen. Für kleinere Teilchen kann diese Freifallgeschwindigkeit etwa mit Hilfe des Stokeschen Gesetzes als

$$v_f \sim m_T g Z, \quad (2.1.24)$$

mit:

$$m_T = \text{Teilchenmasse},$$

$$g = 9,81 \text{ m/s}^2,$$

$$Z \equiv \frac{Cu}{3\pi \mu D_T} \quad (2.1.11)$$

abgeschätzt werden. Die Zahl der Teilchen, die so abgeschieden werden, ist proportional der Konzentration, der Zeit während des freien Falls und der vertikalen Projektion des Filterelementquerschnittes. Der Abscheidegrad η_{EA} könnte etwa definiert werden als Zahl der gesammelten Teilchen, geteilt durch das Produkt von Konzentration, Gasgeschwindigkeit und Projektion in Strömungsrichtung vom Querschnitt des Filterelementes.

$$\eta_{EA} \equiv \frac{C_0 (m_T g Z) D_T}{C_0 v_0 D_T} = \left(\frac{g D_F}{v_0^2} \right) \left(\frac{1}{Sp} \right) \equiv Ab, \quad (2.1.25)$$

mit:

Ab = Absetzeffektkennzahl,

Sp = Sperreffektkennzahl.

Die Wichtigkeit dieses Mechanismus wird direkt durch die Größe der Absetzkennzahl Ab charakterisiert. Die Berücksichtigung des Absetzeffektes kann im allgemeinen bei Abscheidegradbetrachtung von Faserfiltern vernachlässigt werden.

2.1.6 Elektrostatische Effekte

Wenn die Aerosolteilchen oder die Faser oder beide zusammen eine elektrostatische Ladung erzeugen, so beeinflusst eine zusätzliche Kraft die Bewegungsrichtung der Aerosolteilchen. Wie Abb. 2.1.6 zeigt, können durch diesen Effekt Teilchen von der Abscheidung erfaßt werden, deren Bahn ursprünglich auf einer sehr abgelegenen Stromlinie lag und weder durch Trägheit noch durch Diffusion oder Sperreffekt abgeschieden würden.

hungskraft, K_C die Coulombsche Kraft zwischen Teilchen und Kollektor, entsprechend der Größe beider Ladungen. Unter der Annahme eines bestimmten Stromlinienbildes würde die Lösung dieser Gleichung die Flugbahn des Staubteilchens ergeben. Eine analytische Lösung dieser Gleichung ist aber zweifellos nicht möglich. Selbst eine angenäherte Lösung würde äußerst langwierig und nur mit Hilfe von Computern zu realisieren sein. Von der vorangehenden Analyse geht jedoch hervor, daß der Gesamtabseidegrad an der Einzelfaser von den in Gl. (2.1.34) dargestellten voneinander unabhängigen Parametern abhängig ist.

$$\eta_{E_{tot}} = f\left(Re, Sp, Tr, \frac{1}{Pe}, Ab, E_I, E_C \dots\right), \quad (2.1.34)$$

mit:

$$\begin{aligned} Re &= \frac{D_F v_0 \varrho}{\mu} && \text{Reynolds-Kennzahl,} \\ Sp &= \frac{D_T}{D_F} && \text{Sperreffekt-Kennzahl,} \\ Tr &= \frac{Cu m_T v_0}{3 \pi \mu D_F D_T} && \text{Trägheitseffekt-Kennzahl,} \\ Pe &= \frac{v_0 D_F}{D_i} && \text{Peclet-Kennzahl,} \\ Ab &= \left(\frac{g D_F}{v_0^2}\right) \left(\frac{1}{Sp}\right) && \text{Absetzeffekt-Kennzahl,} \\ E_I &= \frac{2 Cu (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) Q_F D_T^2}{18 \mu \varepsilon_0 D_F v_0} && \text{Elektrostatische Effekt-Kennzahl} \\ E_C &= \frac{Cu Q_F Q_T}{3 \pi \mu \varepsilon_0 D_T v_0} \end{aligned}$$

Mit Ausnahme der Peclet-Kennzahl Pe bringt jede Vergrößerung der weiteren Parameter eine Vergrößerung des Abscheidegrades.

Abscheidemechanismus	D_T -Bereich [in μm]
Sperreffekt	> 1
Trägheitseffekt	> 1
Diffusionseffekt	< 0,01 bis 0,5
Absetzeffekt	> 1
Elektrostatischer Effekt	< 0,01 bis 5
Siebeffekt	> Filterporen

Abb. 2.1.7. Wirkungsbereich der Abscheidemechanismen (Faustwerte von SILVERMAN)

Es ist leicht zu erkennen, daß diese Werte wohl sehr einfach, leider aber nicht sehr exakt sind, da als einzige Variable der Teilchendurchmesser berücksichtigt wird.

Verschiedene Spezialfälle von Kombinationen von zwei oder drei Abscheideeffekten sind bereits studiert und mehr oder weniger angenähert worden. Abb. 2.1.8 gibt einen Überblick über die bereits vorhandenen Lösungen und die bei diesen Lösungen wichtigen Parameter.

Wenn – was wohl meistens bei der Abscheidung von Staubteilchen an Faserfiltern zutrifft – die elektrostatischen Effekte vernachlässigt werden, so ist die allgemeinste Lösung unseres Abscheideproblems als eine Kombination von Sperr-, Trägheits- und Diffusionseffekt darzustellen. CHEN [2.1] empfiehlt die Lösung durch einfache Addition der Einzeleffekte. DAVIES [2.4] nimmt an, daß anstelle der Kennzahl Sp die kombinierte Kennzahl $\left(Sp + \frac{1}{Pe}\right)$ in die entsprechende Abscheidegleichung bei alleiniger Berücksichtigung des Sperreffektes verwendet werden soll. Wesentlich überzeugender wirkt der Vorschlag von FRIEDLANDER [2.2], der von Gl. (2.1.23) ausgeht und unter bestimmten Bedingungen diese Gleichung in die modifizierte Form der Diffusionsgleichung, wie sie in Abschnitt 2.1.4 beschrieben worden ist, transformieren kann.

Mechanismen	Wichtige Kennzahlen	Theorie
1. Sperreffekt und Trägheitseffekt	$\eta_E = \eta_E (Sp, Tr, Re)$	WONG, RANZ und JOHNSTONE; LANGMUIR
2. Sperreffekt und Diffusionseffekt	$\eta_E = \eta_E \left(Sp, \frac{1}{Pe}, Re\right)$	LANGMUIR, FRIEDLANDER
3. Trägheitseffekt und Diffusionseffekt	$\eta_E = \eta_E \left(Tr, \frac{1}{Pe}, Re\right)$	STAIRMAND, CHEN, DAVIES
4. Sperreffekt und Trägheitseffekt und Diffusionseffekt	$\eta_E = \eta_E \left(Sp, Tr, \frac{1}{Pe}, Re\right)$	TORGESON, CHEN, FRIEDLANDER, DAVIES
5. Elektrostatischer Effekt und Diffusionseffekt und Sperreffekt	$\eta_E = \eta_E \left(E_I, E_C, \frac{1}{Pe}, Sp, Re\right)$	RANZ und WONG, GILLESPIE KRAEMER und JOHNSTONE

Abb. 2.1.8. Kombinationen von Abscheidegradtheorien an der Einzelfaser

In Wirklichkeit ist es jedoch äußerst selten, daß alle Effekte gleichzeitig in der gleichen Größenordnung wirksam sind. Meistens sind es zwei oder drei. SILVERMAN [2.11] gibt einfache Faustwerte zur Beurteilung der Wichtigkeit der einzelnen Abscheideeffekte auf Basis der Teilchendurchmesser.

2.2 Abscheidegrad der Faserfilter

Prinzipiell läßt sich der Abscheidegrad des Faserfilters durch eine einfache Summation der Faserabscheidegrade der Einzelfasern unter Berücksichtigung der besonderen Rückwirkungen der Nachbarfasern ableiten.

2.2.1 Beziehung zwischen Abscheidegrad der Einzelfaser und Faserfilter

Der Gesamtabseidegrad eines Filters ist als das Verhältnis der Abnahme der Aerosolkonzentration zur Eingangskonzentration bekannt.

$$\eta \equiv \frac{C_1 - C_2}{C_1} = 1 - \frac{C_2}{C_1}, \quad (2.2.1)$$

mit:

$$P \equiv \frac{C_2}{C_1}, \quad (2.2.2)$$

oder:

$$D_F \equiv \frac{1}{1 - \eta} = \frac{1}{P} = \frac{C_1}{C_2}, \quad (2.2.3)$$

η = Abscheidegrad,
 P = Durchlässigkeit, Penetration,
 D_F = Dekontaminationsfaktor,
 C_1, C_2 = Aerosolkonzentration Roh- bzw. Reingas.

Um dieses Verhältnis zu berechnen, wird ein vereinfachtes Modell für die Filteranordnung gemacht. Es wird angenommen, daß das Filter aus gleichmäßigen Fasern mit konstanten Abmessungen quer zur Strömungsrichtung besteht, die homogen angeordnet sind und eine Packungsdichte β aufweisen. Im Distanzelement, d.h. in Strömungsrichtung, sind pro Querschniteinheit $\frac{\beta dh}{\pi/4 D_F^2}$ Fasern enthalten. Theoretisch enthält jede Faser pro Zeiteinheit $b v_0 C$ oder $\eta_E D_F v_0 C$ Teilchen des gegebenen Durchmessers D_T . Bezeichnen wir V als den Volumenstrom pro Flächeneinheit des Filters, so ergibt sich Gl. (2.2.4), die die Summe aller zurückgehaltenen Teilchen über das Streckenelement dh und pro Zeiteinheit darstellt.

$$-VdC = (\eta_E D_F v_0 C) \left(\frac{4\beta}{\pi D_F^2} \right) dh. \quad (2.2.4)$$

Mit der Beziehung

$$v_0 = \frac{V}{1 - \beta} \quad (2.2.5)$$

erhält man durch Integration das Absorptionsgesetz in der in Gl. (2.2.6) oder Gl. (2.2.7) angegebenen Form.

$$\ln \frac{C_2}{C_1} = - \frac{4 \eta_E \beta h}{\pi (1 - \beta) D_F}, \quad (2.2.6)$$

oder:

$$\eta = 1 - e^{-\eta_E S}, \quad (2.2.7)$$

mit:

$$S \equiv \frac{4}{\pi} \left(\frac{h}{D_F} \right) \left(\frac{\beta}{1 - \beta} \right) = \frac{4}{\pi} \frac{G_F}{\varphi F D_F}, \quad (2.2.8)$$

v_0 = Gasgeschwindigkeit in ungestörtem Zustand,
 β = Packungsdichte (Faservolumen/Filtervolumen),
 V = Gasvolumenstrom/Filterflächeneinheit,
 η_E = Abscheidegrad Einzelfaser,
 η = Abscheidegrad Faserfilter,
 Q_F = Faserdichte,
 D_F = Faserdurchmesser,
 h = Filterdicke,
 C_1, C_2 = Aerosolkonzentration Roh- bzw. Reingas,
 S = Ausfüllungsgrad,
 G_F = Fasergewicht/Filterflächeneinheit.

Würden wir nun η_E als Abscheidegrad der Einzelfaser durch die verschiedenen Effekte, wie sie in den vorangehenden Abschnitten behandelt worden sind, einsetzen, so dürfte das Resultat nicht restlos befriedigen, da die Annahmen für die oben angeführte Ableitung der Absorptionsgleichung doch sehr vereinfacht ist. Es müßten u. a. die Nichtparallelität der Fasern, die im allgemeinen wahllos durcheinanderliegen, die Wirkung der Faserenden, die Wirkung der ungenügenden Durchmischung des Aerosols zwischen den Faserschichten, usw. berücksichtigt werden. Anstelle des theoretischen Faserabscheidegrades müßte ein effektiver Faserabscheidegrad $\eta_{E_{eff}}$ eingesetzt werden. $\eta_{E_{eff}}$ wird durch das Experiment bestimmt, und zwar in der Weise, daß, ausgehend von der Filterabscheideleistung des gesamten Filters, mit Hilfe von Gl. (2.2.3) auf $\eta_{E_{eff}}$ zurückgerechnet wird.

Lösungen, die die Heterogenität des Modells berücksichtigen, sind u. a. von CHEN [2.1] durchgeführt worden.

2.2.2 Einfluß der benachbarten Faser

Die Anwesenheit der Nachbarfaser bewirkt eine Erhöhung des Abscheidegrades η_E der Einzelfaser. Die mittlere Geschwindigkeit im Faserfilter ist höher als die Oberflächengeschwindigkeit der Einzelfaser. Auch das Strömungsprofil, wie es von der Einzelfaser her bekannt ist, wird verzerrt. Die Wirkung dieser Einflüsse sind sicher auf die verschiedenen Abscheideeffekte verschieden und hängen in erster Näherung von der Packungsdichte und der Reynoldsen Zahl Re ab. Über den Einfluß dieser Größen herrscht noch wenig Klarheit. Einerseits zeigte CHEN [2.1] experimentell, daß der Abscheidegrad um den Faktor $1 + 4,5 \cdot \beta$ für $\beta < 0,10$ wächst, und zwar unabhängig von Teilchen- und Faserdurchmesser und der Gasgeschwindigkeit. Andererseits fand WONG [2.12] keinen Einfluß im β -Bereich von 0,045 bis 0,098 bei hoher Gasgeschwindigkeit. Auch DAVIES und LANGMUIR [2.4] versuchten Methoden auf der Basis des Druckverlustes für die Beurteilung des β -Einflusses zu gewinnen. Diese Methoden führten aber zu keiner Überbestimmung der von CHEN und WONG gegebenen Ansätze.

2.2.3 Gesamtabseidegrad

Müssen bei einem Filter entweder die Durchlässigkeit (Penetration) P , der Gesamtabseidegrad η oder der wirkliche Abscheidegrad der Einzelfaser $\eta_{E_{eff}}$ bestimmt werden, so ist es wichtig, sich an die begrenzten Einwirkungsbereiche der verschiedenen Abscheideeffekte zu erinnern und nur die entsprechend wichtigen Parameter Re , Pe , Sp usw. in Betracht zu ziehen. Eine solche Betrachtung wird die Abscheideleistung der Filter auf Größen wie Gasgeschwindigkeit, Durchmesser der Aerosolteilchen, Dichte der Aerosolteilchen, Faserdurchmesser und Packungsdichte zurückführen. Eine anschauliche Darstellung der qualitativen Zusammenhänge gibt Abb. 2.2.1. Dieses Diagramm nach RAMSKILL und AN-

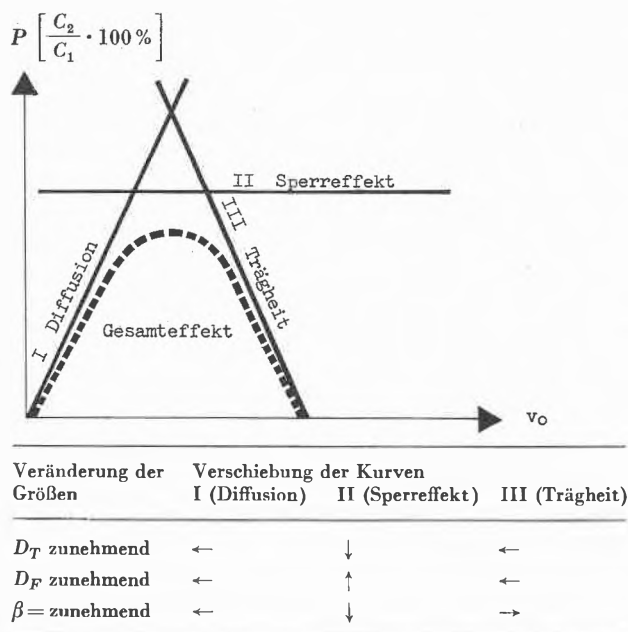


Abb. 2.2.1. Wirkung der Abscheidemechanismen auf die Filterpenetration

DERSON stellt den Zusammenhang zwischen der Penetration und Gasgeschwindigkeit dar und zeigt die Einflußgebiete von Trägheits-, Sperr- und Diffusionseffekt. Die gestrichelte Linie ist als Superposition der genannten drei Effekte zu verstehen und stellt dementsprechend die zusammengesetzte Wirkung dar, die etwa in einem Versuch erwartet werden kann. Arbeitet ein Filter mit kleiner Gasgeschwindigkeit und mit kleinen Teilchen, so geht daraus hervor, daß mit zunehmender Gasgeschwindigkeit die Penetration zu, d. h. der Abscheidegrad abnimmt; auf der anderen Seite zeigt sich, daß der Betrieb mit großen, dichten Teilchen bei großer Geschwindigkeit eine Abnahme der Penetration mit zunehmender Geschwindigkeit zur Folge hat. Aus diesem Bild können deshalb die praktisch wichtigen Folgerungen gezogen werden:

1. Für gegebene Teilchendurchmesser und Teilchendichte gibt es eine Geschwindigkeit, bei der der Abscheidegrad minimal wird.
2. Bei gegebenem Gasvolumenstrom durch einen gegebenen Filter gibt es eine bestimmte Teilchengröße des Aerosols, die besonders schwierig abzuscheiden ist, d. h. einen minimalen Abscheidegrad.
3. Im allgemeinen gilt: Je feiner und dichter eine Filterpackung, desto besser der Filterabscheidegrad.

Diese Aussagen sich durch viele Experimente [2.8, 2.12, 2.13, 2.14, 2.15] erhärtet worden.

Wenn elektrostatische Ladungen vorhanden sind, so sinkt die Durchlässigkeit mit zunehmender Ladungsstärke sowohl der Aerosolteilchen wie auch der Faser. Vom quantitativen Standpunkt aus sind verschiedene Anstrengungen unternommen worden, um Methoden zu geben, die entweder die Bestimmung der Durchlässigkeit oder des effektiven Faserabscheidegrades $\eta_{E_{eff}}$ erlauben.

Es sei dazu auf die folgenden Literaturstellen [2.16, 2.17, 2.18, 2.19, 2.20] verwiesen.

Als die heute durch verschiedene Verfasser [1.1] experimentell am gesichertsten gilt die Methode von FRIEDLANDER, die zu folgender Abscheidegradrelation führt:

$$\eta = \frac{6 \gamma^{1/2}}{\gamma^{1/4} D_F^{1/2} D_T^{1/2} v_0^{1/2}} + \frac{3 D_T^2 v_0^{1/2}}{v^{1/2} D_F^{1/2}}, \quad (2.2.9)$$

mit $\gamma \equiv kT/3\pi\mu$, $v = \mu/\rho$.

Wie aus Gl. (2.2.9) hervorgeht, hängt der Abscheidegrad η von der Gasgeschwindigkeit v_0 , von der Dichte ρ und Zähigkeit des Gases μ , d. h. vom Gaszustand, vom Faserdurchmesser D_F und Teilchendurchmesser D_T ab. Der Abscheidegrad zeigt für den Teilchendurchmesser D_T einen Minimalwert. Gl. (2.2.10) gibt die Abhängigkeit $D_{T_{min}}$ von der Gasgeschwindigkeit v_0 , Gaszustand und Faserdurchmesser D_F .

$$D_{T_{min}} = 0,855 \frac{\gamma^{1/4} v^{1/8} D_F^{3/8}}{v_0^{3/8}}, \quad (2.2.10)$$

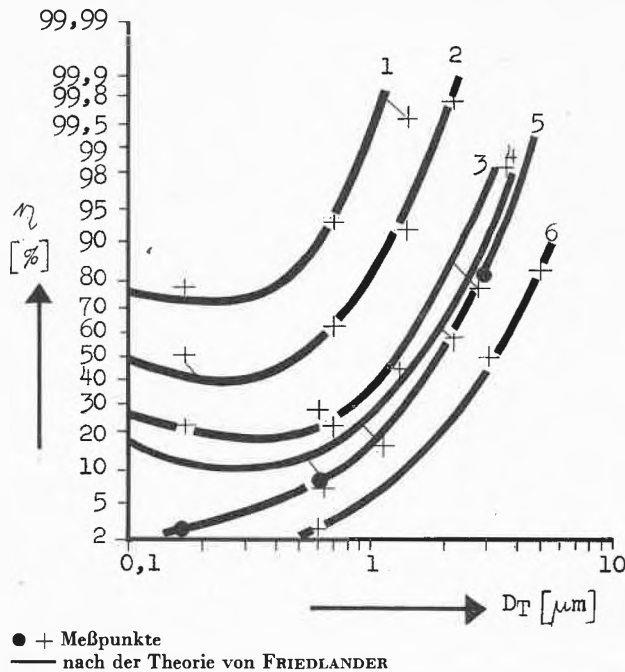
D_F = Faserdurchmesser,
 D_T = Teilchendurchmesser,
 v_0 = Gasgeschwindigkeit in ungestörtem Zustand,
 k = Boltzmann-Konstante,
 T = absolute Temperatur des Gases,
 ρ = Dichte des Gases,
 μ = Zähigkeit des Gases.

Daß der Ansatz von FRIEDLANDER recht gut mit gemessenen Werten übereinstimmt, geht aus Abb. 2.2.2 hervor. Dies gilt besonders für lockere Kunststoff-Fasfilter mit monodispersen Faserdurchmessern < 1 Mikron, mit Aerosolteilchen $< 0,5$ Mikron und Anströmgeschwindigkeit von 100 bis 200 cm/sec. Selbstverständlich gelten diese Resultate nur für die unverschmutzten, reinen Filter [2.21].

2.3 Haftkräfte

Die gesamte vorangegangene Betrachtungsweise basiert auf der Annahme, daß jedes Teilchen, das die Faser gerade noch berührt, auf ihr haften bleibt und abgeschieden wird. Es erhebt sich nun die Frage, ob und unter welchen Bedingungen diese Annahme richtig ist oder ob Teilchen unter bestimmten Bedingungen die Faseroberfläche wieder verlassen und wieder in den Gasstrom eintreten. Leider sind auf diesem Gebiet nur spärliche Untersuchungen gemacht worden, so daß wir uns mit einigen quantitativen Hinweisen begnügen müssen.

GILLESPIE [2.17] studierte diese Frage in einer Serie von speziellen Untersuchungen mit Hilfe von Paraffinwachs und Lincopodiumpulverteilchen an einen einzelnen Stahldraht unter verschiedenen Bedingungen. Er fand, daß wirkliche und theoretische Abscheidung bei kleiner Gasgeschwindigkeit gute Übereinstimmung ergeben. Mit zunehmender Geschwindigkeit zeigt sich vorerst jedoch ein deutliches Absinken der wirklichen gegenüber der theoretischen Abscheidung, um dann mit weiter zunehmender Geschwindigkeit wieder besser übereinzustimmen.



	S	D_F [μm]	v_0 [m/s]
1 Glass C	25,2	1,06	0,13
2 B	15	1,69	0,13
3 A	14	4,16	0,13
4 10μ	14,5	8,82	0,21
5 Fine Foam	16,2	36,7	0,61
6 Coarse Foam	4,2	211	1,78

Abb. 2.2.2. Vergleich von Meßwerten mit Theorie von FRIEDLANDER

stimmen. Die größte Abweichung zwischen Theorie und Versuch betrug etwa Faktor 2. Wenn Ablagerungen einem sauberen Luftstrom ausgesetzt werden, so ergibt sich deutlich eine Abnahme der abgelagerten Menge mit zunehmender Versuchszeit. Ein mit Silicon behandelter Draht zeigte in allen Geschwindigkeitsbereichen eine Abscheidung, die etwa der berechneten theoretischen entsprach. Es wurde auch festgestellt, daß gewisse Aerosolteilchen unter bestimmten Umständen aufgeladen wurden. Es sind diese aufgeladenen Teilchen ersetzt worden, und der Abscheidegrad sank beträchtlich. Zu ähnlichen Resultaten kamen RAMSKILL und ANDERSON [2.13].

LÖFFLER [2.23] hat in einer neueren Arbeit das Haftungsproblem von der theoretischen Seite her in Angriff genommen. Er fand, daß vor allem die Van-der-Waals-Kräfte und Kapillarkräfte für die Haftung in Frage kommen, wobei sie einzeln oder gleichzeitig wirksam sein können. Van-der-Waals-Kräfte beruhen auf der Anziehung von Dipolen, während die Kapillarkräfte durch Flüssigkeitsbrücken zwischen den Haftpartnern zustande kommen und wesentlich von der Luftfeuchtigkeit abhängen. Die elektrostatischen Kräfte können dagegen im allgemeinen vernachlässigt werden. LÖFFLER fand, daß es hauptsächlich darauf ankomme, den Teilchen beim ersten Kontakt mit der Faser genügend Haftung

anzubieten. Dies kann bei noch unbestäubten Fasern bekanntlich durch geeignete Benetzungsmittel erreicht werden.

Theoretische Überlegungen führen zur Definition des Schlupfkoeffizienten α . α ist definiert als

$$\alpha \equiv \frac{\text{Anzahl Kontakte ohne Haftung}}{\text{Anzahl anfallende Teilchen}} \quad (2.3.1)$$

Gl. (2.3.2) zeigt die Abhängigkeit des Schlupfkoeffizienten von der Gasgeschwindigkeit, der Adhäsionsenergie pro Kontaktflächeneinheit ε_A , einer komplexen Funktion F_φ , abhängig vom Auftreffort, von der Packungsdichte des Faser- und Teilchendurchmessers und f als einem Anteil der Kontakte, der bezüglich der Gasgeschwindigkeit immer stattfindet.

$$\alpha \equiv (1-f) \left[1 - \frac{3\pi \varepsilon_A D_T \sigma}{F_\varphi} \left(\frac{1}{v_0} + \frac{v_0}{v_{\max}^2} \right) \right] \quad (2.3.2)$$

mit:

- α Schlupfkoeffizient,
- ε_A Adhäsionsenergie/Kontaktfläche,
- D_T Teilchendurchmesser,
- F_φ $F_\varphi(\varphi, D_F, D_T, \beta \dots)$,
- v_0 Gasgeschwindigkeit in ungestörtem Zustand,
- $v_{\max} = v_0$ für $\alpha = \alpha_{\max}$,
- f Anteil Kontakte, der bei Variation von v_0 immer stattfindet,
- σ Adhäsions-Multiplikationsfaktor.

Darstellung α in Abhängigkeit der Gasgeschwindigkeit v_0 zeigt eine maximale Schlüpfung bei $v_0 = v_{\max}$. Mit größer werdendem Teilchendurchmesser nimmt die Haftkraft zu oder die Schlüpfung ab.

2.4 Filterdruckverlust

Der Filterdruckverlust, verursacht durch den Reibungswiderstand der Strömung durch das Filterbett, ist ein wichtiger Faktor bei der Auswahl und dem Betrieb von Filtern. Er bedeutet einen Energieverlust, der durch Einsatz von Gebläse oder Ventilator wieder wettgemacht werden muß. Gebläse oder Ventilator verursachen aber sowohl Investitions- wie auch Betriebskosten. Durch den Betrieb von Filtern wird mit zunehmender Betriebszeit Staub eingelagert, wobei sich der Widerstand erhöht. Es ist deshalb nicht nur wichtig, den Druckverlust im reinen Filter zu kennen. Ebenso wichtig – wenn nicht wichtiger – sind Kenntnisse über die zeitliche Druckverlustzunahme während der Betriebszeit. Der am Ende dieser Betriebszeit vorhandene Druckverlust trägt je nach Druckverlust des restlichen Ventilationssystems u. U. wesentlich zur Größe des Gebläses oder Ventilators bei. Die Theorie des Druckverlustes soll deshalb unter den beiden Gesichtspunkten «Druckverlust im Neuzustand» und «Druckverlustzunahme während der Belastungszeit» betrachtet werden.

2.4.1 Reine Filter

Die bis zur Zeit durchgeführten theoretischen Arbeiten beziehen sich fast ausnahmslos auf das reine Fil-

ter, d.h. auf die Anfangsphase, während der das Filter nur so wenig Staub gesammelt hat, daß die Wirksamkeit der Abscheidung wohl im Gasstrom festgestellt werden konnte, daß aber der Druckverlust im Filter unverändert geblieben ist. Die Grundannahme, daß Filter gewöhnlich im Gebiet der mit Zähigkeit behafteten Strömung ($Re < 1$) wirken, ist experimentell sichergestellt. Das Gesetz von D'ARCY, angewendet auf den Druckverlust über Faserfilter, sagt aus, daß dieser proportional zu

1. der Mattendicke h ,
2. der Gasgeschwindigkeit v und
3. der Zähigkeit des Gases μ ist.

Diese Gesetzmäßigkeit ist natürlich dieselbe wie diejenige der mit Zähigkeit behandelten Strömung im Rohr, wie sie durch das Gesetz von POISEUILLE verkörpert ist. Ausgehend von diesen Annahmen sind theoretische Arbeiten auf zwei verschiedenen Wegen durchgeführt worden: Rohrtheorie und Schlepptheorie.

In den seltenen Fällen, wo die Strömung in das Gebiet mit einer Reynolds-Zahl > 1 geht (turbulente Strömung), muß dem Druckverlustansatz ein Glied mit V^2 hinzugefügt werden, das den Druckverlust für Turbulenzeffekte charakterisiert.

$$\Delta p_F = a V^2 + b V. \quad (2.4.1)$$

RAINARD [2.24] fand diesen Ansatz für Gewebe unter bestimmten Bedingungen. Die gut bekannte Gleichung von ERGUN [2.25] für Packungen hat denselben Aufbau und ist eine Erweiterung der bekannten Konzeny-Carman-Gleichung (2.4.2).

2.4.1.1 Rohrtheorie an mit Zähigkeit behafteter Strömung

Die klassische Abwandlung von D'ARCY'S Gleichung bei Anwendung auf Packungen im allgemeinen (Faserfilter eingeschlossen) für die mit Zähigkeit behaftete Strömung ist die Konzeny-Carman-Gleichung (2.4.2) für laminare Strömung:

$$\Delta p_F = K_1 \mu V h S_0^2 \frac{\beta^2}{(1-\beta)^3}, \quad (2.4.2)$$

Gültigkeitsbereich:

$$\beta > 0,12, \text{ homogenes Filtermaterial, } Re < 1,$$

mit:

- μ Zähigkeit,
- V Gasvolumenstrom/Filterflächeneinheit,
- h Filterdicke,
- S_0 spezifische Filteroberfläche:
Filteroberfläche/Filtervolumeneinheit,
- β Packungsdichte,

$$K_1 = \frac{K_2}{K_3} \text{ Anordnungsfaktor,} \quad (2.4.3)$$

- K_2 Formfaktor ($K_2 = 3$ für Glasfasern),
- K_3 Richtungsfaktor ($K_3 = \text{Strömung parallel Fasern,}$
 $K_3 = 0,5$ Strömung senkrecht Fasern).

Sie enthält das Konzept der hydraulischen Radien der Porenräume zwischen den Teilchen, die die Packung ausmachen (Faser), als die charakteristische Dimension der Kanäle. Sie sagt aus, daß der Druckverlust nicht nur proportional der Zähigkeit, der Gasgeschwindigkeit und der Filtertiefe ist, sondern auch noch von der Oberfläche pro Filtervolumenelement und Packungsdichte abhängig ist. SULLIVAN und HERTEL [2.26] fanden, daß K_1 eigentlich durch $K_2 : K_3$ ersetzt werden sollte, wobei K_2 für alle geometrisch ähnlichen Kanäle die gleichen Werte hat. Für Glasfaserfilter wurde der Wert 3,0 gefunden. K_3 ist ein Orientierungsfaktor und hat den Wert 1 für Strömung parallel zu Fasern, 0,5 für Strömung senkrecht zur Faser. BRINKMAN [2.27] zeigte, daß für $\beta < 0,12$ K_3 nicht mehr konstant ist. Somit ist dieser Ansatz für viele Faserfilter mit β im Bereich von 0,02 bis 0,10 unbrauchbar. Um zu einem besseren Ansatz zu kommen, müßte anstelle der obenerwähnten Gleichung, die den Druckverlust in einem Kanal verkörpert, ein Ansatz gefunden werden, der Effekte der Nachbarfaser analog dem Abscheidegrad berücksichtigt. LANGMUIR [2.28] hat Nachbarfasereffekte in der Weise berücksichtigt, daß er Lösungen angab, die die Kombination von Strömung parallel zur Achse der Faser und solche senkrecht dazu zuläßt. Sein modifiziertes Gesetz von D'ARCY ist Gl. (2.4.4).

$$\Delta p_F = 16 \frac{K_4 \mu V h}{D_F^2} B \Phi, \quad (2.4.4)$$

mit:

$$\frac{1}{\Phi} = 2\beta - \ln \beta - \frac{\beta^2}{2} - \frac{3}{2}, \quad (2.4.5)$$

- B Faseranordnungsfaktor,
- β Packungsdichte,
- μ Zähigkeit,
- V Gasvolumenstrom/Filterflächeneinheit,
- h Filterdicke,
- D_F Faserdurchmesser,
- K_4 Konstante.

B – meistens in der Größenordnung von 1 – ist ein Faktor, der die Anordnung der Fasern berücksichtigt. Φ ist eine Funktion von β nach Gl. (2.4.5).

Es wurde verschiedentlich schon festgestellt, daß die Reynolds-Zahl Re beim Durchströmen des Gases durch das Faserfilter stark schwankt; d.h. man befindet sich bei Berechnungen mit der Formel von KONZENY-CARMAN eventuell im Mischbereich laminarer und turbulenter Strömungen. In solchen Fällen ist die Konstante noch zusätzlich eine Funktion der Reynolds-Zahl. Diese Abhängigkeit erscheint wichtig, weil sie besonders durch Veränderungen am Filter beeinflusst werden kann, so z. B. durch die Packungsdichte. DAVIES [2.4] schreibt deshalb, daß die Gleichung von KONZENY-CARMAN nur für verhältnismäßig dichte Filter gelten kann. Außerdem ist sie nur anwendbar, wenn die einfachen Voraussetzungen ihrer Ableitung dem praktischen Filtersystem entsprechen. Diese Voraussetzungen waren bekanntlich: gleichartiges Filtermaterial, Fasern gleicher Länge und gleicher Dicke, konstante Filterdichte. Wie man allein aus

der Veränderung der Reynolds-Zahl erkennt, sind solche Verhältnisse nur schwer realisierbar. Letztlich muß doch nur durch das Experiment die Rechnung nachgeprüft und auf den jeweils vorliegenden Fall abgestimmt werden.

2.4.2 Wirkung der Staubbelastung

Wird ein Faserfilter mit staubhaltiger Luft beaufschlagt, so wird in zunehmendem Maße die Leitfähigkeit des Filters für den Gasstrom verkleinert, wobei der Druckverlust meistens zu steigen beginnt. Die Druckzunahme hängt nun sehr stark von der Art und Weise, wie sich der Staub einlagert, ab. Bei einem einfachen Sieb werden die Poren relativ bald verschmutzt, und es bildet sich eine Staubschicht, die den Druckverlust sehr rasch ansteigen läßt. In einer Filterpackung, d. h. in einem in Strömungsrichtung mehrschichtigen Faserfilter, entstehen zwischen den Fasern große Zwischenräume, in welchen sich größere Staubmengen ablagern können, bevor das Filter sich zu verstopfen und der Druckverlust merklich zu steigen beginnt.

Die Vielzahl von Möglichkeiten, wie sich Teilchen in Faserfiltern akkumulieren und ablagern können, ist bei ROWLEY und JORDAN [2.29] illustriert. Durch Druckverlustmessungen über die Filterdicke konnte die Zone der maximalen Staubakkumulation festgestellt werden. In einigen Fällen war diese Akkumulation auf der Filtereintrittsseite, in einigen Fällen im Filter innen und in anderen Fällen mehr im Gebiet der Filteraustrittsseite zu finden. Wiederum andere Filter zeigen eine ziemlich gleichmäßige Staubverteilung in Strömungsrichtung.

Die Art und Weise, wie sich ein solcher «Staubkuchen» auf einem Filter ablagert, ist sorgfältig durch STEPHAN [2.30] studiert worden. Er benutzte eigens für diesen Zweck entwickelte Instrumente zum örtlichen Messen von Luftgeschwindigkeit und Kuchenstärke. Es zeigte sich, daß Kuchenstärke und Leitfähigkeit – über die Filteroberfläche betrachtet – sowohl örtlich wie zeitlich sehr unterschiedlich sind. Das Konzept einer mittleren Filtergeschwindigkeit, einer mittleren Kuchenstärke oder einer mittleren Kuchenleitfähigkeit ist deshalb sehr irreführend. Werte, die die wirklichen Gegebenheiten charakterisieren, hängen deshalb nicht nur von der Kuchenverteilung auf der Filteroberfläche ab, sondern auch von der Reinigungsart, von der Kornfraktion des zu filternden Staubes und anderen Faktoren mehr.

Die zur Verfügung stehende Theorie über die Abhängigkeit des Druckverlustes mit zunehmender Belastung berücksichtigt diese eben angeführten Unregelmäßigkeiten nicht. Sie basiert auf der Annahme, daß die Staubakkumulation der Ablagerung gleichmäßig vor sich geht und keine Änderungen, wie sie die Filtration mit sich bringt, auftreten.

Versuchsdaten zeigen, daß im Fall der gleichmäßigen Kuchenbildung auf der Filteroberfläche die Zunahme des Widerstandes direkt proportional zur Standzeit oder

zum Gesamtgewicht der Ablagerung ist. Im Fall, wo die Staubbilagerung im Filterinnern vor sich geht, wächst der Druckverlust anfänglich nur langsam – fast linear mit der Zeit –, dann immer schneller, bis das Filter ausgetauscht wird. Für den ersten Fall sind verschiedene Druckverlustansätze bekannt, für den zweiten Fall dagegen nur ein einzelner.

Der Gesamtdruckverlust eines mit Staub belasteten Filters kann in jedem Zeitpunkt als Summe aus Druckabfall des reinen Filters Δp_F und eines zusätzlichen Druckabfalles entsprechend dem im Filter akkumulierten Staub Δp_S dargestellt werden.

$$\Delta p = \Delta p_F + \Delta p_S. \quad (2.4.6)$$

Nach LANGMUIR:

$$\Delta p_F = 16 \frac{K_1 \mu V h}{D_F^2} B \Phi. \quad (2.4.7)$$

Für Δp_F kann der Ansatz aus Gl. (2.4.4) aus dem vorangehenden Abschnitt verwendet werden. Für Δp_S fand WILLIAMS [2.31] auf der Basis der Konzeny-Carman-Gleichung (2.4.2), bezogen auf die Schicht des gesammelten Staubes, die in Gl. (2.4.8) angesetzte Formel.

$$\Delta p_S = K_1 \mu V h_s S_0^2 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3}, \quad (2.4.8)$$

mit:

h_s dicke Staubschicht,
 ε Porosität des bestaubten Filters,
 S_0 spezifische Filteroberfläche des bestaubten Filters,
 D_F Faserdurchmesser,
 K_1 Anordnungsfaktor, wie Gl. (1.4.5),
 V Gasvolumenstrom/Flächeneinheit,
 μ Zähigkeit,
 B Faseranordnungsfaktor,
 Φ $\Phi(\beta)$, nach Gl. (2.4.5).

h_s ist die Dicke der Staubschicht mit einer Porosität ε und zurecht gemacht für Teilchen, die eine Oberfläche pro Volumeneinheit von S_0 haben. Unter der Annahme eines konstanten Aerosolvolumenstromes von gleichmäßiger gravimetrisch gemessener Konzentration C , wird h_s den Wert von Gl. (2.4.9)

$$h_s = \frac{VCt'}{\varrho_T(1-\varepsilon)} \quad (2.4.9)$$

annehmen und der Ansatz für Δp_S somit in der Form von Gl. (2.4.10) erscheinen.

$$\Delta p_S = \frac{K_1 \mu S_0^2 V^2}{\varrho_T} \frac{C(1-\varepsilon)t'}{\varepsilon^3}, \quad (2.4.10)$$

mit:

K_1 Anordnungsfaktor, nach Gl. (2.4.3),
 μ Zähigkeit,
 S_0 spezifische Filteroberfläche der abgeschiedenen Staubteilchen,
 V Gasvolumenstrom/Filterflächeneinheit,
 C Aerosolkonzentration,
 ε Porosität der Schicht des abgeschiedenen Staubes,
 t' Zeit,
 ϱ_T Teilchendichte.

Δp nimmt also linear mit der Zeit zu und verändert sich quadratisch mit der Gasmenge, sofern Δp_F proportional v ist. Δp_S ist umgekehrt proportional zum Quadrat der Teilchendurchmesser, sofern $S_{0,s}$ proportional $1/D_T$ ist. Ein mit halber Gasmenge beaufschlagtes Filter besitzt also vierfache Lebensdauer.

Infolge der großen Schwierigkeit, ε und $S_{0,s}$ zu messen, konnte der experimentelle Nachweis der Gl. (2.4.10) nur auf die Wirkung von C , V , t' und begrenzt erfolgen. WILLIAMS faßte alle Koeffizienten, ausgenommen C , V und t' , in einen Gesamtwiderstandskoeffizienten. Es wurde gefunden, daß dieser mit der Natur und dem Durchmesser der Teilchen zusammenhängt. Hochtemperaturversuche von SNYDER und PRING [2.32] zeigten die Proportionalität von Δp_S zu μ . Sie fanden auch, daß sich die Staubsammlung im Filter nicht in Form einer gleichmäßigen Staubschicht, wie WILLIAMS angenommen hat, vollzieht, und daß möglicherweise die Staubteilchen während der zunehmenden Belastung gelegentlich sich etwas verschieben.

Der von THOMAS [2.33] abgeleitete Ansatz Gl. (2.4.11)

$$t' = \frac{\ln \frac{\Delta p}{\Delta p_F}}{K_6 C V^{0.5} t'}, \quad (2.4.11)$$

oder:

$$\Delta p = \Delta p_F e^{K_6 C V^{0.5} t'}, \quad (2.4.12)$$

mit:

Δp Druckverlust des bestaubten Filters,
 Δp_F Druckverlust des reinen Filters,
 K_6 Filterkonstante,
 C Aerosolkonzentration,
 V Gasvolumenstrom/Filterflächeneinheit,
 t' Zeit,

weist keine theoretische Grundlage auf und ist aufgrund von Versuchen rein empirisch gefunden worden. Gl. (2.4.12) unterscheidet sich dadurch von den früheren Ansätzen, daß Δp_S nicht direkt proportional zur Zeit t' ist. Dieser Ansatz kommt zweifellos dem zeitlichen Verhalten der den Filterkuchen bestimmenden Größen unter Berücksichtigung ihres zeitlichen Wechsels entgegen. Diese Darstellungsart kann auch in Beziehung zur heterogenen Natur eines natürlichen Aerosols sein.

2.5 Filterkriterien und Filterstandzeit

Ein gelegentlich verwendetes Kriterium für die Eignung eines Filters ist die in Gl. (2.5.1) dargestellte Güteziffer GZ_F .

$$GZ_F = \frac{-\ln \left(\frac{C_2}{C_1} \right)}{\Delta p}, \quad (2.5.1)$$

oder für ein reines Filter:

$$GZ_{FR} = \frac{\eta_{eff} D_F}{\mu V} \frac{\ln K_5 \beta - 0.5}{K_4}, \quad (2.5.2)$$

mit:

Δp Druckverlust des bestaubten Filters,
 C_1, C_2 Aerosolkonzentration Roh- bzw. Reingas
 η_{eff} wirklicher Abscheidegrad des Faserfilters,
 D_F Faserdurchmesser
 β Packungsdichte,
 μ Zähigkeit,
 V Volumenstrom/Filterflächeneinheit,
 K_4, K_5 Filterkonstante.

Je größer GZ_F ist, um so wirksamer wird pro Druckverlusteinheit Staub im Filter abgeschieden. Für ein reines Filter kann GZ_{FR} unter Verwendung von Gl. (2.4.2) in der Form von Gl. (2.5.2) angeschrieben werden. Berücksichtigt man den Zusammenhang zwischen η und η_{eff} (siehe Abschnitt 2.2.2), so kann aus dieser Gleichung folgende Schlußfolgerung gezogen werden:

Für konstante Werte von D_F , D_T und V : je tiefer der Wert von β ist, um so höher wird die Gütekennziffer GZ_{FR} .

Für konstante D_T , v und β : bei kleinen Geschwindigkeiten ist der Diffusionseffekt wichtig. Je größer der Faserdurchmesser D_F , um so höhere Werte ergeben sich für GZ_{FR} .

Bei hohen Geschwindigkeiten wird der Trägheitseffekt wichtig, und die Gütekennziffer GZ_{FR} ist im wesentlichen unabhängig vom Faserdurchmesser D_F . Bei mittleren Geschwindigkeiten tritt der Sperreffekt in den Vordergrund, und es zeigt sich: Je kleiner der Faserdurchmesser ist, um so größer wird die Gütekennziffer GZ_{FR} .

Für konstante D_F , D_T und η_{eff} : Die Gütekennziffer GZ_{FR} fällt vorerst, bleibt dann etwa konstant und nimmt schließlich mit zunehmendem Volumenstrom zu.

Für konstante D_F , V und μ : Für große Werte von V nimmt GZ_{FR} mit zunehmendem Teilchendurchmesser D_T zu. Für mittlere Werte von v bleibt GZ_{FR} angenähert konstant. Für hohe Werte von V nimmt GZ_{FR} mit abnehmendem Teilchendurchmesser D_T zu.

Dies sind wirklich keine quantitativ theoretischen Methoden, die uns erlauben würden, die Standzeit oder etwa die optimale Einsatzzeit eines Faserfilters vorauszusagen. Die Versuche von ROWLEY und JORDAN [2.3.4] zeigen z. B., daß η_{eff} über längere Zeit konstant bleibt, auch nachdem der Druckabfall Δp bereits zu steigen begonnen hat. Wenn der Druckverlust stärker zunimmt als die Durchlässigkeit, dann beginnt die Gütezahl rasch zu fallen. An diesem Punkt wäre eine gewisse optimale Lebensdauer erreicht, bei der das Filter ausgewechselt werden müßte. Dieser Punkt kann jedoch nur durch Versuche unter Betriebsbedingungen bestimmt werden.

3 Schlußbetrachtung

Die in den vorangegangenen Abschnitten dargelegten Grundlagen sind mit Hilfe eines vereinfachten Filtermodells durchgeführt worden. Trotzdem zeigt sich eine durchaus brauchbare Übereinstimmung von Theorie und Experiment bei der Behandlung von Abscheidegrad und

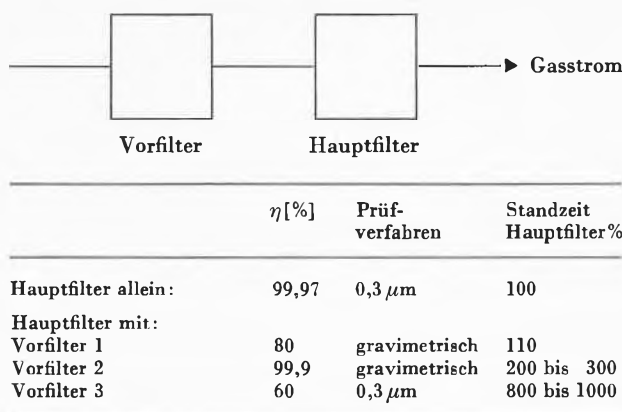


Abb. 3.1. Einfluß des Vorfilters auf die Standzeit des Hauptfilters

Druckverlust beim reinen Filter. Geht es dagegen um die Bestimmung der Lebensdauer eines Filters, so sind wir infolge der heterogenen Natur der meisten Gasverunreinigungen und dem entsprechend komplexen Staubaufbau im Filter auf Versuche oder Erfahrungswerte angewiesen. Die Lebensdauer oder Standzeit eines Filters wird wesentlich durch Gasgeschwindigkeit und -zustand, Schwebstoffkonzentration, Zusammensetzung, Leistung des Vorfilters und zulässigen Enddruckverlust beeinflusst. Sie bestimmt wesentlich die Betriebskosten. Sie zu kennen, ist daher ebenso wichtig wie die Kenntnis der Anschaffungskosten. Wenn es auch nicht möglich ist, in jedem Fall die Standzeit richtig zu bestimmen, so liegen bei den verschiedenen Filtertypen und Materialien doch viele Erfahrungs- und Versuchswerte vor.

So kann z.B. die Abhängigkeit «Druckanstieg durch Verschmutzung des Filters proportional Luftstrom pro Filterfläche im Quadrat» unter sonst gleichen Bedingungen als experimentell einigermaßen gesichert gelten.

Weiter zeigt Abb. 3.1, daß eine merkliche Standzeitverlängerung eines Hauptfilters nur dann erreicht wird, wenn der Abscheidegrad des Vorfilters nicht wesentlich unter demjenigen des Hauptfilters liegt. Vorfilter 1 mit nur 80% gravimetrischem Abscheidegrad bringt für einen Hauptfilter mit 99,97% Abscheidegrad für 0,3 μm Teilchen praktisch keine Standzeitverlängerung. Hingegen

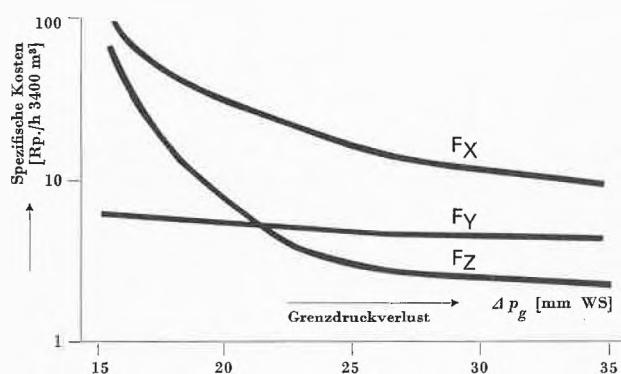


Abb. 3.2. Einfluß Grenzdruckverlust auf spezifische Filterkosten

zeigt Vorfilter 3 mit einem Abscheidegrad für 0,3- μm -Teilchen von 60% eine Standzeitverlängerung des Hauptfilters von 800 bis 1000%.

Abschließend soll in einem weiteren Beispiel der Einfluß des End- oder Grenzdruckverlustes auf die spezifischen Filterkosten gezeigt werden (Abb. 3.2). Unter spezifischen Kosten versteht man die Kosten – Anschaffung und Betriebskosten – pro Stunde pro z.B. 3400 m³ filtriertes Gas. Es werden 3 Filter F_X , F_Y und F_Z mit gleichem Abscheidegrad miteinander verglichen. Es zeigt sich nun, daß je nach gewähltem Grenzdruckverlust das Filter F_Y oder F_Z die tiefsten Werte aufweist. Das Filter F_X weist in jedem Fall den teuersten Betrieb auf.

Literaturverzeichnis

- 1.1 *Engineering Report; Removal of Particulate Matter from Gaseous Wastes*, American Petroleum Institute, 1961.
- 2.1 CHEN, *Chem. Rev.* 55 (1955) 595–623.
- 2.2 FRIEDLANDER, *Amer. Ing. Chem. Eng. J.* 3 (1957) 43.
- 2.3 ALBRECHT, *Physik. Z.* 32 (1931) 48.
- 2.4 DAVIES, *Proc. Inst. Mech. Eng. (London)* 1952, 1B185.
- 2.5 LANDAHL und HERRMANN, *J. Colloid Sci.* 4 (1949) 103–36.
- 2.6 LANGMUIR und BLODGETT, Report No. R.L.225, General Electric Research Laboratory, Schenectady (N.Y.) 1944.
- 2.7 SELL, *Forsch. Gebiete Ingenieurwes. Forschungsheft* 22 (August 1931) 347–51.
- 2.8 STAIRMAND, *Trans. Inst. Chem. Eng. (London)* 28 (1950) 130.
- 2.9 LAMB, *Hydrodynamik*, 6. Ausgabe, S.614, Cambridge University Press, London 1932.
- 2.10 KRAEMER und JOHNSTONE, *Ind. Eng. Chem.* 47 (1955) 2426–34.
- 2.11 SILVERMAN, *Air Repair* 4 (Februar 1955) 189.
- 2.12 WANG und RANG, *J. Appl. Physics* 26 (1955) 244–9, 27 (1956) 161–9.
- 2.13 RAMSKILL und ANDERSON, *J. Colloid Sci.* 6 (1951) 416–28.
- 2.14 THOMAS und YODER, USA Energy Comm. TID 7513, Pt.1 (1956) 107–13.
- 2.15 HUMPHREY und GADEN, *Ing. Eng. Chem.* 47 (1955) 924–30.
- 2.16 THOMAS, *Inst. Heat. Ventil. Eng.* 20 (Mai 1952) 35–69.
- 2.17 GILLESPIE, *J. Colloid Sci.* 10 (1955) 299–313.
- 2.18 SILVERMAN, CONNERS und ANDERSON, *Ind. Eng. Chem.* 47 (1952) 277–83.
- 2.19 GOYER, GRUEN und LA MER, *J. Physic. Chem.* 58 (1954) 137–42.
- 2.20 WHITBY, ASHRAE J. 1965 (September) 56–64.
- 2.21 HASENCLEVER, *Staub-Reinhalt. Luft* 26 (Juli 1966) 289–98.
- 2.22 GILLESPIE, *J. Colloid Sci.* 10 (1955) 266–80.
- 2.23 LÖFFLER, Dissertation 1965, TH Karlsruhe.
- 2.24 REINHARD, *Textile Res. J.* 17 (1947) 167.
- 2.25 ERGUN, *Chem. Eng. Progr.* 48 (1952) 89–94.
- 2.26 SULLIVAN und HERTEL, *Advances Colloid Sci.* I (1942) 37.
- 2.27 BRINKMAN, *Appl. Sci. Res. A1* (1949) 27.
- 2.28 LANGMUIR, U. S. Office Sci. Res. Development No. 865, Part 4 (Oktober 1942).
- 2.29 ROWLEY und JORDAN, *Heat. Pip. Air Condition.* 21 (Dezember 1949) 105–13.
- 2.30 STEPHAN, WABL und HERRICK, Paper Presented at the Annual Meeting of the American Industrial Hygienic Association (April 1959).
- 2.31 WILLIAMS, HATCH und GREENBURG, *Heat. Pip. Air Condition.* 12 (April 1940) 259–63.
- 2.32 SNYDER und PRING, *Ind. Eng. Chem.* 47 (1955) 960–5.
- 2.33 THOMAS, *J. Inst. Heat. Ventil. Eng.* 20 (Mai 1952) 35–69.
- 2.34 ROWLEY und JORDAN, *Trans. Amer. Soc. Heat. Ventil. Eng.* 44 (1938) 415–38.

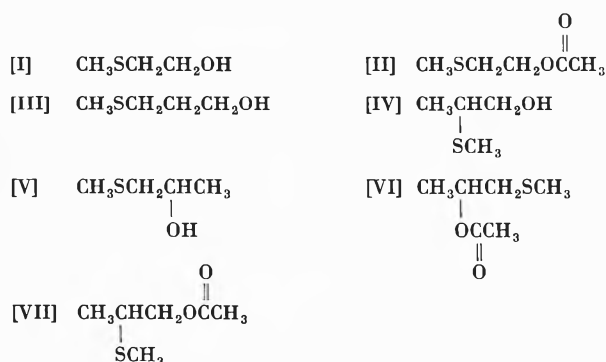
Kurze Mitteilungen

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

Chemistry of Sulfur Compounds, Part III: * Study of the Infra-red Spectra between 4000–400 cm⁻¹ of Methylthio Ethanol, Methylthio Propanols and their Corresponding Acetates **

The synthesis and the properties of several aliphatic unsymmetrical monosulfides were described in earlier papers.¹ However, their infra-red spectra were not analyzed. Thus this communication concerns with the study of some of these vibrations between 4000–400 cm⁻¹, devoting especially to the internal rotation, to the characteristic absorption of isomers, and to the stretching and deformation due to the presence of sulfur atom.

The compounds examined are the following:



Methylthio-2-ethanol [I]

The IR absorptions of [I] are in Table 1. The highest band at 2945 cm⁻¹ is probably the antisymmetric stretching frequency of the CH₃ group. The two sets of absorptions at 1420 and 1160 cm⁻¹ and 1400 and 1010 cm⁻¹ are due to the mixed vibrations (CH₂, OH) frequently present in primary alcohols.² The bands at 1460 cm⁻¹ and 1318 cm⁻¹ are the antisymmetric and symmetric CH₃(–S) deformations.^{3,4} Those at 1055 and 952 cm⁻¹ are the

CH₃(–S) rocking modes.⁵ The very strong band with a maximum at 1038 cm⁻¹ is certainly the C–O stretching, while the four bands at 935, 830, 810, and 767 cm⁻¹ are related to the CH₂ rocking. The highest and the lowest are due to the *trans* form; the remaining two to the *gauche* form.⁶ The spacing between the two *gauche* vibrations is 20 cm⁻¹. The same spacing is observed in ethylene glycol, its esters or ethers.⁶ The CH₂ twisting and wagging are respectively at 1283 and 1222 cm⁻¹, since the same vibrations are found in 1,2-dichloroethane at 1264 and 1230 cm⁻¹.⁷ The absorptions at 718 and 697 cm⁻¹ assigned to the CH₃–S stretching and the pair 668 and 648 cm⁻¹, the CH₂–S stretching,^{5,4} also reveal the presence of the two rotational forms. The band at 471 cm⁻¹ is probably a skeletal vibration since chloro-2-ethanol poses a similar vibration at 475 cm⁻¹.² The OH out of plane bending vibration is evident as a broad band beginning at 850 cm⁻¹ and extending to 400 cm⁻¹ with a maximum at about 625 cm⁻¹.⁸

Methylthio-2-ethylacetate [II]

In a simple comparison of methylthio-2-ethylacetate and methylthio-2-ethanol five bands present in the alcohol at 3370, 1630, 1160, 1010 cm⁻¹ and 850–400 cm⁻¹ (broad) are absent in the spectrum of the ester. The disappearance of these bands upon esterification is a confirmation of their assignment to the OH vibration modes. This is especially valuable because the OH bending is ill defined.² The presence of the acetate group is characterized by the following additional absorptions: C=O stretching at 1739 cm⁻¹, CH₃ symmetric deformation at 1378 and 1360 cm⁻¹, the very strong C–O–C antisymmetric stretching at 1240 cm⁻¹,⁹ the C–O–C symmetric stretching at 1029 cm⁻¹⁹ and the unassigned 627 and 602 cm⁻¹ band.⁸

* K.S. BOUSTANY, *J. Chem. U. A. R.* 9 (1966) 317, and K.S. BOUSTANY, C. GHIRARDI and A. JACOT-GUILLARMOD, *Chimia* 22 (1968) 337, are to be considered as Part I and II respectively.

** Entry with the editor: November 11, 1968.

¹ K.S. BOUSTANY, *J. Chem. U. A. R.* 9 (1966) 317; K.S. BOUSTANY, C. GHIRARDI and A. JACOT-GUILLARMOD, *Chimia* 22 (1968) 337.

² C. GARDNER SWAIN, A. D. KETLEY and R. F. W. BADER, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 2355; C. TONAKA, K. KURATANI and S. MIZUSHIMA, *Spectrochim. Acta* 9 (1957) 265.

³ D. W. SCOTT and J. P. McCULLOUGH, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 3553.

⁴ K. NAKANISHI, *Infra-red Absorption Spectroscopy* (Practical), Holden-Day Inc., San Francisco 1962.

⁵ K. G. ALLUM, J. A. CREIGHTON, J. H. S. GREEN, G. J. MINKOFF and L. J. S. PRINCE, *Spectrochim. Acta* 27 A (1968) 927.

⁶ A. MIYAKE, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 3040.

⁷ SAN ICHIRO MIZUSHIMA, *Structure of Materials and Internal Rotation*, Academic Press, New York 1954.

⁸ F. BENTLEY, L. D. SMITHSON and A. L. ROZEK, *Infra-red Spectra and Characteristic Frequencies 700–300 cm⁻¹*, Interscience Publishers, New York 1968.

⁹ L. J. BELLAMY, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, 2nd Edition, Methuen & Co., London 1958.

Among the C-H stretchings of compound [II] only the 2915 cm^{-1} band is sharp and distinct. The CH deformations between 1400 and 1470 cm^{-1} are unresolved. However, $\text{CH}_3(-\text{S})$ symmetric deformation is clearly present at 1320 cm^{-1} as are the $\text{CH}_3(-\text{S})$ rocking vibrations at 1065 and 954 cm^{-1} . The absorptions at 1290 and 1228 cm^{-1} correspond to the CH_2 twisting and wagging modes. The weak band at 1295 cm^{-1} may be an overlap of a CH_2-S stretching mode.⁵ The band at 968 cm^{-1} , absent from the spectrum of [I], is the CH_3-C rock. The bands at 900 and 918 cm^{-1} spaced by less than 20 cm^{-1} are the CH_2 rocking (gauche). These frequencies are higher than the corresponding frequencies in the alcohol, because of the replacement of the hydrogen of the hydroxyl group by an acetyl group. For example, the CH_2 rocking vibrations (gauche) in 2-methoxyethanol and 1,2-dimethoxyethane occur at 891, 873 cm^{-1} and 938,

925 cm^{-1} respectively.⁶ The CH_2 rocking modes (*trans*) are at 842 and 942 cm^{-1} separated by 100 cm^{-1} as is the case for several 1,2-disubstituted ethanes.^{6,7} The latter absorption may be also the CH_3-C rocking (gauche) around the C-O axis.

Finally as in [I] CH_3-S stretching gives rise to the absorptions at 720 and 698 cm^{-1} , the CH_2-S to those at 635 and 660 cm^{-1} . A skeletal bending mode is located at 469 cm^{-1} and a weak absorption is present at 410 cm^{-1} .

The relative intensities of the absorption bands of methylthio-2-ethylacetate discussed above are as follows: 2950 m, br; 2915 s; 2830 w; 1739 v.s; 1425 m with shoulders at 1435, 1448, 1455, 1465, and 1405; 1378 s; 1360 s; 1320 w; 1295 s; 1290 sh; 1240 v.s; 1228 v.s; 1065 s; 1029 v.s; 968 w; 954 w; 942 w; 918 w; 900 w; 842 w; 720 w; 698 w; 668 w; 660 w; 635 wh; 627 m; 602 m; 671 m; 410 w.

Table 1. Infrared spectra (4000–400) of methylthio-ethanol and methylthio-propanols

Frequencies (cm^{-1})				Motions
(I)	(III)	(IV)	(V)	
3370 v.s br	3320–3380 v.s	3360–420 v.s	3380–3400 v.s	OH stretching
2945 sh	2935 sh	2960 s	2965 v.s	CH symmetric and asymmetric stretching
2910 v.s	2910 v.s	2918 v.s	2915 v.s	
2865	2870 s	2865 s	2870 sh	
			2830 sh	
1630 w.br	1630 w.br	1630 w.br	1632 m br	CH deformation asymmetric and symmetric
1460 sh	1462 sh	1455 sh	1447 sh	
1420 v.s	1432–20 v.s	1445	1432 sh	
1400		1435 v.s	1422 v.s	
		1389 w	1386 sh	Symmetric $\text{CH}_3(-\text{C})$ deformation CH_2 wag (<i>trans</i> and <i>gauche</i>) Symmetric $\text{CH}_3(-\text{S})$ deformation CH_2 wag <i>gauche</i> or twist <i>trans</i> or C–S overlap ⁵
		1425	1404 sh	
	1342 w	1372 m	1367 m	
1318 w	1315 w	1316 w	1342 w	
1283 s	1291 w	1289 w	1315 w	CH_2 wag <i>trans</i> ⁵
		1257 sh	1265 w	
1222	1259 s	1250 m		
	1212 w	1242 sh	1238 m	
1160	1145 m	1198 s	1190 m	OH deformation ²
		1105 s		
		1076	1120 v.s	
1055 sh			1062 v.s	
			1040 s	C–O stretching CH_3-S rock ⁵ OH deformation C–C stretching C–O stretching OH deformation ² CH_3C rock $\text{CH}_3(-\text{S})$ rock $\text{CH}_3(-\text{C})$ rock
1038 v.s	1045 v.s br	1020 v.s br		
1010 sh				
952	955 m	971	955 m	
		952 s	929 v.s	—CH out of plane bending
935		922 m		
830	886 s	889 w		
810		871 w	861 s	
767			820 sh	CH_3-S stretching CH_3-S stretching CH_2-S stretching CH_2-S stretching Skeletal bending
			810 s	
			761 m	
		728 w	746 w	
718 sh				CH_3-S stretching CH_3-S stretching CH_2-S stretching CH_2-S stretching Skeletal bending
697 w	690 w	701 m	697 m	
668				
648	646 w			
471 w	494 w	482 w	469 m	Skeletal bending
395 w				

Methylthio-propanols [III], [IV], [V]

The observed IR absorptions of methylthio-3-propanol-1 [III], methylthio-2-propanol-1 [IV] and methylthio-1-propanol-2 [V] are listed in Table 1. The IR absorption of compound [V] occurring between 1635 and 705 cm^{-1} was given by MARVEL and WEIL¹⁰ but not studied.

In the region 4000–1400 cm^{-1} , the three alcohols show the common OH and CH stretchings and deformations. The $\text{CH}_3(-\text{S})$ symmetric deformation is located at 1316–15 cm^{-1} . The $\text{CH}_3(-\text{C})$ symmetric deformation in [IV] and [V] is at 1372 and 1367 cm^{-1} respectively. The C–O stretching in the secondary alcohol is at 1119 cm^{-1} , in the α branched primary alcohol at 1025 at 1025–1015 cm^{-1} and in the straight chain alcohol at 1045 cm^{-1} .⁴ The $\text{CH}_3(-\text{C})$ deformations and the C–O stretchings could be very useful in distinguishing the three isomers. The absence of the weak CH_2 wagging vibration at 1342 cm^{-1} in compound [IV] is an additional proof of its structure since it is known that this band does not appear when the CH_2 is attached to a hydroxy group or a halogen atom.¹¹ The absorptions at 1145, 1198, 1190, and 1060 cm^{-1} assigned to the OH bendings (Table 1) disappear completely upon esterification. Their disappearance is a strong proof of their first assignment. The CH_2 twisting and waggings are located as expected between 1340 and 1200 cm^{-1} . The $\text{CH}_3(-\text{S})$ rocking is clearly present at about 950 cm^{-1} while $\text{CH}_3(-\text{C})$ rocking in compounds [IV] and [V] is probably at 972 and 929 cm^{-1} , respectively.¹² The bands in the region 900–750 cm^{-1} are due to the CH_2 rocking and could be assigned as follows: Compound [IV], 922 (CH_2 *trans*), 889 and 871 (CH_2 *gauche*); Compound [V]: 861 and 761 (CH_2 *trans*), 820 and 810 (CH_2 *gauche*). In addition the three alcohols show broad bands between 800 and 400 cm^{-1} with a maximum at 650–600 cm^{-1} . These bands arise from the out of plane OH deformations.

Methylthio-1-methyl-2-ethylacetate [VI]

The infra-red absorption of this compound is as follows: 2960 s, 2920 m, 2870 w, 2830 w, 1735 v.s., 1435–25 w.br with shoulders at 1455, 1448 and 1405 cm^{-1} , 1369 v.s., 1317 w, 1235 v.s., br (C–O antisymmetric stretching), 1126 s, 1042 v.s., 1012 m (C–O symmetric stretching), 953 s, 900 m.br, 865 (w), 848 (w), 765–755 w (doublet), 699 w, 625 m, 605 m (characteristic of the acetate group), 479 w.

Methylthio-2-propylacetate [VII]

The infra-red spectrum of this compound is as follows: 2965 v.s., 2918 v.s., 2870 sh, 2838 sh, 2720 w, 1739 v.s., 1440 s.br, 1382 s, 1368 s, 1360 sh, 1315 sh, 1270 sh, 1229 v.s br, 1135 sh, 1105 m, 1028 s, 970 m, 952 m, 905 w, 845 sh, 828 m, 725 w with shoulders at 720, 698 w, 632 m, 599 s, 500 w, 465 m.

Compounds [VI] and [VII] show the characteristic absorptions of the acetate group and one can easily recognize the $\text{CH}_3(-\text{S})$ deformation and rocking and the C–S stretchings. The weak absorptions at 725 cm^{-1} of the acetate [VII] and at 728 cm^{-1} in its corresponding alcohol [IV] and at 746 cm^{-1} in [V] are probably the $-\text{CH}-$ out of plane bending vibrations.

Starting Materials and Procedures

The IR spectra were recorded using a Perkin Elmer spectrophotometer model 521. The materials were examined as liquid capillary films and 0.025 or 0.050 mm mulls (Abbreviations: v.s = very strong, s = strong, m = medium, w = weak, v.w = very weak, sh = shoulder, br = broad).

The synthesis of compounds [III], [IV], and [V] was described in¹. Methylthio-2-ethanol [I] was obtained by reacting ethylene oxide with CH_3SNa .^{10,13} Methylthio-2-ethylacetate [II], methylthio-methyl-2-ethylacetate [VI] and methylthio-2-propyl-acetate [VII] were obtained by the addition of CH_3SH to the corresponding freshly distilled enol-acetate at 0 to 5°C. The reaction was catalyzed by a UV light. The GLC analysis (Perkin Elmer F-7) showed that the esters obtained by acetylation of the corresponding alcohols [I], [IV], and [V] were identical to those obtained by direct addition of the mercaptan to the enol-acetates. The details of the additions to the enol-acetates will be given in a later paper. All compounds were examined by GLC on two different columns and gave a single peak. The measured physical constants of compounds [I], [II], [VI], and [VII] are given in Table 2.

Table 2. Physical properties of compounds [I], [VI], and [VII]

Compounds	b. p., °C/mm Hg	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰
[I]	68.5 to 69.5/17	1.4908 ²⁴	1.061 ²¹
[II]	64/11	1.4601 ²⁴	1.058 ²²
[VI]	64.5 to 65/10	1.4535 ²⁴	1.010 ²³
[VII]	70 to 72/15	1.4691 ²⁰	—

Acknowledgements. The authors thank C. GHIRARDI for the synthesis of compound [VII] and C. ZANESCO for recording some of the spectra.

KAMEL S. BOUSTANY* and ANDRÉ JACOT-GUILLARMOD
Department of Chemistry, Neuchâtel University (Switzerland)

* Present address: Monsanto Company, Organic Chemicals Division, Rubber Chemicals Research Laboratory, Nitro (West Virginia) 25143.

¹⁰ C.S. MARVEL and E.D. WEIL, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1964) 66.

¹¹ J.J. MANNION and T.S. WANG, *Spectrochim. Acta* 17 (1961) 990.

¹² N. SHEPPARD and D.M. SIMPSON, *Quart. Rev.* 7 (1953) 19.

¹³ BEILSTEIN, 1/II, p. 524.

Dosage spécifique par absorption atomique du potassium, du rubidium et du césium dans leurs mélanges*

Summary

We discuss the specific determination of potassium, rubidium and cesium in mixtures of their salts by atomic absorption spectrophotometry. This method allows the fast and easy determination of cesium with a precision better than 5%, rubidium 2% and potassium 2,5% by use of appropriate buffers.

Le dosage du potassium, du rubidium et du césium dans leurs mélanges au moyen des méthodes gravimétriques ou colorimétriques est lent et très délicat¹. Dans le but d'établir les isothermes de solubilité de systèmes comprenant des sels de ces trois éléments², nous avons entrepris une étude de leurs dosages par absorption atomique. Cette technique, moyennant l'utilisation de tampons adéquats, permet une détermination quantitative, spécifique et précise de ces trois alcalins.

Nous avons utilisé le spectrophotomètre Perkin-Elmer 303; comme source monochromatique nous avons employé une lampe à décharge Osram de l'élément à doser (220 V et 500 mA). Les échantillons sont analysés dans une flamme air-acétylène, riche en acétylène, avec les raies de résonances suivantes: K 7665 Å, Rb 7800 Å, Cs 8521 Å. L'air est fourni par un compresseur et l'acétylène est de qualité «extra pur» (Carba). Les solutions pour nos essais sont préparées avec de l'eau désionisée et des sels Merck «ultra pur». Le chlorure de césium a une teneur en rubidium inférieure à 10⁻³%, et le chlorure de rubidium contient moins de 5 · 10⁻²% de césium.

Tout le travail ayant été effectué avec des chlorures, nous ne spécifierons plus l'anion par la suite. Remarquons que, d'une façon générale, l'influence des anions est très faible en absorption atomique des métaux alcalins. Les seules interférences importantes lors du dosage de ces éléments sont du type ionique. Leur principe physique a été discuté par plusieurs auteurs³ dans le cadre de l'absorption atomique ou de l'émission de flamme. En conclusion de ces études, il est montré que si la concentration de l'élément interférant est assez grande, le signal atteint un palier qui est indépendant du potentiel de l'élément interférant. Autrement dit, par adjonction de grandes quantités d'un autre élément à faible potentiel d'ionisation, pratiquement tout l'élément à analyser sera sous forme atomique. Cela se traduira par un signal d'ab-

sorption agrandi et indépendant de la composition de l'échantillon.

Résultats

Nous avons tout d'abord étudié l'influence du potassium et du rubidium sur le dosage du césium. La figure 1 montre qu'en l'absence de potassium et de rubidium, l'intensité du signal d'absorption du césium est faible en raison de la très forte ionisation (> 90%) de cet élément dans la flamme. Par adjonction de potassium ou de rubidium, l'intensité du signal augmente considérablement pour atteindre un palier lorsque pratiquement tout le césium se trouve sous forme atomique. Les efficacités tampon du potassium et du rubidium sont comparables lorsque les compositions sont exprimées en ppm. Mais lorsque ces dernières sont exprimées en at-g de métal alcalin le palier est plus rapidement atteint avec le rubidium, conformément au potentiel d'ionisation plus faible de cet élément.

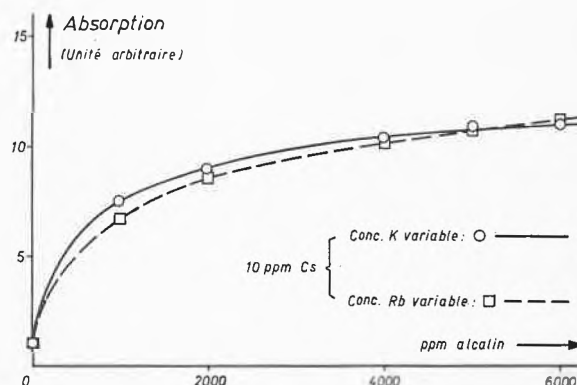


Figure 1

Nous avons ensuite étudié l'influence du potassium sur une solution tamponnée avec 5000 ppm de rubidium et vice versa. Aux erreurs d'analyse près, les courbes des deux séries d'essais (figure 2) sont confondues. En raison de la faible pente au voisinage de 5000 ppm, nous préconisons de tamponner les solutions pour le dosage du césium par l'adjonction de 5000 ppm de chacun des deux autres métaux alcalins. La pente de cette courbe laisse prévoir qu'en présence de ce tampon, les interférences ioniques seront inférieures à 1,3% par 1000 ppm de potassium ou de rubidium accompagnant le césium dans l'échantillon à analyser. Dans ces conditions, les courbes d'étalonnage sont pratiquement linéaires pour des concentrations jusqu'à 20 ppm de césium. Pour une solution contenant 10 ppm de césium, l'incertitude sur la valeur moyenne de 6 mesures est de 5% pour un intervalle de

* Reçu le 20 novembre 1968.

¹ a) F.M. PEREL'MAN, *Rubidium and Cesium*, Pergamon Press, Oxford 1965; b) TADASHI HARA, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.* 37 (1959) 112, 139; c) TADASHI HARA et MASOYOSHI ISHIBASHI, *ibid.* 37 (1959) 185.

² A. MERBACH et J. GONELLA, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) fasc. 1.

³ a) W. SLAVIN, D. J. TRENT et S. SPRAQUE, *Atomic Absorption Newsletter* 4 (1965) 180; b) C. T. J. ALKEMADE, Thèse, Université d'Utrecht, 1954; c) G. E. JANAUER, F. R. SMITH et J. MANGAB, *Atom Absorption Newsletter* 6 (1967) 3.

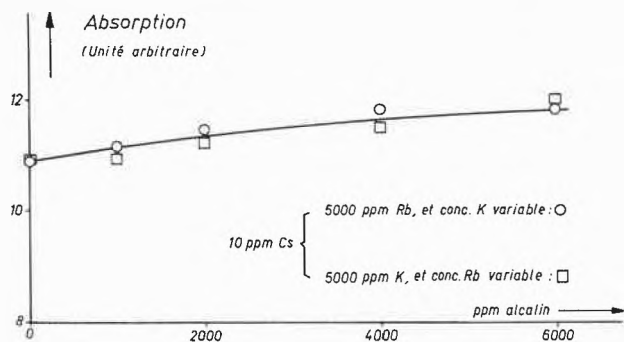


Figure 2

confiance de 95%. La moins bonne précision du dosage du césium par rapport à celui des autres métaux alcalins provient essentiellement de la faible sensibilité du photomultiplicateur dans le proche infra-rouge.

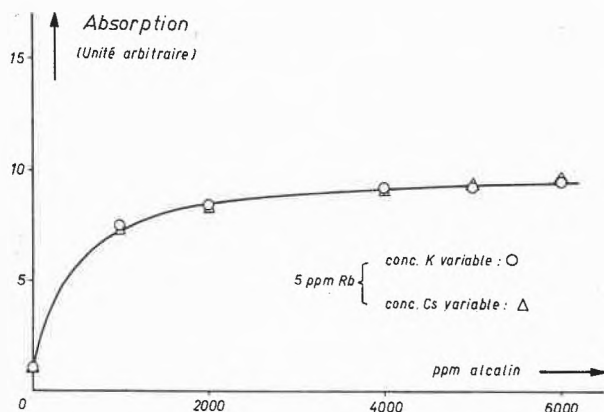


Figure 3

Lors de l'étude du dosage du rubidium, nous avons procédé selon le même plan que pour le césium. La figure 3 est très semblable à la figure 1, cependant on voit que dans les mêmes conditions le rubidium est moins ionisé que le césium, comme le laisse prévoir la séquence des potentiels d'ionisation K 4, 32 eV; Rb 4, 16 eV; Cs 3, 87 eV). D'après ces résultats et par analogie avec le cas du césium, nous préconisons de tamponner les solutions avec 5000 ppm de potassium et 5000 ppm de césium. Avec ce tampon les interférences ioniques créées par 1000 ppm de potassium ou de césium seront inférieures à 0,5% (voir figure 4). Le domaine de travail idéal s'étend de 2 à 10 ppm et pour une solution contenant 5 ppm de rubidium nous obtenons une incertitude de 2%. Cette précision, meilleure que dans le dosage du césium, s'explique par une très bonne stabilité de la lampe au rubidium et une longueur d'onde plus appropriée au photomultiplicateur.

Pour le potassium nous nous sommes limités à l'étude de l'influence du césium. L'étude de l'influence du rubidium n'a pu être effectuée en raison de la quantité relativement grande ($5 \cdot 10^{-2}\%$) de potassium contenue dans le chlorure de rubidium. La figure 5 montre que le potas-

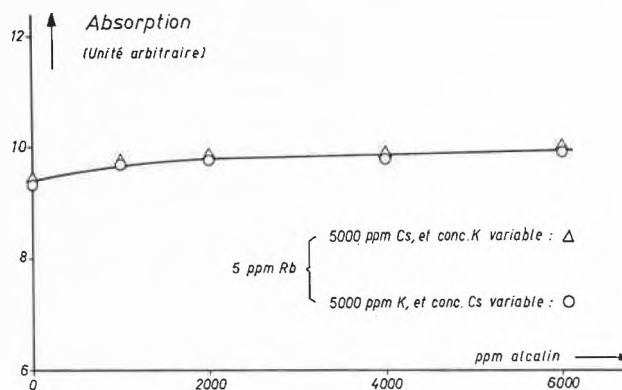


Figure 4

sium est le métal alcalin le moins ionisé et que le palier s'établit à partir de 3000 ppm de césium déjà. L'allure de la courbe s'explique par le fait que le césium est un bon tampon et que le potentiel d'ionisation du potassium est relativement élevé. Nous proposons donc de travailler dans le domaine de 0,5 à 4 ppm de potassium en tamponnant avec 5000 ppm de césium uniquement. Pour une concentration de 2 ppm, la précision du dosage est de 2,5%.

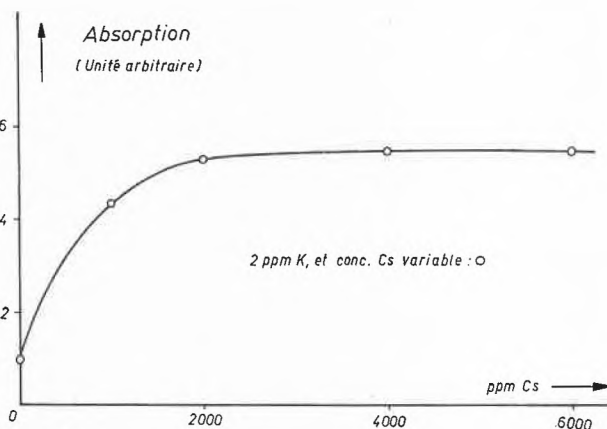


Figure 5

Même pour les solutions concentrées en métaux alcalins nous jugeons préférable d'utiliser les raies de résonance les plus sensibles, et cela malgré les dilutions supplémentaires nécessaires. Pour qu'un tampon soit efficace, il faut en effet que le rapport de la quantité de tampon à la quantité d'élément à doser soit le plus grand possible. Une concentration de tampon supérieure à 10000 ppm n'entre pas en ligne de compte en raison de l'encrassement du brûleur.

Nous remercions vivement le Professeur R. WOODTLI d'avoir mis à notre disposition le spectromètre Perkin-Elmer 303 de l'Institut de Minéralogie.

Ce travail bénéficie de l'aide du Fonds national suisse de la recherche scientifique auquel nous exprimons notre gratitude.

A. MERBACH et J. GONELLA *

Institut de chimie minérale et analytique
de l'Université de Lausanne (Suisse)

* Extrait de la thèse de J. GONELLA, Lausanne 1968.

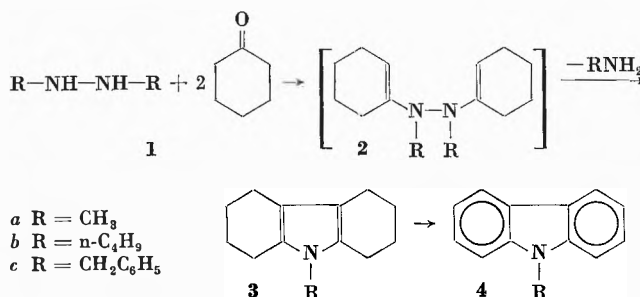
Über *N,N'*-Dialkyl-enhydrazine*

Summary

N,N'-Dialkylhydrazines and cyclohexanone give under the conditions of the enamine preparation octahydrocarbazoles in a Fischer-analogous cyclisation reaction. Dimedone gives the enhydrazine **5a** which forms **6** with cyclohexanone. All the products are dehydrogenated by chloranil.

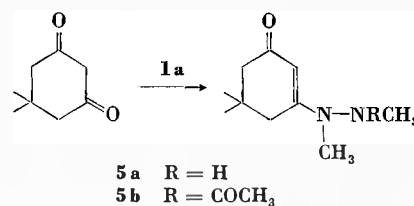
Enhydrazine werden als Zwischenstufe der Fischer-schen Indolsynthese angesehen, bei der sie durch eine Claisen-Cope-Umlagerung¹ mit nachfolgendem Ringschluß unter Abspaltung eines Amins das Indol bilden, sie sind aber nur ausnahmsweise² näher untersucht worden.

Beim Versuch, aus *N,N'*-Dimethylhydrazin **1a**³ und Cyclohexanon in siedendem Benzol ohne Zusatz eines sauren Katalysators das Bis-enhydrazin **2a** zu gewinnen, erhält man sofort in einem zur Fischer-Synthese analogen Reaktionsverlauf das *N*-Methyl-octahydrocarbazol **3a**⁴ in guter Ausbeute, das zur weiteren Charakterisierung mit Chloranil zum *N*-Methyl-carbazol **4a**⁵ dehydriert wird⁶.

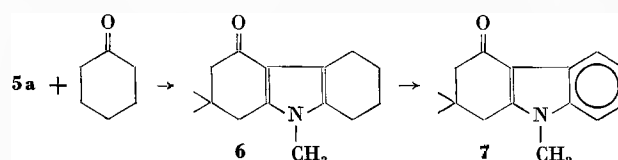


Mit *N,N'*-Di-*n*-butylhydrazin **1b**⁷ oder *N,N'*-Dibenzylhydrazin **1c**⁸ tritt die Enhydrazinbildung nicht spontan ein. Nach Zusatz von *p*-Toluolsulfonsäure erhält man aber in zunächst noch mäßiger Ausbeute die öligen *N*-Alkyloctahydrocarbazole **3b** und **3c**, die wie oben zu den kristallinen Carbazolen **4b**⁹ und **4c**^{9, 10} dehydriert werden.

Mit Dimedon bildet **1a** ein stabiles Mono-enhydrazin **5a**, das sich gut als *N*-Acetylverbindung **5b** charakterisieren läßt.



5a ließ sich nicht mit einem weiteren Mol Dimedon umsetzen, jedoch gelingt mit Cyclohexanon bei Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure die Reaktion zu 2,2,9-Trimethyl-2,3,5,6,7,8-hexahydrocarbazol-4(1H)-on **6**, das glatt zu 2,2,9-Trimethyl-2,3-dihydrocarbazol-4(1H)-on **7** dehydriert werden kann.



Versuche

N-Methyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydrocarbazol **3a**

2,0 g Cyclohexanon und 0,75 g *N,N'*-Dimethylhydrazin wurden mit 15 ml Benzol 2 Stunden am Wasserabscheider gekocht. Man dampfte im Vakuum ein und kristallisierte den Rückstand aus Methanol: 1,5 g **3a** (79% der Theorie), Schmp. 93°C.

Acetyl-enhydrazin **5b**

1,9 g Dimedon und 1,0 g **1a** wurden mit 10 ml Benzol 3 Stunden am Wasserabscheider gekocht. Durch Anreiben des Rückstandes mit Äther erhielt man 1,6 g **5a** (75% der Theorie). Übergießen mit Acetanhydrid ergab die aus Benzol gut kristallisierende Acetylverbindung **5b**, Schmp. 136–137°C.

Analyse: $C_{12}H_{20}N_2O_2$ (MG: 224,3). Ber.: C 64,26, H 8,99, N 12,49; gef.: C 64,24, H 8,78, N 12,54.

IR-Spektrum: $>NAc$ 1690; $-CO-CH=CH-$ 1650, 1590 cm^{-1} (KBr). UV-Spektrum: λ_{max} 286,5 nm, $\epsilon = 25600$ (CH_3OH).

2,2,9-Trimethyl-2,3-dihydrocarbazol-4(1H)-on **7**

1,04 g **5a** und 0,60 g Cyclohexanon wurden mit 1,0 g *p*-Toluolsulfonsäure und 10 ml Benzol 2 Stunden am Wasserabscheider gekocht. Nach Aufarbeiten mit Äther und Wasser wurde der Rückstand mit Benzol/10% Essigester an Kieselgel chromatographiert. Man erhielt 325 mg öliges **6** (25% der Theorie).

IR-Spektrum: $-CO-$ 1660 cm^{-1} (CCl_4). NMR-Spektrum: $(H_3C)_2C$ s δ 1,07 (6H); $-CH_2-$ 6,7 m 1,73 (4H); $-CH_2-CO$ s 2,06 (2H); $-CH_2-$ 1 s 2,48 (2H); $-CH_2-$ 5,8 m um 2,5 (4H); $H_3C-N<$ s 3,35 ppm (3H) (CCl_4).

162 mg **6** wurden mit 350 mg Chloranil 1 Stunde in 7,5 ml Xylol gekocht. Nach Aufarbeiten mit Äther und Natronlauge wurde der Rückstand aus CCl_4 kristallisiert: 107 mg **7** (68% der Theorie), Schmp. 137–138°C.

Analyse: $C_{15}H_{17}NO$ (MG: 227,3). Ber.: C 79,26, H 7,54, N 6,16; gef.: C 79,23, H 7,27, N 6,15.

IR-Spektrum: $-CO-$ 1640 cm^{-1} (KBr). UV-Spektrum: λ_{max} 302, 266, 245, 214 nm, $\epsilon = 12600, 11400, 17900, 27100$ (CH_3OH).

WOLFGANG SUCROW

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin (BRD)

* Eingegangen am 29. November 1968.

¹ R. B. CARLIN und E. E. FISHER, *J. Amer. Chem. Soc.* 70 (1948) 3421, siehe auch B. ROBINSON, *Chem. Rev.* 63 (1963) 376.

² G. ZINNER, W. KLIEGEL, W. RITTER und H. BÖHLKE, *Chem. Ber.* 99 (1966) 1678.

³ H. H. HATT, *Org. Syntheses, Coll.* 2 (1950) 208.

⁴ S. G. P. PLANT, *J. Chem. Soc. [London]* 1930, 1595.

⁵ C. GRAEBE und B. V. ADLERSKRON, *Liebigs Ann. Chem.* 202 (1880) 23.

⁶ B. M. BARCLAY und N. CAMPBELL, *J. Chem. Soc. [London]* 1945, 530.

⁷ R. OHME und H. PREUSCHHOF, *Liebigs Ann. Chem.* 713 (1968) 74.

⁸ A. F. BICKEL und W. A. WATERS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 69 (1950) 312.

⁹ B. LEVY, *Mh. Chem.* 33 (1912) 177; *Chem. Zbl.* 1912, I, 1722.

¹⁰ Leopold Casella & Co., DRP 224951; *Chem. Zbl.* 1910, II, 699.

Photolyse und Acidolyse von 2,3-Diaza-bicyclo[3,2,0]hepten-Derivaten^{*,1}

Summary

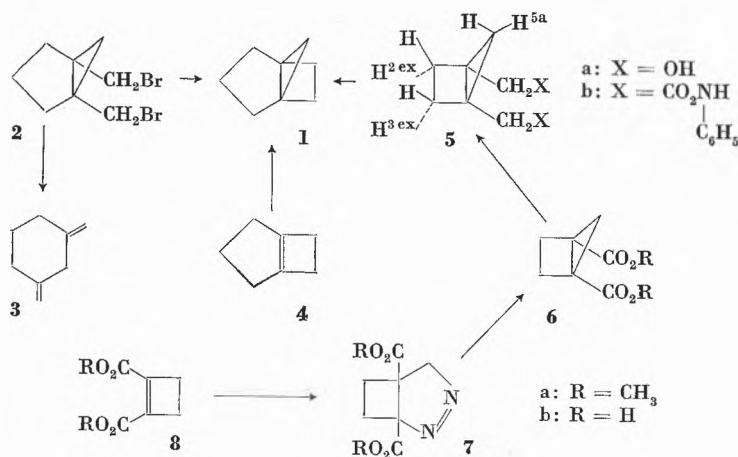
The bridgehead substituted 2,3-diaza-bicyclo[3,2,0]heptene-derivatives **7** and **21** are synthesized. The photolysis to the bicyclo[2,1,0]pentane **6a** and the acid catalyzed isomerization to the dihydrodiazepines **12a** and **22** are described. The activation energy for the transformation **6a** → **9a** has been determined to be roughly 29 kcal/mole.

Tricyclo[3,2,1,0^{1,5}]octan **1** ist wegen der ungewöhnlichen Winkelverhältnisse einer der attraktivsten, noch unbekannten «Propellan»-Kohlenwasserstoffe². Durch Vierringbildung in 1,5-disubstituierten Bicyclo[3,1,0]hexan-Derivaten **2** bzw. durch Aufbau eines Fünfringes in 1,4-disubstituierten Bicyclo[2,1,0]pentan-Verbindungen **5** haben wir die Synthese von **1** angestrebt. Bislang ohne Erfolg^{3,4}. Alle unsere Bemühungen, Dihalogenide des Typs **2** zu **1** zu zyklisieren, haben immer nur 1,3-bis-Methylen-cyclohexan erbracht⁴. Über zwei Teilaspekte der Route **5** → **1**, die Synthese der zweifach brückenkopfsubstituierten Vorstufen **6** durch Photolyse der Δ -1-Pyrazoline **7** und über die säurekatalysierte Um-

lagerung dieser Pyrazoline zu 4,5-Dihydro-1H-1,2-diazepinen sei kurz berichtet.

Die hochgespannte, elektronenarme C=C-Doppelbindung im Cyclobutendicarbonsäure-(1,2)-dimethylester **8a**⁵ addiert glatt Diazomethan zum Δ -1-Pyrazolin **7a**⁶. Dessen Struktur ist durch die spektroskopischen Daten (Tabelle 1), insbesondere die 6,45- μ -IR-Bande⁷, das AB-Quartett mit der sehr großen Kopplungskonstanten $J = 19,0$ Hz⁸ sowie den $n\pi^*$ -Übergang bei 322 nm ($\epsilon = 240$)⁹ ausreichend charakterisiert.

Die Photolyse von **7a** unter Standardbedingungen (direkte Anregung mit Licht der Wellenlänge > 300 nm) erbringt in etwa 50% Ausbeute den bizyklischen Diester **6a** als farbloses Öl¹⁰. Dessen Reindarstellung erfolgt vorteilhaft über die Dicarbonsäure **6b**, die sich gut aus Wasser umkristallisieren läßt. Reduktion mit überschüssigem LiAlH₄ liefert das Diol **5a** (X = OH). Daß in diesen Operationen das Bicyclo[2,1,0]pentan-Gerüst erhalten geblieben ist, geht überzeugend aus den NMR-Daten hervor (Tabelle 1). Zwar überlagern sich im 60-MHz-Spektrum von **6a** die Cyclopropan-signalen unter dem Einfluß der Estergruppen dem AA'BB'-Spektrum der vier Methylenprotonen, im Spektrum des Diols **5a** aber sind alle Signale klar getrennt und lassen die für **5** typischen Kopplungsverhältnisse erkennen. Dabei basiert die Zuordnung des höchsten Signals ($\tau = 9,25$) zu H^{5a} auf der für dieses Proton erwarteten und in der Tat beobachteten weitreichenden Kopplung mit H^{2ex}H^{3ex} ($J = 1,5$ Hz)¹¹. Für die Nicht-äquivalenz der Methylenprotonen, sei es durch Behinderung der Rotation oder durch ein Asymmetriezentrum, sind zahlreiche Beispiele bekannt¹².



* Vorläufige Mitteilung. Eingegangen am 5. Dezember 1968.

** Der dritte und wohl aussichtsreichste Syntheseweg, Aufbau des Cyclopropanringes durch Methylenaddition an Bicyclo[3,2,0]hept-1(5)-en **4**, bietet sich an, nachdem KIRMSE und POOK³ kürzlich **4** zugänglich gemacht haben.

Anmerkung bei der Korrektur: Ausgehend von **4** wurde jüngst das 8-Oxatricyclo[3,2,1,0^{1,5}]octan synthetisiert: K. B. WIERG, J. E. HIATT und G. BURGMAYER, *Tetrahedron Letters* (London) 1968, 5855.

¹ Auszug aus der Dissertation von H.-D. MARTIN, Universität Freiburg im Breisgau 1968.

² J. ALTMANN, E. BABAD, J. ITZCHAKI und D. GINSBURG, *Tetrahedron Suppl.* 8 (1966) 279. G. SNATZKE und G. ZANATI, *Liebigs Ann. Chem.* 684 (1965) 62.

³ W. KIRMSE und K. H. POOK, *Angew. Chem.* 78 (1966) 603.

⁴ Diplomarbeit H.-D. MARTIN, Universität Freiburg im Breisgau 1965.

⁵ E. VOGEL, O. ROOS und K. H. DISCH, *Liebigs Ann. Chem.* 653 (1962) 55.

⁶ F. B. KIPPING und J. J. WREN, *J. Chem. Soc. (London)* 1957, 1733. H. PAUL, J. LANGE und A. KAUSMANN, *Chem. Ber.* 98 (1965) 1789. R. HUISGEN, R. GRASHEY und J. SAUER, *Cycloaddition Reactions of Alkenes*, in S. PATAI, *The Chemistry of Alkenes*, Interscience Publishers, 1964, S. 739.

⁷ C. G. OVERBERGER, J. P. ANSELME und J. R. HALL, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2752.

⁸ R. C. COOKSON, T. A. CRABB, J. J. FRANKEL und J. HUDEC, *Tetrahedron Suppl.* 7 (1966) 355. H. PRINZBACH und H.-D. MARTIN, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 438.

⁹ T. V. VAN AUKEN und K. L. RINEHART, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 3736.

¹⁰ M. FRANK-NEUMANN, *Tetrahedron Letters* (London) 1968, 2979. T. H. KINSTLE, R. L. WELCH und R. W. EXLEY, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 3660. W. G. DAUBEN und J. R. WISEMANN, *ibid.* 89 (1967) 3545. P. G. GASSMANN und K. T. MANSFIELD, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 915.

¹¹ S. STERNHELL, *Rev. Pure Appl. Chem. (Australia)* 14 (1964) 15.

¹² L. M. JACKMAN, *Applications of NMR-Spectroscopy in Organic Chemistry*, Pergamon Press, 1964, S. 99.

Tabelle 1

Verbindung	Schmelzpunkt (°C)	UV ^a	NMR ^b	IR ^c		
5a			5,50 (2, S) 6,05 (2, D, 12,0) 6,62 (2, D, 12,0) 7,50 bis 8,80 (4, AA' BB') 9,00 (1, D, 4,5) 9,25 (1, D von T, D 4,5, T ^{1,5}) ^d			
6a			6,32 (6, S) 7,20 bis 7,80 (3, M) 8,10 bis 8,70 (3, M) ^e			
7a	28–30	322 (240) ^f	4,95 (1, D, 19,0) 5,15 (1, D, 19,0) 6,20 (3, S) 6,30 (3, S) 7,00 bis 8,70 (4, M) ^e	6,45		
9a			3,38 (1, M) 6,30 (7, M) 7,10 bis 8,10 (4, M) ^e	5,75 6,12	5,80	
12a	163–165	250 (4100) 344 (8900) ^g	0,80 (1, D, 6,0) 2,46 (1, D, 6,0) 6,10 (3, S) 6,20 (3, S) 7,10 (4, AA' BB') ^d	3,05 5,78 6,08 6,70	3,37 5,88 6,18	
13	124–125	303 (4950) 270 (11500) ^h	1,40 (1, S) 6,10 (3, S) 6,24 (3, S) 7,10 (4, AA' BB') 7,50 (3, S) ^d	5,75 5,80 6,10	6,00	
19	240–250 (Zers.)		1,80 (4, breites M) 6,90 (4, S) ⁱ	2,95 3,15 6,10	3,03 5,99 6,24	
20		233 ^g	7,02 (s) ^e	3,50	4,55	6,25
21	139–141	322 (290) ^f	4,60 (2, S) 6,80 bis 8,30 (4, M) ^k	3,40 6,45	4,50	
22	198	239 (2500) 328 (5600) ^f	— 1,00 (1, breit) 2,96 (1, S) 7,26 (4, AA' BB') ^l	3,07 3,33 6,09 6,58	3,25 4,55 6,22	

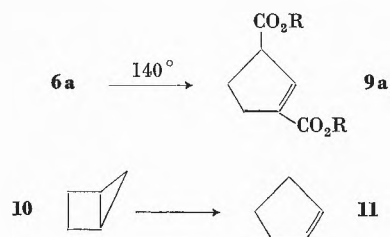
^a $\lambda_{\max}$ (nm; ϵ)^b τ -Werte, in Klammern: Protonenzahl, Multiplizität, Kopplungskonstante^c die wichtigsten Banden in μ ^d in CDCl_3 ^e in CCl_4 ^f in Äther^g in Methanol^h in Äthanolⁱ in Trifluoressigsäure^k in Pyridin^l in $\text{DMSO}-d_6$

Schon oberhalb 140° isomerisiert sich **6a** weitgehend einheitlich zu dem Cyclopentendicarbonsäuredimethylester **9a**, dessen Konstitution durch die NMR- und IR-Daten sowie durch die Elementaranalyse belegt ist. Aus den bei 140,5, 150,5 und 164,2°C NMR-spektrometrisch bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierung **6a** → **9a** errechnet sich eine Aktivierungsenergie (E_a) von etwa 29 kcal/Mol ($k_0 = 10^{12}$). Verglichen mit den für den Grundkohlenwasserstoff **10** bei der Umwandlung **10** → **11** in der Gasphase ermittelten Werten

($E_a = 45,6$ kcal/Mol, $k_0 = 10^{14,1}$)¹³ ergibt sich eine Verminderung der für die Spaltung der C¹–C⁴-Bindung notwendigen Aktivierungsenergie um etwa 8 kcal/Mol pro Estergruppe*.

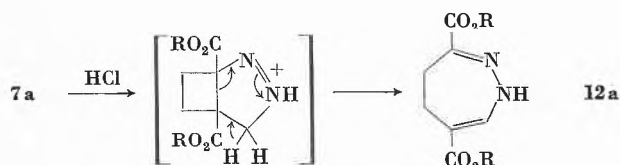
* Aus Pyrolysestudien mit Cyclobutanaldehyd und Cyclobutyläthylketon wurde für die C'–CO-Resonanzstabilisierung ein Wert von mindestens etwa 4 kcal/Mol abgeschätzt^{14a}. Dieser Wert ist für die C'–CO₂CH₃-Stabilisierung sicherlich ein Minimalwert^{14b}.

¹³ C. STEEL, R. ZAND, P. HURWITZ und S. G. COHEN, *J. Amer. Chem. Soc.* **86** (1964) 679. M. L. HALBERSTADT und J. P. CHESICK, *J. Amer. Chem. Soc.* **84** (1962) 2688.



Diese verminderte thermische Stabilität und die sterische Hinderung durch die Substituenten an den Brückenkopf-atomen lassen auch verstehen, daß 6a im Gegensatz zu 10¹⁵ mit Acetylendicarbonsäuredimethylester kein Addukt bildet.

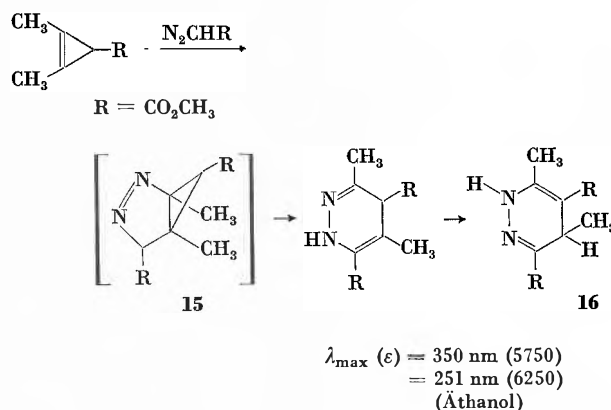
Die durch die Estergruppen aktivierte Bindung C¹—C⁵ im Pyrazolin 7a wird bei der Einwirkung von HCl-Gas in aprotischem Milieu sehr leicht gelöst; unter Wasserstoffverschiebung fällt praktisch quantitativ das Dihydrodiazepin 12a an¹⁶.



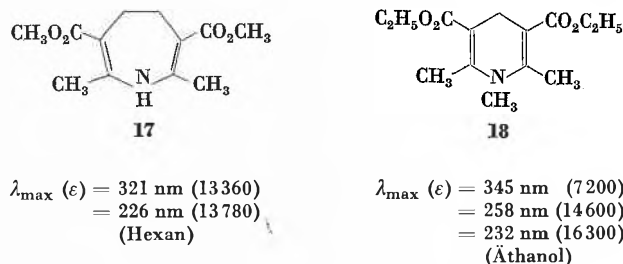
Die für den Strukturbeweis wichtigen Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Im Einklang mit der dort gegebenen Zuordnung der NMR-Signale fehlt das 0,8- τ -Signal im Spektrum einer in CDCl₃-Lösung mit D₂O behandelten Probe, gleichzeitig fällt das 2,46- τ -Dublett zu einem Singulett zusammen. Und daß bei der säurekatalysierten Isomerisierung keine komplexen Wasserstoffwanderungen beteiligt sind, läßt sich aus dem Befund ersehen, daß bei Einsatz von CD₂N₂ im Spektrum des aus dem entsprechenden Pyrazolin gewonnenen Dihydrodiazepins lediglich das olefinische Signal ($\tau = 2,46$) fehlt, womit das NH-Signal zu einem breiten Singulett wird. Zusätzlich gestützt wird die Struktur 12a durch die Elektronenspektren von 12a, des N-Acetyl-Derivates 13 und des mit KOH erzeugten Anions 14.

Als Modell für das chromophore System in 12a kann das sehr ähnlich substituierte Dihydropyridazin 16

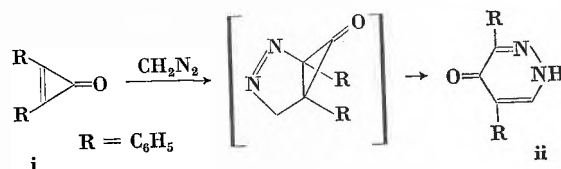
dienen, das wir in anderem Zusammenhang¹⁷ aus Dimethylcyclopropencarbonsäuremethylester und Diazoessigsäuremethylester gewonnen haben. Hier lagert sich das intermediäre Δ -1-Pyrazolin 15 schon unter den Bedingungen der Umsetzung um*.



Auch die UV-Kurvenzüge des Dihydroazepins 17¹⁹ und des Dihydropyridins 18²⁰ mit jeweils Alkoxy-carbonylresten an den Enden des Azapentadiensystems weisen auf die strukturelle Verwandtschaft mit 12a hin.



* Für diese ausgeprägte Umlagerungstendenz der Diaza-bicyclo-[3.1.0] hexene bietet die Literatur in der Bildung des Dihydropyridazins ii aus dem Cyclopropenon i und Diazomethan ein vergleichbares Beispiel¹⁸.



- ¹⁴ a) B.C. ROQUETTE und D.W. WALTERS, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 4049. S.W. BENSON, K.W. EGGER und D.M. GOLDEN, *ibid.* 87 (1965) 468. b) H. PRINZBACH, H. HAGEMANN, J.H. HARTENSTEIN und R. KITZING, *Chem. Ber.* 98 (1965) 2201. D.J. TRECKER und R.S. FOOTE, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 3527.
¹⁵ P.G. GASSMANN und K.T. MANSFIELD, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 1517.
¹⁶ F.D. POPP und A. CATALA NOBLE, *The Chemistry of Diazepines*, in *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Vol. 8, Academic Press, New York 1967, S. 21. J.A. MOORE, F.J. MARASCIA, R.W. MEDEIROS und R.L. WINEHOLT, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 34.

- ¹⁷ Dissertation U. FISCHER, Universität Freiburg im Breisgau, 1966.
¹⁸ P.T. IZZO und A.S. KENDE, *Chem. & Ind. (London)* 1964, 839. K.B. WIERG und W.J. BARTLEY, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 6375.
¹⁹ M. ANDERSON und A.W. JOHNSON, *J. Chem. Soc. (London)* 1965, 2411.
²⁰ P.J. BRIGNELL, U. EISNER und P.G. FARRELL, *J. Chem. Soc. (London)* B 1966, 1083.

Die mit der Acylierung **12a** → **13** verbundene Blauverschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums um 41 nm ist in der erwarteten Größenordnung. Beispielsweise wurde eine entsprechende Veränderung (45 nm) im Falle des Dihydropyridazins **16** beobachtet¹⁷.

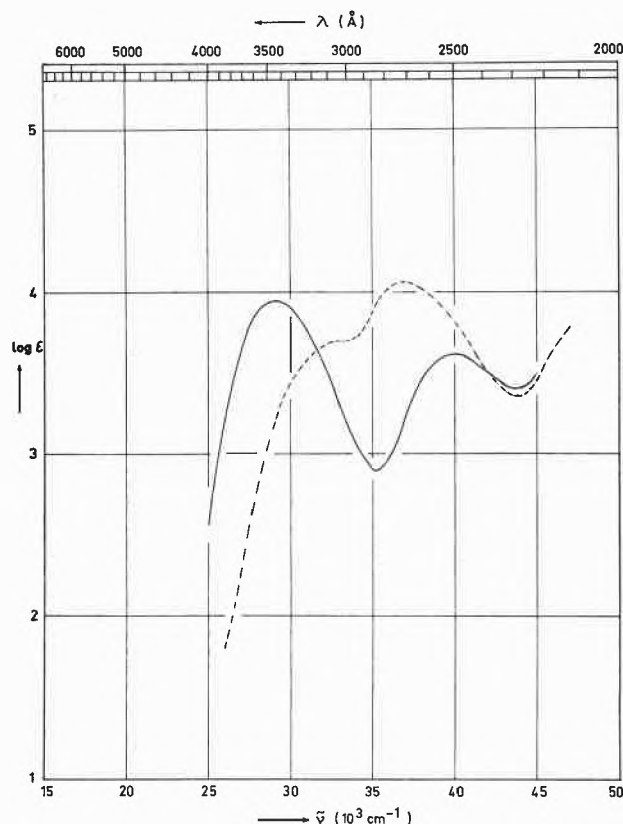
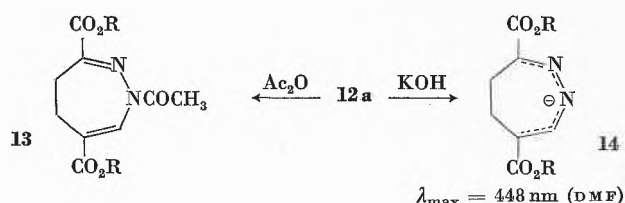
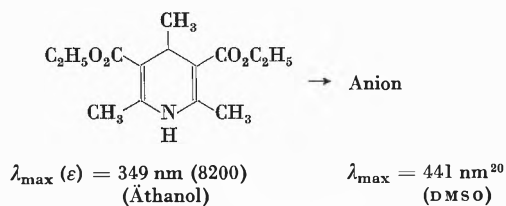
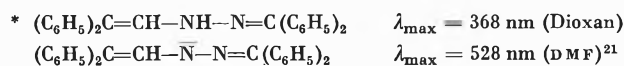
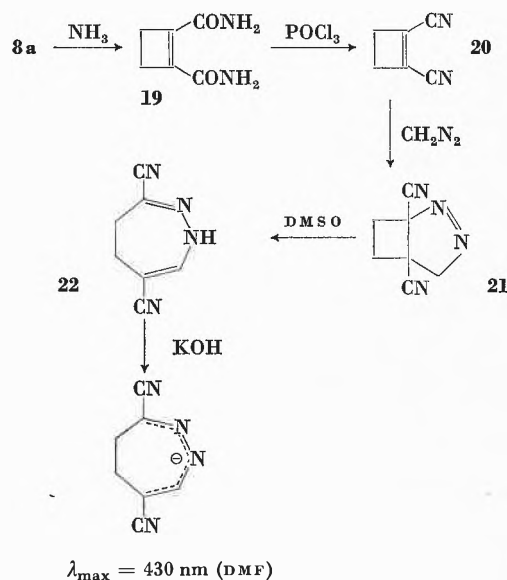


Abb.1. Elektronenspektren von **12a** (—) und **13** (---)

Auch für den sehr viel energieärmeren langwelligen Übergang im Falle des Anions **14** liefert die Literatur relevante Beispiele*.



Die Isomerisierung des Diaza-bicyclo[3,2,0]hepten-Skeletts zum Dihydrodiazepin **22** läuft leichter ab in der Dicyanverbindung **21**, die wir über den Diester **8a**, das Diamid **19** und das Dinitril **20**²² hergestellt haben. Schon beim Lösen des Pyrazolins **21** in Methanol, wäßrigem Pyridin oder DMSO ist die Reaktion praktisch quantitativ.



Der Strukturbeweis für **21** und **22** folgt den bei **7** und **12** ausführlich diskutierten Kriterien.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige Unterstützung.

H. PRINZBACH* und H.-D. MARTIN**

* Institut de Chimie Organique, Université de Lausanne.

** Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg im Breisgau (Deutschland).

²¹ R. KUHN und F. A. NEUGEBAUER, *Mh. Chem.* 94 (1963) 1.

²² J. L. GREENE, N. W. STANDISH und N. R. GRAY, *Chem. Abstr.* 66, 10637 y, S. 1015. J. L. GREENE und M. GODFREY, *ibid.* 68, 21598 v, S. 2062.

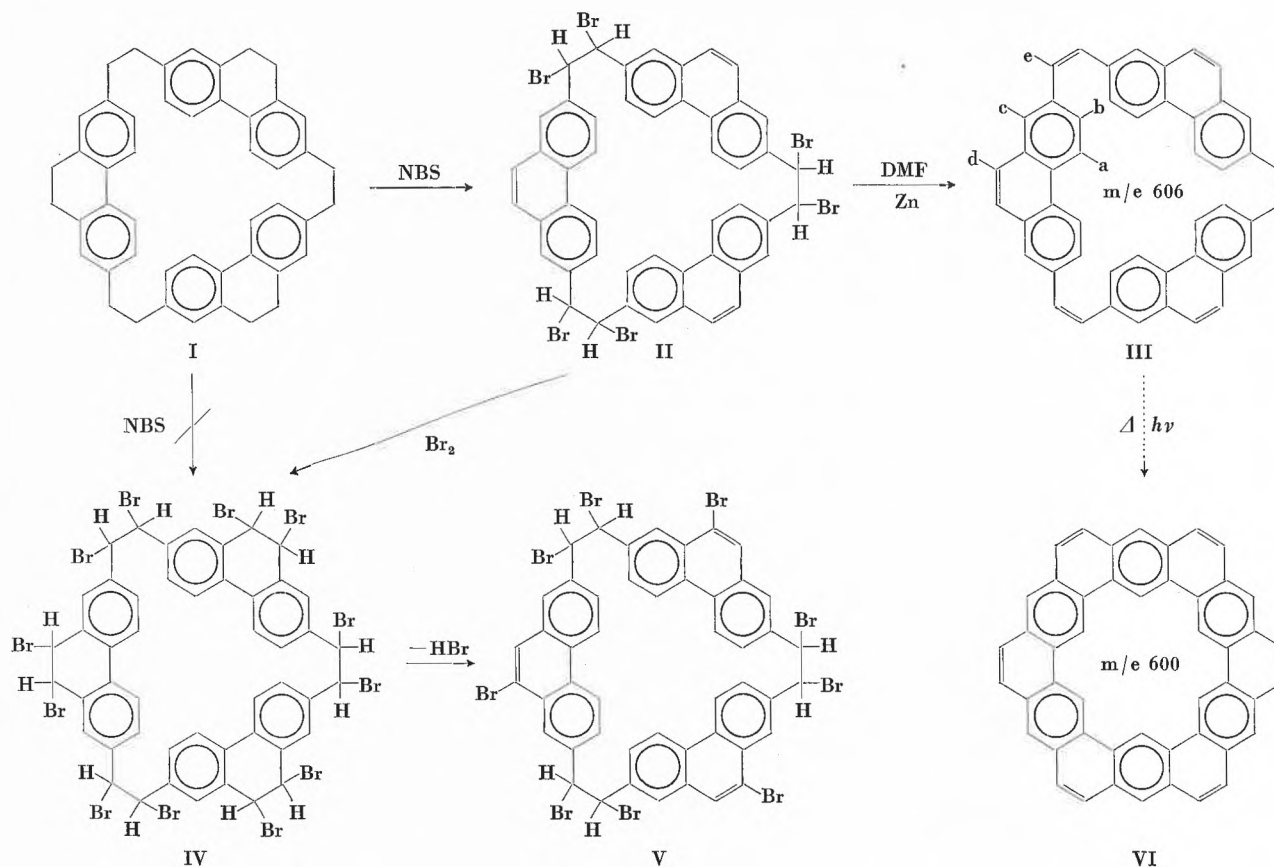
[2.2.2](2,7)Phenanthrenophan-trien*

Summary

The action of N-bromosuccinimide on 9,10; 9',10'; 9'',10'''-hexahydro-[2.2.2](2,7)phenanthrenophane produces hexabromo-[2.2.2](2,7)phenanthrenophane by simultaneous dehydrogenation and halogenation. Dehalogenation of hexabromo-[2.2.2](2,7)phenanthrenophane with zinc yields the unsaturated ring system [2.2.2](2,7)phenanthrenophane-triene. The structure of this new yellow macrocyclic system is confirmed by mass and NMR spectroscopy.

(Abspaltung von 6 H) zu [12] Coronaphen³ zu gelangen, sollte also merklich größer sein als in der Metacyclophanreihe.

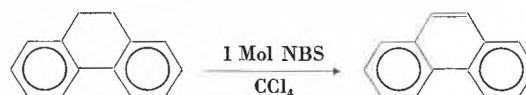
Bei der Einwirkung von etwas mehr als 12 Mol N-Brom-succinimid auf das Hexahydro-phenanthrenophan I erhielten wir nicht das Dodekabromderivat IV, sondern eine Verbindung, welche nur sechs Bromatome ent-



Wir haben in einer vorangehenden Mitteilung¹ über die Synthese von 9,10; 9',10'; 9'',10'''-Hexahydro-[2.2.2](2,7)-phenanthrenophan (I) berichtet. Es stellte sich nun die Frage, ob aus diesem Makrozyklus durch analoge Reaktionen, wie wir sie in der [2.2.2.2.2.2]-Metacyclophanreihe beschrieben haben², das entsprechende Phenanthrenophan-trien III erhalten werden kann. Modellbetrachtungen zeigen, daß dieses neue Ringsystem – im Gegensatz zu [2.2.2.2.2.2]-Metacyclophan-hexaen² – sehr wahrscheinlich in einer *all-cis*-Konfiguration fixiert ist. Die Chance, ausgehend von [2.2.2](2,7)Phenanthrenophan-trien durch Cyclodehydrierung

hält. Zu der gleichen Verbindung gelangt man auch, wenn 9 Mol N-Brom-succinimid mit I reagieren. Da bekannt ist, daß N-Brom-succinimid dehydrierende Eigenschaften besitzt, lag die Annahme nahe, dem Hexabromderivat die Struktur II zuzuschreiben.

Wir haben durch Modellreaktionen zeigen können, daß 9,10-Dihydro-phenanthren bei der Einwirkung von 1 Mol N-Brom-succinimid in CCl_4 praktisch quantitativ in Phenanthren übergeht.



* Eingegangen am 20. Dezember 1968.

¹ W. JENNY und R. PAIONI, *Chimia* 22 (1968) 248.

² W. JENNY und K. BURRI, *Chimia* 21 (1967) 534; K. BURRI und W. JENNY, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 2542.

³ R. PETER und W. JENNY, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 2124; K. BURRI und W. JENNY, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 2542.

Diese Reaktionsweise der Dihydrophenanthreneinheiten ist für unsere Synthese des Ringsystems III entscheidend. Die Bildung des Dodekabromderivates IV würde schließlich über die Nonabromverbindung V zu isomeren Tribromderivaten von III führen. Auf einen solchen Reaktionsablauf ist vermutlich unsere Beobachtung zurückzuführen, daß unter ungünstigen Versuchsbedingungen (großer Überschuß an NBS, hohe Konzentration, lange Reaktionsdauer) leicht Überbromierungen eintreten können. Dabei scheinen sich über einen Additions-Eliminierungs-Mechanismus ($II \rightarrow IV \rightarrow V$) höher bromierte Produkte (z. B. V) zu bilden⁴. Die Überführung von I in reines Hexabrom-[2.2.2] (2,7)phenanthrenophan (II) erfordert wegen der Gefahr von Über- und Unterbromierungen die genaue Einhaltung optimaler Versuchsbedingungen.

Das rohe Bromierungsprodukt kann durch Filtration an einer Kieselsäule (CH_2Cl_2 als Eluiermittel) vollständig von Succinimid befreit werden. Die reine Verbindung wird bei langsamem Versetzen einer heißen, gesättigten Methylenchloridlösung mit Methanol als blaßgelbes mikrokristallines Pulver erhalten (Ausbeute 65% d. Th., Smp. 223 bis 226° u. Z.). Elementaranalyse (ber. f. $C_{48}H_{30}Br_6$ Br 44,14%, gef. Br 44,1%/44,6%) und NMR-Spektrum sind mit der Struktur II gut vereinbar.

Die Debromierung des Hexabrom-phenanthrenophans II wird vorteilhaft in siedendem Dimethylformamid mit Zinkstaub durchgeführt. Das Fortschreiten der Dehalogenierung ist am Auftreten einer intensiv blauen Fluoreszenz der Lösung (bei 350 nm) erkennbar. Nach sorgfältiger Filtration vom überschüssigen Zink erhält man eine gelbe Lösung, aus welcher beim Erkalten ein sehr feiner, mikrokristalliner Niederschlag ausfällt. Die endgültige Abtrennung des neuen Ringsystems und seine Reinigung durch Behandlung mit Äthanol und Methylenchlorid wird in einer hochtourigen Zentrifuge durchge-

führt. Die Verbindung ist bromfrei und schmilzt bis 500° nicht. Ihre tiefgelbe Farbe schlägt oberhalb 300° nach Rot um. Auffallend ist die außergewöhnliche Schwerlöslichkeit in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Im Massenspektrum erscheint ein intensiver Molekül-Ionenpeak bei m/e 606, so daß das Molekulargewicht dieses Ringsystems sichergestellt ist. Das Spektrum ist sehr linienarm. Der Peak bei m/e 303, welcher vom doppelt geladenen Parent-Ion stammt, ist wenig intensiv ($M^+ : M^{++} \approx 18:1$). Die Aufnahme des Spektrums erfordert Tiegeltemperaturen von 390°.

Die Aufnahme eines klar interpretierbaren NMR-Spektrums war wegen der Schwerlöslichkeit von III mit großen Schwierigkeiten verbunden. Das Fehlen aliphatischer Protonen geht aber aus dem NMR-Spektrum in $AsCl_3$ (100 MHz, TMS, CAT, 210 Durchgänge) eindeutig hervor. In diesem Spektrum sind zwei scharfe Signale gleicher Intensität bei δ 7,32 und 7,38 erkennbar, welche den *d*- und *e*-Protonen zugeordnet werden können. Eine vollständige Analyse der drei Signalkomplexe mit Schwerpunkten um δ 7,6, 8,0 und 8,7 wird erst beim Vorliegen eines noch besser aufgelösten Spektrums möglich sein.

Die massenspektrometrische Analyse der Produkte, die beim Erhitzen von III auf höhere Temperaturen durch spontane Dehydrierung entstehen, zeigt die Anwesenheit eines Molekül-Ionenpeaks bei m/e 600 (mit m/e 300 für M^{++}). Die Frage, ob diesem Ion tatsächlich die Struktur VI zugeordnet werden kann, ist momentan, zusammen mit der Auftrennung der durch Bestrahlung von III entstehenden Verbindungen, Gegenstand einer eingehenden Untersuchung.

Die experimentellen Daten der vorliegenden Arbeit werden in einer ausführlichen Publikation in den *Helv. Chim. Acta* erscheinen.

W. JENNY und R. PAIONI

Forschungslaboratorien der CIBA Aktiengesellschaft, Basel, Farbstoffabteilung
Institut für organische Chemie der Universität Bern

⁴ Vgl. dazu die Einwirkung von NBS auf Phenanthren: Ng. BUU-HOI, *Ann. Chem.* 556 (1944) 1.

Versamlungsberichte

Photographisches Kolloquium der ETH, Zürich

7. November 1968

Dr. EDITH WEYDE (Agfa-Gevaert AG, Leverkusen), *Stabilität von Silberbildern*

Bei Photobildern oder Filmen kann es vorkommen, daß sich der Bildton im Laufe der Zeit ganz oder fleckenweise von Schwarz nach Braun verschiebt. Dies kann bedingt sein entweder durch eine Umwandlung des schwarzen Bildsilbers in braunes Schwefelsilber oder durch eine Auflösung des Silbers durch oxydierende Gase und Rückverwandlung der sich bildenden Silbersalze in fein verteiltes und daher braunes Silber bzw. in braun gefärbte Silberverbindungen.

Die Umwandlung des Bildsilbers in Schwefelsilber wird verursacht durch Fixiernatron, das infolge einer nicht einwandfreien Verarbeitung in den Schichten zurückgeblieben ist. Die Ursachen dieses Fehlers sind durch viele Veröffentlichungen genau bekannt. Es wurden Methoden ausgearbeitet, um das in den Schichten verbliebene Fixiernatron zu bestimmen, und Verarbeitungshinweise angegeben für Filme und Papierbilder, die, für Archivierungszwecke bestimmt, besonders gut haltbar sein müssen.

Eine eigene Sammlung von mehreren hundert Bildern, die vor 35 Jahren angefertigt worden war, und zwar unter den unterschiedlichsten Verarbeitungsbedingungen, ergab, daß außer der Dauer der Wässerung vor allem folgende Faktoren die Haltbarkeit der Bilder begünstigen: kurze Fixierzeiten,

Verwendung nicht zu saurer Stopfbäder und Einschaltung eines 1%-Sodabades zwischen Fixage und Wässerung.

Ende der vierziger Jahre tauchten erstmalig in größerem Umfang Bilder und Filme auf, bei denen die meist fleckenweise Umtonung nicht auf einer Schwefelsilberbildung beruhte, sondern auf einer Umwandlung des grobkörnigeren schwarzen Bildsilbers in ein feinkörnigeres, braunes. Die Nachforschungen ergaben, daß diese Materialien in neuen Möbeln gelegen hatten, die mit Wasserstoffsuperoxyd gebeizt worden waren. Der Fehler ließ sich im Laboratorium reproduzieren und aufklären. Die Wasserstoffsuperoxyddämpfe lösen Silber auf, und die sich bildenden Silbersalze können, z.B. durch Licht, wieder in Silber rückverwandelt werden. Der Mechanismus dieser Bildtonumwandlung wurde u.a. näher von J. EGGERT und Y. YÜCELIN untersucht¹.

Seit etwa fünfzehn Jahren scheint dieser Fehler in den USA in einem immer stärker werdenden Ausmaße aufgetreten zu sein. Als man 1961 Mikrofilme mit vielen kleinen, gelben Punkten entdeckte, setzte einerseits in den Laboratorien von Kodak, andererseits vom National Bureau of Standards eine intensive Forschungsarbeit zur Aufklärung des Fehlers ein². Von diesen sehr interessanten und umfassenden Arbeiten sei hier nur erwähnt, daß diese Bildzerstörung durch oxydierende Gase, wie Wasserstoffsuperoxyddämpfe, Ozon, nitrose Gase, Chlor und durch alle Stoffe, die, wie z.B. ungesättigte Fettsäuren, Peroxyde bilden können, verursacht werden kann, wobei ihre Wirkung durch eine gleichzeitige Anwesenheit von Gasen verstärkt wird, die in Industriegegenden vorkommen, z.B. Formalin, SO_2 , H_2S u.a.

Den Fehler zeigten z.B. Mikrofilme, die in Kartonschachteln aufbewahrt worden waren. Dieser Karton gab oxydierende Gase ab in einer Konzentration von 10^{-9} Mol pro Liter und gleichzeitig Formalin und Ameisensäure.

Vor etwa zwei Jahren wurde ich gebeten, mir in München ein Archiv anzusehen, in dem Hunderte von Filmen und Papierbildern mit gelben Flecken übersät waren. Ohne Zweifel handelte es sich hier um die gleiche Fehlerart wie bei den Mikrofilmen in den USA. Das Münchner Archiv enthält keine Mikrofilme, sondern Aufnahmen auf Rollfilmen und Glasplatten, zum Teil über vierzig Jahre alt. Als Ursache der Bildzerstörung wurden hier Preßstoffplatten erkannt, ein Produkt aus Phenol und Formalin. Diese Platten geben oxydierende Gase in einer sehr geringen Konzentration ab und gleichzeitig Formalin. Die Preßstoffplatten waren zur Kennzeichnung der Aufnahmen vor etwa zwölf Jahren zwischen die Filme gesteckt worden. Fünf Jahre später stellte man die ersten gelben Flecken fest, die sich dann in einer geradezu unheimlichen Weise vermehrten und auf immer mehr Filme übergriffen. Die oxydierenden Gase haben also bereits jahrelang eingewirkt, bevor ihre zerstörende Wirkung sichtbar wurde.

Die Preßstoffplatten gibt es als Karteikarten im Handel, doch wurden sie von dem Erzeuger niemals für Photoarchive empfohlen.

Die eigenen Arbeiten waren auf das Ziel ausgerichtet, Methoden zu finden, die es gestatten, die zerstörende Wirkung der oxydierenden Gase in einem möglichst frühen Stadium zu erfassen. Es zeigte sich, daß bei der Oxydation des Silbers zuerst farblose Silbersalze entstehen, die in Wasser oder Ammoniak löslich sind. Man kann diese leicht nachweisen, wenn man anoxydierte Silberschichten auf ein Papier mit einer Zinksulfidschicht preßt, das entweder mit Wasser oder verdünntem Ammoniak befeuchtet wurde. Die überdiffundierenden Silbersalze werden dort durch Umsetzung in braunes Schwefelsilber sichtbar gemacht. Bei der Oxydation entstehen zuerst Silber-

salze, die in Ammoniak, aber nicht in Wasser löslich sind, und zwar dürfte es sich hierbei um Silbergelatinat handeln, wofür die gleichzeitig einsetzende Härtung der Gelatine spricht. Wird die Oxydation fortgeführt, so nimmt die Menge der Silbersalze, die nur in Ammoniak löslich sind, nur wenig zu, dafür entstehen in größeren Mengen Silbersalze, die sich auch in Wasser lösen (vermutlich AgOH).

Die Silbersalze bilden sich zumindest in geringer Konzentration überraschend schnell und führen anfänglich nur zu einer geringfügigen Dichteabnahme des Bildes, die im allgemeinen unbeachtet bleibt. Doch sind die farblosen Silberverbindungen, besonders wenn ihre Konzentration steigt, recht unbeständig. Durch Licht werden sie in braunes Silber verwandelt, durch Formalin und andere Industriegase in eine braune, wasserlösliche Verbindung, bei längerer Einwirkung auch in Silber. Erst diese Sekundärreaktion führt, durch die sich bildenden gefärbten Stoffe, zur Erkennung der Bildzerstörung. Leider tritt diese Sekundärreaktion in Abhängigkeit von vielen Faktoren oft recht spät ein. Mit Hilfe des oben beschriebenen Zinksulfidpapiers kann man das Anfangsstadium der Silberbildzerstörung sehr viel eher feststellen.

Läßt man oxydierende Gase auf Schichten von kolloidem Silber einwirken, deren Korngröße unter $30 \text{ m}\mu$ liegt (Silberauftrag etwa $0,8 \text{ g/m}^2$), so verfärben sich diese anfänglich dunkler, um bei weiterer Einwirkung wieder heller und schließlich ganz farblos zu werden. Die anfängliche Farbänderung beruht nicht auf der Bildung einer gefärbten Substanz, sondern auf einer Korngrößenänderung, was aus Aufnahmen mit dem Elektronenmikroskop hervorging. Eine deutliche Farbänderung der Schicht tritt ein, wenn sich 10^{-2} g in Ammoniak lösliche Silbersalze pro m^2 gebildet haben, das sind pro cm^2 10^{-6} g .

In der Praxis hat sich folgende Prüfmethode bewährt: man legt auf die Schicht von kolloidem Silber einen gelochten Film und verklebt die beiden Materialien an den Rändern und setzt diese Kombination den zu prüfenden Stoffen aus. Die oxydierenden Gase dringen vornehmlich durch die Löcher des Filmes auf die Silberschicht und zeichnen sich dort gegebenenfalls als dunklere Kreise ab.

Die hier beschriebene Methode ist sehr empfindlich. Bei hohen Konzentrationen von Wasserstoffsuperoxyddämpfen sieht man die Verfärbung schon nach wenigen Minuten. Mit Abnahme der Konzentration verlangsamt sich die Verfärbung, sie trat z.B. bei einer Konzentration von etwa 10^{-7} Mol pro Liter Luft nach einem Vierteljahr auf. In der Nähe elektrophotographischer Geräte (Ozon!) verfärben sich die Teststreifen je nach Entfernung vom Gerät innerhalb von 2 bis 12 Wochen. Feste Peroxyde brauchen entsprechend ihrer Beständigkeit verschieden lange Zeiten; Benzoylperoxyd z.B. ein halbes Jahr, Natriumpercarbonat nur einen Tag. Die in dem oben angeführten Münchner Archiv verwendeten Preßstoffplatten zeigten die Verfärbung der Schicht je nach Dicke und Alter nach 2 bis 4 Monaten.

Diese denkbar einfache Methode, die Anwesenheit oxydierender Gase in geringer Konzentration aufzufassen, braucht u. U. auch längere Zeiten, aber sie zeigt die Gefahr immerhin in Monaten an, während die Zerstörung der Photomaterialien unter den gleichen Bedingungen erst nach vielen Jahren sichtbar wird.

Die Methode eignet sich auch sehr gut, um eine Reihe von Fragen rasch und einfach zu beantworten. So wurde z.B. festgestellt, daß Wasserstoffsuperoxyddämpfe sehr leicht durch Papier, aber auch durch Film- und Kunststoff-Folien diffundieren. Ein photographisches Bild, das z.B. auf einen Karton geklebt wird, der Spuren oxydierender Gase abgibt, wird von rückwärts zerstört. Viele Materialien können oxydierende Gase speichern. Setzt man z.B. einen Papierstoff einige Zeit oxydierenden Gasen aus und legt ihn dann auf eine Schicht von kolloidem Silber, so verfärbt er diese selbst dann noch, wenn er nach Einwirkung der Gase tagelang in frischer Luft gelegen ist.

¹ J. EGGERT und Y. YÜCELIN, *Z. Elektrochem.* 63 (1959) 18–29.

² R. W. HENN und D. G. WIEST, *Phot. Sci. Eng.* 7 (1963) 253–61. C. S. McCAMY und C. I. POPE, National Bureau of Standards, *Technical Note* 261 (1965).

Frisch verarbeitete Photobilder und Filme ergeben auf einem mit Ammoniak befeuchteten Zinksulfidpapier keine Verfärbung, wohl aber, wenn das Material vorher einige Wochen oder Monate an der Luft gelegen ist. Anscheinend überziehen sich die Silberkörner mit einer Oxydschicht. Interessant ist, daß die frischen Materialien gegen Wasserstoffsuperoxyddämpfe wesentlich unempfindlicher sind als gelagerte. Das entspricht der Tatsache, daß Silberoxyd Wasserstoffsuperoxyd katalytisch schneller zersetzt als Silber.

Das auf dem Zinksulfidpapier erhältliche gelbe Bild wird nicht wesentlich intensiver, wenn man sehr alte Filme oder Papierbilder prüft. Dagegen zeigen solche Materialien oft eine schillernde Oberfläche bzw. schillernde Flecken. Hierbei handelt es sich um ein auf der Oberfläche ausgeschiedenes Silber bzw. Schwefelsilber. Papierbilder können im Laufe der Zeit merklich flauer werden, wobei keine Umtönung stattfinden muß. Solche Papierbilder enthalten sowohl in der Barytage als auch im Papierstoff beträchtliche Mengen Silber. Anscheinend können die sich durch Luftfeuchtigkeit bildenden Silbersalze, begünstigt durch Feuchtigkeit, an die Oberfläche oder die Unterlage abwandern, wo sie rasch reduziert werden.

Man muß sich darüber klar sein, daß wir seit einigen Jahren, was die Haltbarkeit von Silberbildern betrifft, einer neuen Situation gegenüberstehen. Es kommen immer neue Substanzen in Gebrauch, über deren Verhalten gegenüber Silberbildern keine Erfahrungen vorliegen. Es dürfte angebracht sein, alle Materialien, mit denen Silberbilder bei der Lagerung irgendwie in Berührung kommen, sorgsam zu prüfen, wozu die hier geschilderten Methoden einen Beitrag liefern könnten.

Diese Arbeiten wurden mit Unterstützung des Laboratoriums Prof. Dr. KLEIN der Agfa-Gevaert AG durchgeführt. Besonders danke ich Herrn Dr. R. MEYER. Von Herrn Dr. BAHNMÜLLER, München, erhielt ich freundlicherweise Bildmaterial zur Verfügung gestellt.

Autoreferat

21. November 1968

K. REBER, dipl. Ing.-Chem. ETH (Photographisches Institut der ETH, Zürich), *Heterogene Austauschreaktion an Silberbromid*

Bei den aktuellen Modellen über das Zustandekommen des latenten Bildes im photographischen Prozeß wird eine größere Zahl beweglicher Silberionen im Silberhalogenidkorn vorausgesetzt. Da die Silberhalogenide, vor allem das in der Photographie wichtige Silberbromid, Frenkel-Defekte im Kationenteilgitter aufweisen, ist der Mechanismus dieser Beweglichkeit über Zwischengitterionen und Lücken leicht zu erklären¹. Um Angaben über die Größe der Beweglichkeit zu erhalten, bieten sich verschiedene Möglichkeiten an: es kann die Leitfähigkeit an größeren Kristallen gemessen werden²; mit einer speziellen Technik kann diese auch indirekt an Emulsionskristallen bestimmt werden³; es können mit radioaktiven Isotopen entweder an einem größeren Kristall in einem homogenen⁴ oder mit beliebigen Kristallen in einem heterogenen System⁵ Diffusionskoeffizienten gemessen werden. Es soll hier untersucht werden, welche Auskünfte aus einem heterogenen Austauschsystem zu gewinnen sind.

Wird ein Silberbromidkristall in eine Lösung getaucht, die radioaktive Silberionen enthält, wird ein Austausch zwischen Lösung und Kristall stattfinden. Silberionen diffundieren aus der Lösung an die Kristalloberfläche, werden dort adsorbiert und eingebaut; wegen der Beweglichkeit der Ionen innerhalb des Kristalles können sie an jeden beliebigen Ort diffundieren,

sie verschwinden also von der Oberfläche. Genau der gleiche Prozeß findet auch in umgekehrter Richtung statt. Da die spezifische Konzentration der aktiven Teilchen am Anfang in der Lösung viel größer ist als im Kristall, werden mehr aktive Ionen in den Kristall hineinwandern als herauskommen: die Radioaktivität der Lösung sinkt bis zu einem Gleichgewicht, wo die spezifischen Aktivitäten im Kristall und in der Lösung gleich sind.

Für die Kinetik dieses Austausches können verschiedene Schritte geschwindigkeitsbestimmend sein: die Zudiffusion an die Kristalloberfläche, der Einbau ins Kristallgitter (Grenzflächenreaktion) und der Wegtransport ins Kristallinnere (Festkörperdiffusion). Unter der Voraussetzung, daß nur einer dieser drei Prozesse geschwindigkeitsbestimmend sei, hat K. E. ZIMEN⁵ die zu erwartenden Reaktionsabläufe abgeleitet. Im ersten und im zweiten Fall wird eine einfache exponentielle Abnahme der normierten und auf den Abstand vom Gleichgewicht bezogenen Lösungsaktivität beobachtet, während im dritten Fall eine Überlagerung mehrerer e-Funktionen auftritt, die erst für lange Zeiten in einen einfachen exponentiellen Verlauf übergeht.

Aus den Experimenten von ZIMEN an Emulsionen ging hervor, daß die Grenzreaktion geschwindigkeitsbestimmend sei. Um Einflüsse der Kristalloberfläche durch Adsorbenten auf die Reaktion untersuchen zu können, mußte ein gelatinefreies System benützt werden. Daher wurden die eigenen Versuche an dünnen (rund 30 µ) Kristallplättchen durchgeführt. Diese setzten sich aus einigen mosaikartig nebeneinanderliegenden Einkristallbezirken mit einer Gesamtfläche von rund 5 cm² zusammen. Die Oberfläche war also groß in bezug auf die Dicke, ganz ähnlich wie in den Emulsionskristallen. Hergestellt wurden sie nach einer von J. W. MITCHELL⁶ beschriebenen Methode aus der Schmelze in einem Sandwich zwischen zwei polierten Glasplatten.

Eine typische Austauschkurve zeigt Abb. 1: es ist in der logarithmischen Darstellung ein geradliniger Abfall der Lösungsaktivität festzustellen, der dann in ein komplizierteres Zeitgesetz übergeht. Es wurde versucht, durch Adsorbenten, wie sie in der Photographie vorkommen (Gelatine, Benzotriazol, Sensibilisierungsfarbstoff), die Geschwindigkeit dieser ersten Reaktion zu beeinflussen. Das war nicht möglich; die Neigung der Geraden war nur von der Größe der Oberfläche abhängig.

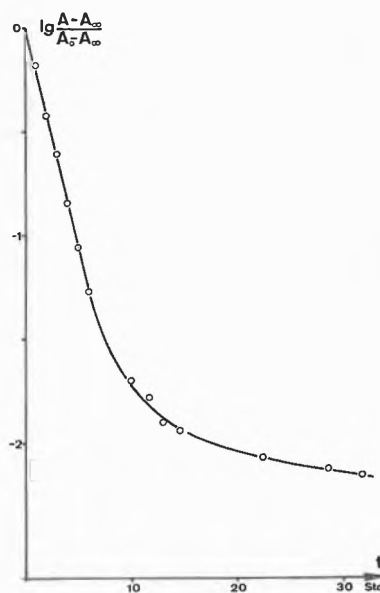


Abb. 1. Charakteristische Austauschkurve bei pAg = 6,2

¹ W. JOST, *Diffusion*, S. 135, Academic Press Inc., New York 1952.

² P. MÜLLER, *Physic. Stat. Sol.* 12 (1965) 775.

³ J. F. HAMILTON und L. E. BRADY, *J. Appl. Physics* 30 (1959) 1893.

⁴ R. STEIGER, *Chimia* 18 (1964) 306.

⁵ K. E. ZIMEN, *Ark. Kem. Mineral. Geol.* 23 A (1946) No. 16.

⁶ P. V. CLARK und J. W. MITCHELL, *J. Photogr. Sci.* 4 (1956) 1.

Wenn dieser erste Teil nicht wäre, würde der Verlauf auf zeitbestimmende Festkörperdiffusion schließen lassen. Vor allem aus Reaktionskurven, die bei höhern Ag-Konzentrationen (pAg 5–2,7) gemessen wurden, ließ sich aus dem zweiten Kurventeil ein einziger Diffusionskoeffizient berechnen. Dieses Verhalten bestärkte die Vermutung, daß sowohl die Festkörperdiffusion wie auch die Grenzflächenreaktion die Kinetik beeinflussen. In der Tat war es dann möglich, mit Hilfe einer Lösung der Diffusionsgleichung von G. BERTHIER⁷ die experimentellen Kurven zu beschreiben. BERTHIER verwendete zwei Parameter, h als Größe für die Geschwindigkeit der Grenzflächenreaktion und D als Selbstdiffusionskoeffizient im Festkörper. Nur wenn einer dieser beiden sehr viel kleiner ist als der andere, wird er die Reaktion allein beeinflussen. Für diese Grenzfälle sind die Lösungen identisch mit denjenigen von ZIMEN.

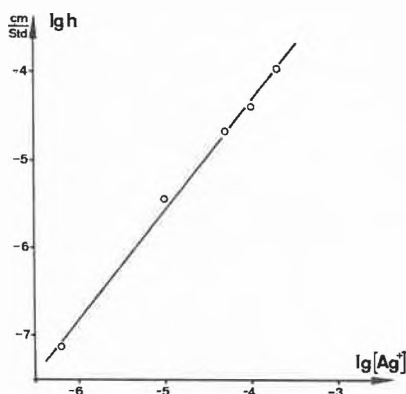


Abb. 2. pAg -Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Grenzflächenreaktion

Es wurden nun aus den experimentellen Kurven die optimalen Parameter für verschiedene pAg -Werte gesucht. Diese sind in Abb. 2 und 3 aufgezeichnet. Daß die Geschwindigkeit h der Grenzflächenreaktion eine Konzentrationsabhängigkeit zeigt, ist zu erwarten, da diese Größe wesentlich von der Silberionenadsorption an der Oberfläche abhängt. Daß aber auch der Diffusionskoeffizient im Festkörper eine solche Abhängigkeit aufweist, war zunächst überraschend. Das Ergebnis deckt sich zwar mit Leitfähigkeitsmessungen von R. MATEJEC⁸ an ähnlichen Kristallen, die mit Lösungen verschiedener Ag-Konzentrationen in Kontakt standen, doch ist die Erklärung noch nicht eindeutig möglich. Die Defektkonzentration unmittelbar unter der Oberfläche ist abhängig vom Zustand der Oberfläche:

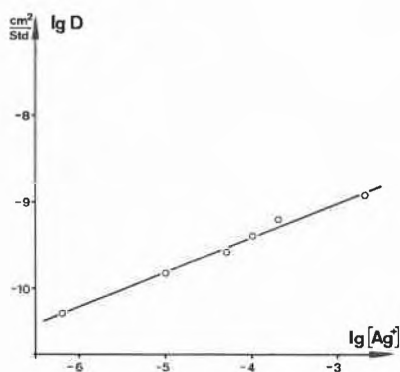


Abb. 3. pAg -Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten im Festkörper

ist diese mit Silberionen bedeckt, erhöht sich die Konzentration der beweglichen Zwischengitterionen. Daraus resultiert dann auch ein erhöhter Diffusionskoeffizient. Die gemessene Diffusion erstreckt sich aber in eine Tiefe von einigen Mikron. Daß sich der erwähnte Oberflächeneffekt soweit in den Kristall hinein auswirkt, ist wahrscheinlich nur über Versetzungen im Kristall möglich.

Über die heterogenen Austauschversuche sind also Grenzflächenreaktion und Festkörperdiffusion zugänglich in einem System, das sich sehr gut mit photographischen Emulsionen vergleichen läßt.

Autoreferat

Berner Chemische Gesellschaft

8. November 1968

H. P. BOEHM (Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg), *Die Chemie der Festkörperoberfläche*

An der Oberfläche eines Festkörpers ist die periodisch wiederholte räumliche Anordnung seiner Gitterbausteine unterbrochen*. Die dort liegenden Atome oder Ionen sind koordinativ ungesättigt. Sie haben deshalb das Bestreben, durch Anlagerung gitterfremder Atome oder Atomgruppen ihre Koordination zu vervollständigen. Die meisten Festkörper haben deshalb an ihrer Oberfläche Bestandteile der Atmosphäre, insbesondere Wasser- oder Sauerstoff, fest gebunden. Die Bindung der fremden Atome oder Atomgruppen an die Oberfläche wird in ihrem Charakter je nach der Art der Bindungen innerhalb des Festkörpers mehr kovalent oder mehr ionisch sein. Die Oberflächengruppen entsprechen den «Endgruppen» aus der Chemie der Makromoleküle.

Im folgenden werden an einigen charakteristischen Beispielen die qualitative und quantitative Bestimmung der Oberflächengruppen sowie Untersuchungen ihres Reaktionsvermögens beschrieben. Es liegt auf der Hand, daß für chemische Untersuchungsmethoden die Konzentration der Oberflächengruppen genügend groß sein muß, d. h. daß die spezifische Oberfläche des Festkörpers möglichst über $10 \text{ m}^2/\text{g}$ liegen sollte. Mit einigen physikalischen Methoden lassen sich Oberflächeneffekte sogar an einzelnen Kristallen untersuchen.

Der Diamant gilt als Prototyp eines kovalent vernetzten Atomgitters. An der atomar sauberen Oberfläche von Diamantkristallen würde man ungesättigte Valenzen der Kohlenstoffatome, d. h. freie Radikale, erwarten. Bei einer spezifischen Oberfläche von $16 \text{ m}^2/\text{g}$ wären etwa $750 \mu\text{val/g}$ «abgebrochene» Valenzen zu erwarten. Die Zahl der durch Elektronenspinresonanz nachweisbaren freien Radikale liegt aber nur bei $12 \mu\text{val/g}$. Die Ursache dürfte darin liegen, daß die Struktur des Diamantgitters in der Nähe der «sauberen» Oberfläche stark verzerrt ist, so daß sich freie Valenzen benachbarter Atome gegenseitig absättigen können. Diese Verzerrung wurde durch Beugung langsamer Elektronen (LEED**) nachgewiesen¹. Bei Einwirkung von Wasserstoff bei 800° oder von Chlor bei 100 bis 400° oder von Fluor bei 25° auf das im Vakuum ausgeheizte Diamantpulver wurden jeweils $210 \pm 20 \mu\text{g-Atom/g}$ dieser Elemente chemisch gebunden. Die Zahl der freien Radikale nahm dabei noch ab². Im Infrarotspektrum traten C-H-Valenzschwingungen von CH_2 -Gruppierungen bzw. C-F-Valenzschwingungen auf. Schon bei Raumtemperatur bindet die Diamantoberfläche etwa $85 \mu\text{g-Atom/g}$ Sauerstoff; bei 420° , wenn

* Auch bei amorphen Festkörpern findet man, durch die räumlich festgelegte Anordnung der Bindungslängen und -winkel bestimmt, im Nahbereich eine regelmäßige Anordnung der Atome, z. B. eckenverknüpfte SiO_4 -Tetraeder im SiO_2 .

** LEED = low energy electron diffraction.

¹ J. J. LANDER und J. MORRISON, *Surface Sci.* 4 (1966) 241.

² R. SAPPOK und H. P. BOEHM, *Carbon* 6 (1968) 283.

⁷ G. BERTHIER, *J. Chim. Physique* 49 (1952) 527, 52 (1955) 41.

⁸ R. MATEJEC, *Z. Elektrochem.* 66 (1962) 326.

die fortlaufende Verbrennung des Diamantpulvers einsetzt, sind es 390 $\mu\text{g-Atom/g}$, eine Menge, die zur vollständigen Absättigung aller freien Valenzen ausreicht. Der chemisorbierte Sauerstoff liegt nur zu einem kleinen Teil in Form von Carboxyl- und Hydroxylgruppen vor; der weitaus größere Teil bildet Carbonylgruppen und ätherartige Strukturen auf der Oberfläche, wie aus den IR-Spektren hervorgeht. Mit Wasserstoff belegter Diamant reagiert hydrophob, während mit Sauerstoff belegter Diamant hydrophil ist. Das macht sich auch in den Wasserdampfadsorptionsisothermen deutlich bemerkbar³.

Bei Graphit und mikrokristallinem, schwarzem Kohlenstoff werden mit O_2 bei 400° ebenfalls Oberflächenoxide gebildet, die am Rande der Kohlenstoffsechseckschichten gebunden sind. Nach Reaktion mit Wasser wurden Carboxylgruppen, phenolische Hydroxylgruppen, lactonartige Strukturen und Carbonylgruppen nachgewiesen⁴. Die Kohlenstoffoberfläche erhält dadurch saure Eigenschaften.

Auch im Siliciumdioxid hat die Bindung als Folge der $d\pi-p\pi$ -Doppelbindungsanteile noch erheblichen kovalenten Charakter. Die Oberfläche von Siliciumdioxid enthält Hydroxylgruppen, Si-OH , und Siloxanbindungen, Si-O-Si . Letztere sind ausgesprochen reaktionsträge, sie können aber durch starke nukleophile Agentien, wie NaOH oder lithiumorganische Verbindungen, geöffnet werden. Der Siloxansauerstoff ist als Folge der $d\pi-p\pi$ -Bindungsanteile nicht mehr basisch, er bildet auch keine Wasserstoffbrücken mehr aus. Infolgedessen reagiert bei hohen Temperaturen calciniertes Siliciumdioxid hydrophob. Die Wasserabspaltung aus Si-OH -Gruppen unter Bildung von Siloxangruppen ist nur bei Temperaturen unter 450° reversibel, solange infolge der räumlichen Fixierung der Bindungsrichtungen der Si-Atome in der Oberfläche nur stark verzerrte und polare Siloxangruppen entstehen können. Bei höheren Temperaturen können sich die SiO_4 -Tetraeder etwas verlagern, so daß «normale» Siloxanbindungen entstehen.

Die Hydroxylgruppen der SiO_2 -Oberfläche sind sehr reaktionsfähig. Sie lassen sich z. B. leicht mit Alkoholen verestern. Bei höheren Drucken und 250° reagieren sie mit Äthylen zu Äthoxylgruppen. Mit $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ oder SiF_4 reagieren sie unter Abspaltung von HCl bzw. HF zu hydrophob reagierenden Präparaten. Mit SOCl_2 werden OH-Gruppen durch Cl ersetzt. Aus basischen Aluminiumchloridlösungen der formalen Zusammensetzung $\text{Al}(\text{OH})_3\text{Cl}$ wird Aluminiumhydroxid hydrolytisch adsorbiert. Die Belegung mit Aluminiumionen, die der Zahl der reaktiven OH-Gruppen entspricht, unterdrückt die Auflösung von feinteiligem, amorphem SiO_2 (Aerosil) sehr stark. Nur die Hälfte der durch den Gehalt an aktivem Wasserstoff ausgewiesenen OH-Gruppen der SiO_2 -Oberfläche reagiert bei diesen Umsetzungen. Das fehlende Reaktionsvermögen der übrigen OH-Gruppen ist schwer erklärbar; vielleicht ist es auf sterische Hinderung zurückzuführen.

Auch die Oberfläche des Titandioxids enthält OH-Gruppen. Ihre Bildung läßt sich durch Anlagerung von Wassermolekeln an koordinativ ungesättigte Titanionen in der Oberfläche und Übergang jeweils eines Protons auf benachbarte O^{2-} -Ionen erklären. Dieser Vorgang führt zu einem geringeren Coulombischen Potential in der Oberfläche. Dementsprechend reagiert die Hälfte der OH-Gruppen etwas anders als die übrigen OH-Gruppen. Bei einem feinteiligen Anatas-Präparat ist nur etwa 40% der Oberfläche mit OH-Gruppen belegt⁵. Die Hälfte dieser OH-Gruppen reagiert relativ stark sauer; die übrigen OH-Gruppen reagieren sehr schwach sauer, sie können aber auch in Form von OH^- -Ionen abdissoziieren. Der isoelektrische Punkt liegt daher bei 6,6. Beide Arten von OH-Gruppen lassen sich

wegen des großen Unterschiedes ihrer Acidität aus den mit NaOH erhaltenen Adsorptionsisothermen bestimmen. Ihre Gesamtmenge stimmt mit dem Gehalt an aktivem Wasserstoff überein. Erdalkalihydroxide werden von ihnen äquimolar gebunden, d. h. auf jede negative Oberflächenladung wird eine $[\text{BaOH}]^+$ -Gruppierung gebunden. Phosphorsäure und Schwefelsäure werden von TiO_2 besonders gut adsorbiert, wobei OH^- -Ionen der Oberfläche durch H_2PO_4^- bzw. HSO_4^- ersetzt werden. Die maximale Adsorption der Phosphorsäure entspricht der Hälfte aller OH-Gruppen. Mit Phosphorsäure belegtes TiO_2 adsorbiert erheblich weniger CO_2 als das unbehandelte Präparat. Die Differenz entspricht den basischen OH-Gruppen. CO_2 reagiert vermutlich mit den basischen OH^- -Ionen der Oberfläche zu HCO_3^- . Dafür spricht, daß Essigsäure und andere Carbonsäuren als Carboxylat-Ionen an der Oberfläche gebunden werden, wie aus den IR-Spektren hervorgeht.

Titandioxid oxydiert bei UV-Belichtung organische Stoffe. Dabei wird die Oberfläche stärker sauer. Während Methylrot entsprechend der Acidität der stärker sauren OH-Gruppen der Oberfläche aus Benzol als rotes Kation adsorbiert wird, wird Buttergelb, das in stärker saurem Milieu umschlägt, nicht adsorbiert. Bei UV-Belichtung zieht auch Buttergelb mit roter Farbe auf die Oberfläche auf.

Die Reaktionen der Oberfläche und der dort gebundenen Atome oder Atomgruppierungen spielen bei vielen technischen Prozessen und Anwendungen eine wichtige Rolle.

Autoreferat

Gesellschaft Schweizerischer Mikroanalytiker

Hauptversammlung am 9. November 1968 in Zürich

Vortragsreihe: Direkte quantitative Auswertung von Dünnschichtchromatogrammen

Dr. W. TAUSCH (Carl Zeiß, Oberkochen), Einführung in die Probleme und Möglichkeiten der direkten photometrischen Auswertung von Dünnschichtchromatogrammen

Die qualitative und quantitative Bestimmung dünnschichtchromatographisch getrennter Substanzen ist direkt am Chromatogramm ohne vorheriges Eluieren durch Messung der Absorption von Strahlung oder – bei fluoreszierenden Stoffen – der Strahlungsemission möglich. Zur qualitativen Identifizierung werden die spektralen Eigenschaften der vorliegenden Substanzen bestimmt, ein quantitatives Maß für die Stoffmenge ist die Absorption oder die Fluoreszenzemission bei einer Wellenlänge optimalen Effektes.

Als Meßmethode zur Bestimmung der Absorption an Dünnschichtchromatogrammen ist wegen der Streuung der Meßstrahlung durch das Objekt im allgemeinen die Messung der diffus reflektierten Strahlung (Remissionsmessung) gegenüber der Transmissionsmessung vorzuziehen. Mit dieser Meßmethode lassen sich auch Substanzen, die lediglich im ultravioletten Spektralbereich absorbieren, direkt, ohne vorherige Anfärbung bestimmen, sofern das Meßgerät die Messung im ultravioletten Bereich gestattet.

Die Beeinflussung des Meßergebnisses durch die ungleichmäßige Substanzverteilung im Objekt kann – wie die praktische Prüfung zeigt – durch Verwendung einer spaltförmigen Meßfläche und Standardisierung der Methode hinreichend verringert werden.

Als Grundlage zur quantitativen Auswertung von Remissionsmessungen dient die der Konzentration des absorbierenden Stoffes proportionale Kubelka-Munk-Funktion, die sich aus dem gemessenen Remissionsgrad ergibt. Zur Erfassung der über einen Chromatogrammfleck verteilten Substanzmenge ist bei Abtastung des Flecks mit einer spaltförmigen Meßfläche über die Ortskurve der Kubelka-Munk-Funktion zu summieren. Bei

³ R. SAPPOK und H. P. BOEHM, *Carbon* 6 (1968) 573.

⁴ H. P. BOEHM, E. DIEHL, W. HECK und R. SAPPOK, *Angew. Chem.* 76 (1964) 742.

⁵ H. P. BOEHM und M. HERRMANN, *Z. anorg. allg. Chem.* 352 (1967) 156.

nicht zu starker Absorption kann vereinfachend das Quadrat der Fläche zwischen der registrierten Remissionsgrad-Ortskurve und der dem Untergrund entsprechenden Linie zur Stoffmenge in Beziehung gesetzt werden.

Die qualitative Bestimmung der vorliegenden Substanzen ist durch Messung der diffus reflektierten Strahlung in Abhängigkeit von der Wellenlänge möglich. Dabei ist zu beachten, daß die auf diese Weise erhaltenen Remissionsspektren ebenso wie Transmissionsspektren durch Wechselwirkung der absorbierenden Substanz mit dem Medium beeinflusst werden können. Im ultravioletten Spektralbereich kann bei feinkörnigen Proben auch eine Beeinflussung aus einer Veränderung des Streukoeffizienten mit der Wellenlänge resultieren¹. Der Einfluß der Regulärreflexion macht sich bei kleinen Konzentrationen und nicht zu grobkörnigen Proben praktisch kaum bemerkbar, wenn gegen das Sorbens gemessen wird².

Bei fluorimetrischen Bestimmungen werden die interessierenden Substanzen durch Messung der Fluoreszenzemissionskurve oder auch der Anregungskurve charakterisiert. Ein Maß für die vorliegende Substanzmenge ist die Fluoreszenzintensität.

Der an Chromatogrammen mit Fluoreszenzindikator beobachtete, mitunter als Fluoreszenzlöschung bezeichnete Effekt ist – wie entsprechende Versuche zeigen – offensichtlich eine Absorptionerscheinung. Um eine Fehlinterpretation zu vermeiden, erscheint es sinnvoll, diesen Effekt z.B. als Fluoreszenzminderung zu bezeichnen. Die chromatographierte Substanz absorbiert die auffallende Strahlung und beeinträchtigt dadurch die Anregung des Indikators. Voraussetzung für die Bestimmung der vorliegenden Stoffe mit Hilfe dieses Effektes ist deshalb, daß die interessierenden Substanzen in dem Spektralbereich merklich absorbieren, in dem der Indikator angeregt wird. Wenn das Absorptionsmaximum nicht bei der Anregungswellenlänge liegt, ist zu erwarten, daß die Remissionsmessung bei der Wellenlänge maximaler Absorption empfindlicher ist. Bei der quantitativen Auswertung werden – analog den für Remissionsmessungen diskutierten Verhältnissen – befriedigende Ergebnisse erhalten, wenn das Quadrat der Fläche zwischen der mit spaltförmiger Meßfläche registrierten Ortskurve der Fluoreszenzminderung und der Basislinie gegen die Stoffmenge pro Fleck aufgetragen wird.

Ein Beispiel für die Ausführung eines Meßgerätes zur direkten photometrischen Auswertung von Dünnschichtchromatogrammen durch Absorptions- oder Fluoreszenzmessungen ist das Chromatogramm-Spektralphotometer von Carl Zeiß, Oberkochen. Das Gerät gestattet ohne vorherige Anfärbung die qualitative und quantitative Bestimmung auch von Substanzen, die lediglich im ultravioletten Spektralbereich absorbieren. Neben der Messung der diffus reflektierten Strahlung sind auch Transmissionsmessungen möglich. Außerdem können Absorptionsmessungen an fluoreszierenden Objekten und Bestimmungen mit Hilfe der Fluoreszenzminderung durchgeführt werden.

¹ G. KORTÜM und D. OELKRUG, *Z. Naturforsch.* 19a (1964) 28.

² G. KORTÜM, W. BRAUN und G. HERZOG, *Angew. Chem.* 75 (1963) 653.

Autoreferat

Dr. H. JORK (Pharmakognostisches Institut der Universität des Saarlandes, Saarbrücken), *Praktische Erfahrungen bei der quantitativen Auswertung von Dünnschicht-Chromatogrammen durch Remissionsmessung*

Die einleitende Gegenüberstellung der Vor- und Nachteile, die sich aus Transmissions- und Remissionsmessungen ergeben, zeigte, daß nur die Auswertung der diffus reflektierten Strahlung an DC-Platten uneingeschränkt möglich ist. Farblose Verbindungen, die im ultravioletten Spektralbereich absorbieren, lassen sich über Absorptions-Ortskurven mit Leitchromato-

grammcharakter lokalisieren. Die nachfolgende Aufnahme der spektralen Remissionsgradänderung dient bei qualitativen Untersuchungen der Charakterisierung und Identifizierung chromatographisch abgetrennter Substanzen.

Aus den Spektren lassen sich die Meßwellenlängen ablesen, bei denen die quantitative Auswertung erfolgen soll.

Wird als Beziehung zwischen der gemessenen Substanzmenge und dem Remissionsgrad die Kubelka-Munk-Theorie herangezogen, so resultieren Eichgeraden, die durch den Koordinatenschnittpunkt verlaufen. Ihre Steigung wird durch äußere chromatographische Einflußfaktoren (Schichtdicke, Differenzen der Aktivität, Temperatur, Sättigung usw.) in bestimmten Grenzen verändert.

Im weiteren wird gezeigt, welchen Einfluß die Auftragelösung auch noch nach der Chromatographie auf den Meßwert besitzt. Je nach Polarität, Lösungsvermögen der Substanz, Dampfdruck des Lösungsmittels usw. kommt es zu einer Änderung der Relation von Meßfläche zu Chromatogrammzonefläche. Darüber hinaus kann eine unterschiedliche Substanzanreicherung an der Oberfläche der stationären Phase beobachtet werden.

Besonderer Wert ist bei der quantitativen Auswertung auf eine konstante Flächenrelation zu legen. Hier kommt der Größe der Startzone eine wichtige Rolle zu. Steigt z.B. die Fleckfläche mit der aufgetragenen Substanz- oder Volumenmenge an, so lassen sich u. U. keine Eichgeraden mehr erhalten. Weitere Beispiele zeigen den Einfluß der Fleckform auf den Meßwert. Auch R_f -Wert-Unterschiede besitzen einen deutlichen Einfluß auf den Meßwert.

Beachtet man diese Einflußfaktoren, die von der Trennmethode an sich herrühren, so lassen sich folgende Vorschläge für die praktische quantitative Direktauswertung absorbierender Verbindungen machen:

1. Eich- und Untersuchungslösungen sollen auf dem gleichen Chromatogramm aufgetragen und gemessen werden. Das Lösungsmittel ist dabei das gleiche und so zu wählen, daß sich am Start ein Ringchromatogramm bildet.
2. Die Startzonen sollen bei konstanter Meßfläche möglichst gleich groß und gleich geformt sein. Dies ist bei kleinen Konzentrationsintervallen (etwa eine Zehnerpotenz) ohne Schwierigkeiten erreichbar.
3. Bei punktförmig aufgetragenen Substanzen empfiehlt sich zur Auswertung ein mittlerer R_f -Wert-Bereich (hR_f 30 bis 80).

Werden diese Hinweise beachtet, so liegt die Reproduzierbarkeit der Untersuchungen bei einer relativen Standardabweichung von $s = \pm 3$ bis 4 Prozent.

Autoreferat

Dr. G. PATAKI (Forschungsabteilung der Robapharm AG, Basel), *Direkte quantitative Auswertung von Dünnschichtchromatogrammen unter besonderer Berücksichtigung der Fluorimetrie*¹

Zahlreiche Beispiele zur fluorimetrischen und spektrophotometrischen Direktauswertung von Dünnschichtchromatogrammen mittels verschiedener Instrumente (Camag/Turner-Scanner, Joyce/Loebel-Scanner, Chromatogramm-Spektrophotometer Zeiß) wurden besprochen (*Fluoreszenz*: DAPS-Aminosäuren; *Remission*: DNP-, PTH-Aminosäuren und Aminosäuren nach Ninhydrinanfärbung, Nukleotide und verwandte Verbindungen; *Fluoreszenzminderung*: PTH-Aminosäuren, Corticosterioide). Die direkte Aufnahme von Spektren erlaubt die Charakterisierung von Mikrogramm- (Remission) bzw. Nanogramm- (Fluoreszenz) Mengen. Einflußfaktoren, welche die Reproduzierbarkeit der quantitativen Analyse beeinflussen, wurden diskutiert.

Autoreferat

¹ In extenso erschienen: *Chromatographia* 1 (1968) 492.

Société Vaudoise des Sciences Naturelles

20 novembre 1968

Dr. K. MULLEN (Ciba AG, Basel), Statistical Solutions to some Problems in Industrial Chemical Development Processes

Applied statistics, or more specifically, the applied techniques of mathematical statistics have been applied successfully in such diverse fields as agriculture, physics, psychology, chemistry and biology. The applications in the chemical industry have been illustrated with two examples.

All measurements are subject to experimental or inherent or uncontrollable variation. If this variation is large, it can hide or obscure any real effects which the data may be trying to show. A few methods have been discussed which try to minimize the effect of this variation and allow to detect any real effects which may be present and to make reasonable decisions in spite of these variations.

Considered first was the process development of an antibiotic product, called product C, whose production is classed into four stages; filtration, pretreatment, adsorption and dilution. One is interested in the effect of a number of controllable variables on the product yield. One would like to limit the number of controllable variables (that is, variables which we can control and manipulate) to the two or three most important variables and then find the values of these variables which maximize the yield; unfortunately however, little is known about the relationships between the variables and the response. Six variables are suggested by the chemists to be worthy of consideration. These are:

1. type of weak-base ion-exchanger,
2. amount of weak-base ion-exchanger,
3. amount of strong-base ion-exchanger,
4. the culture-resin ratio,
5. type of eluent,
6. combination of the fraction.

The first problem is to choose from this group of six, the two or three most important ones. This problem is called in the statistical and chemical literature, the problem of screening process variables. A highly efficient method of screening is to run an experiment in a special design called "A fractional factorial design." These designs are discussed quite clearly in the book *Experimental Designs* by COCHRANE and COX, page 244, published by Wiley, New York 1968.

The first job is for the chemist to choose two levels of each variable, so that the six variables are varied according to a specific plan. The levels were as follows:

No.	Variable	Name	Level 1	Level 2
1	Weak-base ion-exchanger	A	type 1	type 2
2	Amount of A	F	amount 1	amount 2
3	Amount of strong-base ion-exchanger	C	amount 1	amount 2
4	Culture-resin ratio	D	ratio 1	ratio 2
5	Eluent	E	salt	base
6	Combination of fraction	B	2/3	3/3

In order to measure the experimental variation, the effects of each variable going from level 1 to level 2, certain major interactions of interest, and take into account that only four measurements could be obtained with batch of culture, it was necessary to run 32 observations in two experiments (each of 16 observations).

Omitting the technical details of calculation, the relative sizes of the effects are given below, in table 1.

Table 1

Variable	Effect	Variable	Effect	Variable	Effect
A	— 1.6	E	4.6	AE	3.1
B	— 4.3	F	— 9.8	AF	0.4
C	— 7.3	AD	0.4	CD	6.7
D	17.2	AC	— 2.8	CF	2.7

One sees immediately that variable D (culture-resin ratio) is the most important variable with F and C next. The only interaction worth considering is CD. More formally, one may compute the variance of the experimental variation and compare the effect of table 1 to it. Only variables D and F are statistically significant, that is, only variables D and F are having any real or major effect on the response.

The major reason for this experiment was to reduce the number of variables to a manageable size. In this case variable A, B, D and E were no longer considered important and were in future set at their most convenient levels. Variables D (culture-resin ratio) and F (amount of weak-base ion-exchanger) were considered to be worthy of further study.

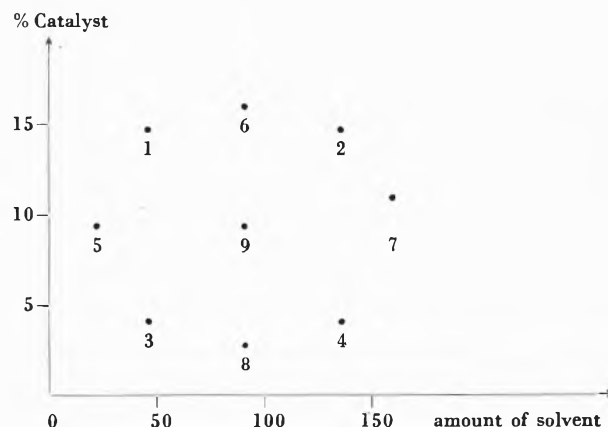
Such screening experimental designs as this, run according to fractional factorial designs are quite general and can be used for as many as 20 or 30 variables, each variable being able to take on 2 levels. They are particularly useful in the preliminary stages of process development when little is known about how the response is affected.

The second area discussed was that of finding the settings or the values of the control variables which optimize the response. This stage of a development procedure generally follows the screening; that is, one generally tries to define the important variables first and then optimizes the process with regard to these variables.

Theoretically, the reactions involved in a particular process may be mathematically described by a fairly complex set of equations. If these equations are known, then one may adjust the variables in the equations to obtain the desired reaction and the desired response. The specific form of the equations was not considered, but only their approximation using polynomials. Asked is not "what are the parameters of the reactions?" but rather

- a) Are we near the optimum?
- b) If yes, where is that optimum?
- c) If no, in which direction does the optimum lie?

The methods used to answer these questions are called Box-Wilson methods, after their discoverers. They are able to answer the three above questions, based on relatively few observations.



Consider the following example. In a process to produce a water-repellent substance, our knowledge is that the repellency depends on the amount of catalyst and on the amount of solvent used in the manufacture. The problem is to maximize the percentage of water repelled by choosing the appropriate levels of catalyst and solvent. After consultation with the chemists, the following experimental design was decided upon.

One observation will be made at points 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 and 8 and five will be made at the center point 9. This replication at the center is to obtain a measure of the experimental variation.

Although the true relationship between water repellency, catalyst and solvent was not known, the apparent relationship shown by the data was approximated by the following equation.

$$y = a + a_1(c) + a_2(s) + a_{11}(c^2) + a_{12}(sc) + a_{22}(s^2)$$

where the values of the a 's, found by least-squares method are shown in table 2.

Table 2

a_0	.069 6
a_1	.002 18
a_2	.000 009 83
a_{11}	-.000 487
a_{12}	-.000 024 70
a_{22}	-.000 001 64

The difference between the fitted values and the true observations were compared to the experimental variation, using standard statistical tools and the fitted model was found to be good; that is, it agreed quite well with the data. In order to maximize y , in the equation above, the usual techniques of differentiation were used, yielding two equations which, when solved, showed that the maximum value of y is achieved when $c = 11.68$ and $s = 72.8$.

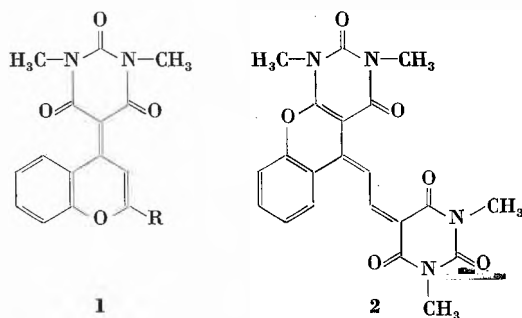
Summarized by the author

Basler Chemische Gesellschaft

28. November 1968

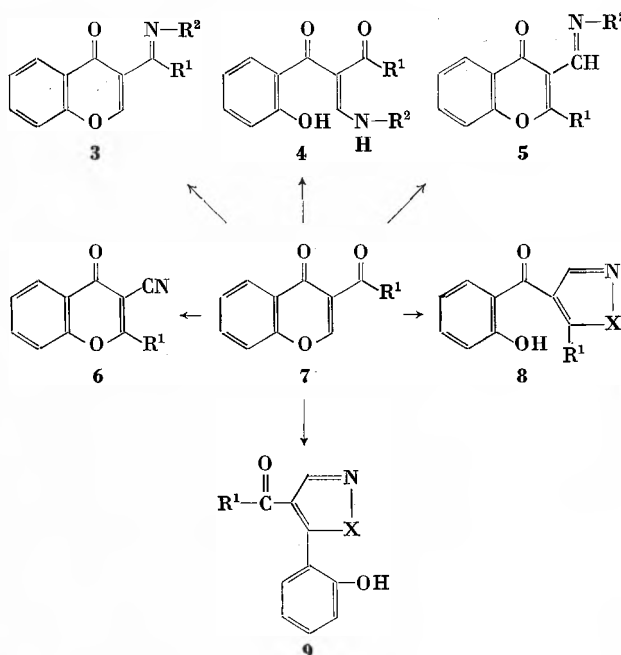
Prof. Dr. F. EIDEN (Pharmazeutisches Institut der Freien Universität Berlin), *Neuere Untersuchungen an 4-Pyrenen*

Reaktionen von 4-Pyrenen mit CH-aciden Verbindungen können zu Pyraniden-Derivaten (z.B. 1, R = Alkyl, Aryl) führen oder, wenn R = H, zu Polymethin-Farbstoffen des Typs 2.

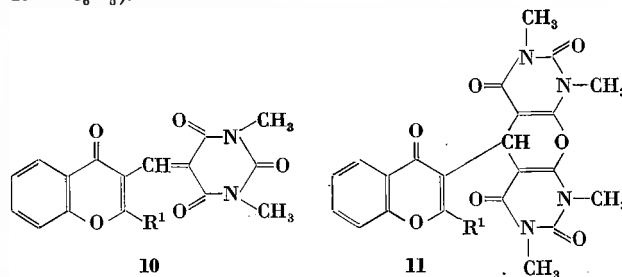


3-Acylchromon (7, $R^1 = H$, Alkyl, Aryl) reagiert in 2-Stellung leicht mit nukleophilen Reagenzien. Unter Ringaufspaltung entstehen mit Aminen Enamine (z.B. 4, $R^2 = C_6H_5$), mit

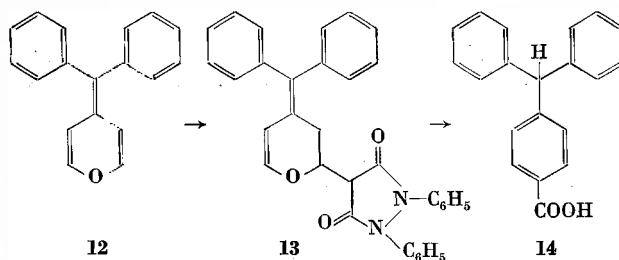
Phenylhydrazin Phenylhydrazone (z.B. 3 bzw. 5, $R^2 = NHC_6H_5$) und Pyrazole (z.B. 8 bzw. 9, $X = NC_6H_5$).



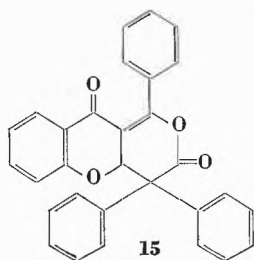
Mit Hydroxylamin können unter Umlagerung 3-Cyan-chromone (z.B. 6), Oxime (z.B. 3 bzw. 5, $R^2 = OH$) und Isoxazole (z.B. 8 bzw. 9, $X = O$) entstehen. Mit CH-aciden Verbindungen, z.B. N,N' -Dimethylbarbitursäure, bilden sich, je nach Reaktionsbedingungen, 3-Methin-chromon-Derivate (z.B. 10, $R^1 = C_6H_5$) oder 3-Bispyrimidopyran-chromone (z.B. 11, $R^1 = C_6H_5$).



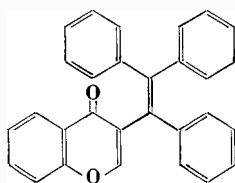
Reaktion mit Diphenylketen führt bei 4-Pyrenen zu Pyraniden-Derivaten des Typs 12. Diese können CH-acide Verbindungen addieren, z.B. unter Bildung des Dihydropyraniden-Derivates 13, das bei der Hydrolyse das Benzoesäure-Derivat 14 liefert.



Aus 3-Benzoylchromon (7, $R^1 = C_6H_5$) und Diphenylketen entsteht, je nach Reaktionstemperatur, das 2H-Pyrano-chromanon 15 oder das 3-Triphenyläthen-chromon 16.



15



16

Eigenschaften und Reaktionen der dargestellten Verbindungen wurden besprochen, ein allgemeines Reaktionsschema vorgeschlagen.

Die Untersuchungen wurden gemeinsam mit den Herren HAVERLAND, FENNER und PEGLOW durchgeführt.

Autoreferat

Europäische Arbeitsgruppe «Destillation, Absorption und Extraktion» der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen

Arbeitsgebiet der Arbeitsgruppe

Das Arbeitsgebiet der Arbeitsgruppe «Destillation» der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, über deren Tätigkeit bereits verschiedentlich berichtet wurde, ist jetzt erweitert worden und schließt auch Absorption und Extraktion ein.

Internationales Destillations-Symposium 1969

Im Rahmen ihrer erfolgreichen Tätigkeit hat die Arbeitsgruppe die Veranstaltung eines «International Symposium Distillation 1969» angeregt, das vom 8. bis 10. September 1969 in Brighton (England) durchgeführt werden wird. Während sich die Mitglieder der Arbeitsgruppe hauptsächlich mit der wissenschaftlichen Vorbereitung befassen, hat die Institution

of Chemical Engineers, London, die organisatorische Vorbereitung übernommen. Das Symposium ist in die folgenden vier Untergruppen eingeteilt:

- Entwurf und Ausführung von Destillierkolonnen
- Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte
- Transportphänomene: Stoffaustausch, Wärmeaustausch, Impulsaustausch
- Automation

Internationale Normung von Testgemischen

Die Arbeitsgruppe hat einen Unterausschuß für «Testgemische» gebildet, der unter der Leitung von Herrn ZUIDERWEG (Niederlande) auf eine erfolgreiche Tätigkeit zurückblicken kann. Für die Normung werden vorzugsweise solche binären Testgemische ausgewählt, über die bereits Angaben in der Literatur zu finden sind. Zu diesem Zweck wurden Richtlinien zum Prüfen und Extrapolieren der Gleichgewichte und der physikalischen Daten, für Anwendungsmethoden, für analytische Verfahren, für Sicherheitsmaßnahmen usw. zusammengestellt. Fachleute in Universitäten und Industrielaboratorien wurden gebeten, vorhandene Daten anhand dieser Richtlinien zu überprüfen. Auf diese Weise werden zur Zeit 12 Testgemische untersucht, von denen 6 die Destillation unter Normaldruck, 4 die Vakuum- und 2 die Druckdestillation betreffen. Es wird damit gerechnet, daß die Untersuchungen im Frühjahr 1969 abgeschlossen sein werden. Die obenerwähnten Richtlinien sollen in Form eines Handbuches *Richtlinien für Testgemische* wenn möglich vor dem Destillations-Symposium 1969 veröffentlicht werden.

Diskussionstagungen

Am 25. April 1968 hielt die Arbeitsgruppe eine nicht-öffentliche Diskussionstagung zum Thema «Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte» ab.

Die nächste nicht-öffentliche Diskussionstagung soll im Frühjahr 1969 in Zusammenarbeit mit der Europäischen Arbeitsgruppe «Chemische Reaktionstechnik» zum Thema «Destillation, Absorption und chemische Reaktionen» veranstaltet werden.

Chronik

Ehrungen

Eine Reihe von Ehrungen wurde Prof. Dr. V. PRELOG, ETH, Zürich, verliehen, nämlich die *Davy Medal 1968* von der Royal Society in London und der *Roger-Adams-Preis 1968* von der American Chemical Society. Ferner wurde ihm von der Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen die Van't Hoff Memorial Lecture und von der Generalversammlung der Chemical Society, London, die Robert Robinson Lecture übertragen.

Dechema-Preis. Der Dechema-Preis 1967 der Max-Buchner-Forschungstiftung in der Höhe von 10 000 DM wurde Dr.-Ing. habil. HELMAR KRUPP, Frankfurt am Main, zuerkannt für seine theoretischen und experimentellen Arbeiten über das Haften von Teilchen an Festkörperoberflächen.

Enrico-Fermi-Preis. Der Enrico-Fermi-Preis der amerikanischen Atomenergiekommision ging dieses Jahr an den Physiker Dr. JOHN A. WHEELER von der Universität Princeton. Dr. WHEELER erhielt die Auszeichnung für seine Verdienste auf dem Gebiete der Kernspaltung.

ÉPUL. Dr. EMANUEL MOOSER wurde zum außerordentlichen Professor für Physik an der ÉPUL ernannt.

Stiftung für wissenschaftliche Forschung. Der deutsche Chemiker und Nobelpreisträger KARL ZIEGLER, Direktor des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr, der am 26. November 1968 seinen 70. Geburtstag feiern konnte, hat für wissenschaftliche Forschungsarbeiten 40 Millionen DM gestiftet. Die Stiftungssumme stammt aus Lizenzen, die der Stifter für zahlreiche Erfindungen, besonders auf dem Gebiet der Metallorganischen Verbindungen, erhalten hat.

† **Professor George Murphy.** Der amerikanische Atomwissenschaftler Professor GEORGE MURPHY ist in New York gestorben. MURPHY, Professor für Chemie und Physik, hatte 1930 zusammen mit HAROLD UREY und FERDINAND BRICKWEDDE das Deuterium entdeckt. 1943 hatte Dr. MURPHY am «Manhattan-Plan» mitgearbeitet, der zur Herstellung der ersten Atombombe führte.

Informationen

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 23. Januar: Prof. Dr. O.E. POLANSKY (Institut für Theoretische Chemie der Universität Wien), Stabile Organische Lewisäuren. – 6. Februar: Prof. Dr. H. ZOLLINGER (Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich), Stereochemie von Zwischenprodukten und Übergangszuständen bei Azokupplungsreaktionen. – 20. Februar: Dr. R. KÖSTER (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr), Organoborane in der präparativen Chemie (jeweils 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 Freiburg. 21. Januar: Prof. Dr. H. ZOLLINGER (Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich), Stereochemie von Zwischenprodukten und Übergangszuständen bei Azokupplungen. – 4. Februar: Prof. Dr. R. SCHLÖGL (Max-Planck-Institut für Biophysik, Frankfurt am Main), Stofftransport durch Membranen. – 18. Februar: Prof. Dr. H. DAHN (Institut de chimie organique, Université de Lausanne), Sauerstoffisotope in der organischen Chemie (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Chemischen Instituts der Universität Freiburg).

Chemische Gesellschaft Zürich. 29. Januar: Prof. Dr. R. SCHWYZER (Laboratorium für Molekularbiologie der ETH, Zürich), Struktur-Wirkungs-Probleme bei biologisch aktiven Polypeptiden (18.15 Uhr im Hörsaal D2 des Chemiegebäudes der ETH, Zürich).

Société Vaudoise des Sciences Naturelles. 22. Januar: Doz. Dr. H. ELIAS (Lehrstuhl für Kernchemie der Technischen Hochschule Darmstadt), Studies on Isotopic Exchange Reactions. – 5. Februar: Prof. Dr. G. BRUNISHOLZ (Institut de chimie minérale de l'Université de Lausanne), Séparation et analyse des terres rares: application de la théorie des phases et procédés chromatographiques. – 19. Februar: Prof. Dr. G. WAGNER (Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen), Atomreaktionen in der Gasphase (17.30 h, Ecole de Chimie, auditoire XII, Lausanne).

Photographisches Kolloquium der ETH, Zürich. 16. Januar: Dr. E. MOISAR (Agfa-Gevaert AG, Leverkusen), Kinetik und photographische Wirkung der Ag_2S -Bildung bei der chemischen Reifung. – 23. Januar: A. G. TULL (Technicolor Ltd., West Drayton, Middx.), The Technicolor Process and its Chemistry. – 6. Februar: Dr. J. HERTEL (Optisches Institut der Technischen Universität Berlin), Ähnlichkeit, Erkennbarkeit und Unterscheidbarkeit bei der optischen Abbildung. – 20. Februar: Dr. M. HERZBERGER (ETH, Zürich), Neue Bildfehlertheorie (jeweils 17.15 Uhr im Hörsaal 22f, Clausiusstraße 25).

Veranstaltungen der Gesellschaft Deutscher Chemiker im Jahre 1969. 10. bis 15. März in Heidelberg: Tagung der Arbeitsgemeinschaft Massenspektroskopie, Fachsektion atomare und molekulare Stoßprozesse, zusammen mit den Fachausschüssen Plasmaphysik und Kurzzeitphysik. – 8. bis 12. April in Freiburg im Breisgau: Analytikertagung, veranstaltet von der GDCh-Fachgruppe «Analytische Chemie». – 15. bis 18. April auf Schloß Elmau/Mittenwald: 3. Internationale Protactinium-Konferenz, veranstaltet von der GDCh- unter Mitarbeit der GDCh-Fachgruppe «Kern-, Radio- und Strahlenchemie» (die Teilnehmerzahl ist auf 100 begrenzt). – 22. bis 26. April auf der Insel Helgoland: Euechem-Konferenz über Metallproteide (die Teilnehmerzahl ist auf 100 begrenzt). – 7. bis 10. Mai in Bad Ems: Tagung der GDCh-Fachgruppe «Anstrichstoffe und

Pigmente». – 13. bis 14. Mai in Bad Dürkheim (Schwarzwald): Jahrestagung der Fachgruppe «Wasserchemie». – 15. bis 20. September in Hamburg: Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker mit Fachgruppentagungen der folgenden GDCh-Fachgruppen: «Analytische Chemie», «Anstrichstoffe und Pigmente», «Freiberufliche Chemiker», «Geschichte der Chemie», «Gewerblicher Rechtsschutz», «Halbleiterchemie», «Kern-, Radio- und Strahlenchemie», «Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie», «Makromolekulare Chemie». – 6. bis 8. Oktober in Bonn: Tagung der GDCh-Fachgruppe «Angewandte Elektrochemie» über «Organische Elektrochemie». – Unterlagen über die genannten Veranstaltungen können nach Erscheinen auf Anforderung durch die GDCh-Geschäftsstelle, Postfach 119075, D-6000 Frankfurt am Main, zur Verfügung gestellt werden.

Vakuum-Tagung. Die Deutsche Arbeitsgemeinschaft Vakuum (DAGV), Düsseldorf, und die Schweizerische Gesellschaft für Vakuumphysik und -technik (SGV), Zürich, veranstalten am 27. und 28. März 1969 in Basel im Physikalischen Institut der Universität eine gemeinsame Vakuum-Tagung. Die Hauptthemen lauten: 1. Vakuumentrennmethode (Vakuumentrocknung, Rektifikation, Molekulardestillation, Gefriertrocknung). 2. Vakuumprobleme in der Kern-Hochenergie- und Plasmaphysik. Es werden aber auch Vorträge zu andern vakuumtechnischen Themen angenommen. Die Veranstaltung wird mit einem Vortrag von Prof. Dr. P. SCHERRER, Zürich, zum Thema «Vakuumphysik und Vakuumtechnik» eingeleitet. Programme können angefordert werden bei der Schweizerischen Gesellschaft für Vakuumphysik und -technik, c/o Institut für Technische Physik an der ETH, Postfach, 8049 Zürich.

Euechem-Konferenz über «Metallproteide». In der Zeit vom 21. bis 26. April 1969 findet auf der Insel Helgoland eine Euechem-Konferenz über Metallproteide statt. Folgende Unterthemen werden behandelt: Chemie und Biochemie der Eisenproteide. Metallproteide mit andern Übergangsmetallen. Modellkomplexe für Metallproteide. Physikalische Methoden zum Studium von Proteinen (ESR, NMR, ORD, CD). Round-Table-Diskussion über Vorteile und Nachteile der Festkörpersynthese von Polypeptiden. Chairman ist Professor E. BAYER, Tübingen. Vorläufige Anmeldeunterlagen können bei Dr. W. FRITSCH, Gesellschaft Deutscher Chemiker, Postfach 119075, D-6000 Frankfurt am Main, angefordert werden.

Interpack. In Düsseldorf findet vom 10. bis 16. Mai 1969 die Interpack, 5. Internationale Messe für Verpackungsmaschinen, Verpackungsmittel und Süßwarenmaschinen statt. Auskunft erteilt die Düsseldorfer Messegesellschaft mbH, Nowea, Postfach 10203, D-4 Düsseldorf 10.

Agricultural and Public Health Aspects of Environmental Contamination by Radioactive Materials. Die International Atomic Energy Agency veranstaltet gemeinsam mit der Food and Agriculture Organization der Vereinten Nationen und der World Health Organization ein Seminar mit obenstehendem Thema. Es findet vom 24. bis 28. März 1969 in Wien statt. Für Auskunft und Anmeldung wende man sich an W. DOMINIAK, Abteilung für wissenschaftliche und technische Information, Internationale Atomenergiebehörde, Kärntner Ring 11, A-1010 Wien.

Deutsche Bunsengesellschaft. Die 68. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie findet vom 15. bis 18. Mai 1969 in Frankfurt am Main statt. Hauptthema: Photochemische Primärprozesse. Auskunft und Anmeldung bei der Deutschen Bunsen-Gesellschaft, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, D-6 Frankfurt am Main.

Internationales Symposium über NMR-Spektroskopie. Ein internationales Symposium über kernmagnetische Resonanzspektroskopie führt die Nuclear Magnetic Discussion Group der Chemical Society London vom 15. bis 19. Juli 1969 in Birming-

ham (England) durch. Näheres ist zu erfahren bei Dr. JOHN F. GIBSON, The Scientific Affairs Officer, The Chemical Society, Burlington House, London W1 (England).

5. Internationales Symposium über Fluorchemie. Die Akademie der Wissenschaften der UDSSR veranstaltet das 5. Internationale Symposium über Fluorchemie vom 21. bis 26. Juli 1969 in Moskau. Anfragen und Anmeldungen sind zu richten an das Scientific Secretary of the Organization Committee of the Fifth International Symposium on Fluorine Chemistry, 28 Vavilova St., Moskau B-312 (UDSSR).

Synthetische Methoden und Umlagerungen in der Alizyklischen Chemie. Unter obgenanntem Thema findet vom 22. bis 24. Juli 1969 in Oxford (England) ein Internationales Symposium der Chemical Society, London, statt. Auskunft und Anmeldungen bei Dr. JOHN F. GIBSON, The Scientific Affairs Officer, The Chemical Society, Burlington House, London W1 (England).

International Electronics Conference. In Toronto (Kanada) findet vom 6. bis 8. Oktober 1969 unter der Schirmherrschaft der Canadian Region of the Institute of Electrical and Electronics Engineers eine Internationale Elektronik-Konferenz statt. Kurzvorträge (20 Minuten) über Elektronik und verwandte Gebiete können bis zum 15. März 1969 angemeldet werden unter Beilage eines etwa 100 Worte umfassenden Referats bei Dr. RUDI DE BUDA, Technical Program Chairman, International Electronics Conference, 1819 Yonge Street, Toronto 7 (Canada).

10. Didacta. Die 10. Didacta, Europäische Lehrmittelmesse, wird vom 28. Mai bis 1. Juni 1970 in den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel durchgeführt. Mit der Ausstellung werden zahlreiche Sonderschauen und Kongresse verbunden sein. So ist z.B. ein internationales Symposium über programmierte Instruktion und Lehrmaschinen auf diese Zeit in Basel festgelegt worden.

High Temperatures—High Pressures ist der Titel einer neuen Zeitschrift, die ab 1969 bei Pion Ltd., London, erscheint und gemeinsam von Prof. Dr. E. FITZER, Karlsruhe, und Dr. J. LEES,

Harlow (England), herausgegeben wird. Das Blatt wendet sich an Chemiker, Ingenieure und Physiker und dient in erster Linie dem Ideenaustausch bei der experimentellen und theoretischen Erforschung der Materie unter extremen thermischen und mechanischen Bedingungen. Es soll sechsmal jährlich ein Heft herauskommen. Der Abonnementspreis beträgt \$ 36.00 zuzüglich Versandkosten.

Journal of Applied Crystallography. Seit einem halben Jahr erscheint diese neue, von der International Union of Crystallography herausgegebene Zeitschrift im Verlag Munksgaard, 47, Prags Boulevard, DK-2300 Copenhagen S (Dänemark). Als Hauptredaktor zeichnet Professor A. GUINIER, Paris. Die neue Zeitschrift soll eine Ergänzung zu den ebenfalls von der International Union of Crystallography herausgegebenen *Acta Crystallographica* sein und mit dieser zusammenarbeiten. Der Abonnementspreis beträgt \$ 32.40.

Internationale Tagung über Analytische Chemie. Die Zeitschrift *Industrie Chimique Belge—Belgische Chemische Industrie* wird eine Sondernummer mit den Vorträgen, die anlässlich der Internationalen Tagung über Analytische Chemie vom November 1967 gehalten wurden, herausgeben. Sie kostet B.fr. 500. Auskunft erteilt die Fédération des Industries Chimiques de Belgique, Square Marie-Louise 49, Bruxelles 4.

Deutsch-französisches Gemeinschaftsunternehmen gegründet. Die Chemischen Werke Hüls AG, Marl, und die zum VEBAG-Konzern gehörende Scholven-Chemie AG, Gelsenkirchen-Buer, haben zusammen mit der Compagnie Française de Raffinage und der Compagnie Française des Pétroles die Firma «Société Industrielle de Polyolefines» gegründet. Die neue Gesellschaft baut im Port Autonome von Le Havre eine Polyäthylenanlage, die in der ersten Stufe auf 30000 t Jahreskapazität ausgelegt ist und im weiteren Verlauf auf 60000 t Kapazität ausgebaut werden soll. Die Inbetriebnahme der Anlage wird im Laufe des Jahres 1970 erfolgen. Sie wird nach einem von der Scholven-Chemie und den Chemischen Werken Hüls gemeinsam entwickelten neuen Verfahren arbeiten.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Samstag, den 1. Februar 1969, in Basel

Generalversammlung

10.15 Uhr im Kollegiengebäude der Universität Basel, Petersplatz 1, Hörsaal 1

Wintertagung

im Kollegiengebäude der Universität Basel, Petersplatz 1

Thema: **Korrosion und Schutz gegen Korrosion**

11.00 Uhr Dr. R. GRAUER (Universität Bern), Methoden und Grundlagen der Korrosionsforschung

Mittagspause

14.15 Uhr Dr. Ing. A. L. SABOZ (Brown, Boveri & Cie AG, Baden), Praxis der Korrosionsaufklärung in der Industrie

15.15 Uhr Prof. Dr. F. AEBI (Eidgenössische Kriegstechnische Abteilung, Thun), Der korrosive Gefügezerfall in Theorie und Praxis

16.30 Uhr Prof. Dr. A. BUKOWIECKI (Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich), Beiträge zum Mechanismus der atmosphärischen Korrosion

Jahresessen

18.30 Uhr Apéritif im «Zunftthaus zum Schlüssel», Freie Straße 25, Basel

19.00 Uhr Nachtessen im «Zunftthaus zum Schlüssel»

Unsere Mitglieder erhalten eine persönliche Einladung. Weitere Interessenten wollen sich beim Sekretariat des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Falkenstrasse 12, 8008 Zürich, Telefon 051 329069, melden.

Bericht über die Tätigkeit des Schweizerischen Chemiker-Verbandes im Jahre 1968

Der Schwerpunkt der Tätigkeit des Schweizerischen Chemiker-Verbandes im Jahre 1968 lag auf der Veranstaltung der 4. ILMAC und der Durchführung des 2. Schweizerischen Treffens für Chemie. Die in jeder Beziehung gute Arbeit der Organe der Schweizer Mustermesse haben diesmal vieles erleichtert und trugen zum Erfolg der ganzen Veranstaltung wesentlich bei. Wir sind der Direktion der Schweizer Mustermesse und ihren Mitarbeitern für ihr Wirken und die erfreuliche Zusammenarbeit zu großem Dank verpflichtet.

Erstmals war die Verfahrenstechnik in den Rahmen der Fachmesse einbezogen worden. Dieser Schritt drängte sich auf, sind doch die Grenzen der apparativen Ausrüstung und der Methoden des Laboratoriums, des Pilot plant und der Fabrikationsanlage recht fließend. Aussteller- und Besucherzahl stiegen gegenüber der 3. ILMAC 1966 an, wenn auch unverkennbar war, daß der Zeitraum von nur zwei Jahren (bedingt durch die Vermeidung von Kollisionen mit andern Fachmessen) da und dort Ausfälle brachte und der dreijährige Turnus entschieden vorzuziehen ist. Das Organisationskomitee der ILMAC und unser Vorstand haben bereits beschlossen, die 5. ILMAC im September 1971 durchzuführen.

Auch das 2. Treffen für Chemie fand dankbare Besucher (Programm der Vortragsreihen siehe *Chimia* 22 [1968] 320), wenn auch naturgemäß das Interesse an den verschiedenen Vorträgen recht unterschiedlich war. Es sei nochmals daran erinnert, daß neben unserem Verband sechs weitere Gesellschaften und die Eidgenössische Kommission für Lufthygiene Vortragsreihen durchführten und daß die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie mit Dr. V. UMBRICHT auch diesmal den Einführungsvortrag übernahm. Außerdem gehörten vier weitere Gesellschaften dem Patronatskomitee an (*Chimia* 22 [1968] 346).

Wintertagung und Generalversammlung 1968

An der Wintertagung vom 27. Januar 1968 in Schwerzenbach wurden die Teilnehmer mit den Zielen und Möglichkeiten des modernen Forschungszentrums der INRESOR AG vertraut gemacht. Sowohl die 3 Vorträge (*Chimia* 22 [1968] 57) als auch der Besuch der Laboratorien waren sehr aufschlußreich.

An der am gleichen Ort stattgefundenen Generalversammlung wurde neben den üblichen Geschäften der Vorstand neu bestellt (siehe *Chimia* 22 [1968] 252). Seither ist entsprechend dem Beschluß der Generalversammlung neu in den Vorstand eingetreten: Dr. JEAN DRUEY, Direktor der CIBA Aktiengesellschaft, Basel. Der neugewählte P. SCHLÄPFER, dipl. Chem., hat den Vorstand verlassen.

Chimia

Die Herausgabe der Monatsschrift *Chimia* bildet eine wesentliche Aufgabe des Schweizerischen Chemiker-Verbandes. Die Überprüfung der Ziele dieser Zeitschrift ergibt immer wieder, daß ihr besonderer Charakter in der chemischen Literatur eine Aufgabe zu erfüllen vermag. Es wird oft übersehen, daß wir die Zeitschrift nicht als Selbstzweck herausgeben, sondern um der chemischen Forschung und Industrie zu dienen. Es seien hier nur zwei Institutionen herausgegriffen, die einzig von der *Chimia* betreut werden: Kurze Mitteilungen, die ermöglichen, Teilergebnisse einer Forschung zur Diskussion zu stellen, bevor endgültige Schlüsse gezogen werden, oder das Verzeichnis der Dissertationen aus dem Gebiete der Chemie, die in der Schweiz angenommen worden sind.

Auf Anraten der zuständigen Fachleute haben wir uns entschlossen, im März 1968 ein 160 Seiten umfassendes Supplementum mit dem Thema «Synthese und Reaktionsmechanismen in der Farbstoffchemie» herauszugeben. Es enthält im ersten Teil alle am 3. Internationalen Symposium in Interla-

ken (16. bis 19. Mai 1967), das vom Schweizerischen Chemiker-Verband durchgeführt wurde, gehaltenen Hauptvorträge. Neben 4 weiteren ungekürzten Originalmitteilungen folgen sodann noch die Autoreferate aller übrigen Kurzvorträge (14 Texte *in extenso*, 20 Autoreferate). Leider zeigten sich viel zu wenig Liebhaber für das Heft (jetziger Preis Fr. 35.-, Verlag Sauerländer, CH-5001 Aarau).

Wir fügen hier noch einige statistische Angaben über den Jahrgang 1968 an: Gesamtumfang 512 Seiten (1967: 604), Artikel total 82 (94), Übersichtsartikel 34 (57), Kurze Mitteilungen 48 (37), deutsche Beiträge 65 (65), französische Beiträge 3 (12), englische Beiträge 14 (17), im Ausland wohnende Autoren 37 (37), Autoreferate von Einzelvorträgen 22 (32), Buchbesprechungen 159 (150). Tagungsberichte mit Autoreferaten: 2 der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, 1 der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie.

Arbeitsmarktlage und Nachwuchsfragen

Darüber gibt folgende Zusammenstellung unseres Sekretariats Auskunft: Alle im Berichtsjahr gemachten Beobachtungen lassen erkennen, daß die Arbeitsmarktlage für stellensuchende Chemiker unverändert günstig geblieben ist und voraussichtlich noch längere Zeit so bleiben wird.

Die Nachfrage nach Chemikern, namentlich in der Industrie, übersteigt das verfügbare Angebot an Schweizer Chemikern immer noch derart erheblich, daß der dringendste Fehlbedarf nach wie vor aus dem Ausland gedeckt werden muß. Für das Jahr 1968 liegen zwar noch keine genauen Zahlen über die Einwanderung ausländischer Chemiker vor; doch sind die Zahlen für das Jahr 1967 bekanntgeworden, welche eine Einwanderung von 266 Hochschulchemikern und 72 Nichtakademikern mit behördlicher Bewilligung zum Stellenantritt in der Schweiz ergeben haben.

Dabei sind die Schwierigkeiten, ausländische Arbeitskräfte behördlich neu bewilligt zu erhalten, für die Arbeitgeber in der Industrie mit dem Bundesratsbeschluß über die Begrenzung und Herabsetzung der Zahl der kontrollpflichtigen ausländischen Arbeitskräfte (vom 28. Februar 1968) keineswegs kleiner geworden. Immerhin sieht dieser Beschluß Ausnahmewilligungen vor, wenn nachgewiesen wird, daß ein ausgesprochener Notstand vorliegt oder daß die nachgesuchten Arbeitskräfte für die wissenschaftliche Forschung oder die industrielle Entwicklung eines Erzeugnisses oder Verfahrens notwendig sind.

Mit der Einwanderung ausländischer Akademiker hat sich im Berichtsjahr auch der Schweizerische Wissenschaftsrat beschäftigt. Aus seiner Ende Juli 1968 in der Tagespresse erschienenen Verlautbarung geht hervor, daß die Einwanderung der Hochschulchemiker sich nur als Teilproblem dieser Erscheinung darstellt. Dem Wissenschaftsrat scheint vor allem die beträchtlich wachsende Zahl zuwandernder Ingenieure und Techniker «bedenklich». In einer weiteren, anfangs Dezember 1968 publizierten Erklärung zum wachsenden Bedarf an Chemikern in der Schweiz ist als Schlußfolgerung von zwei Mitgliedern des Schweizerischen Wissenschaftsrates, Prof. Dr. MAX IMBODEN und Dr. KREBSER, auf die Notwendigkeit der Erhöhung der Zahl der Chemiestudenten in der Schweiz hingewiesen worden.

Es darf in diesem Zusammenhang daran erinnert werden, daß der Schweizerische Chemiker-Verband diesen Problemen schon seit längerer Zeit seine besondere Aufmerksamkeit gewidmet und zur Förderung des einheimischen Nachwuchses im Jahre 1960 erstmals seine Informationsbroschüre *Der Hochschulchemiker* zur kostenlosen Abgabe an Mittelschule und Berufsberater herausgegeben hat und der großen Nachfrage wegen im Jahre 1965 bereits eine 2. Auflage erstellen lassen mußte.

Wenn trotz dieser und anderer sicher nicht ohne Wirkung gebliebenen Bemühungen, den Chemikernachwuchs in der Schweiz zu fördern und zu vermehren, dieses Nachwuch-

problem auch im Lichte der bekannten Zahl der Chemiestudierenden in der Schweiz noch keineswegs als gelöst erscheint und von maßgebenden Persönlichkeiten aus Wissenschaft und Industrie als dringlich bezeichnet wird, könnte sich für die Zukunft vielleicht die Frage nach einer engeren Koordinierung der Bemühungen zur Lösung dieses Problems in unserem Lande stellen.

Unsere verstorbenen Mitglieder

Wir gedenken unserer durch den Tod verlorenen Mitglieder in Ehren:

FRITZ KLAY, Chemiker, Herrliberg

Dr. F. MÜLLER, Zürich

Dr. ILIA PENTMANN, Zürich

Dr. K. SCHLEICH, Lindau

Prof. Dr. GERTRUD WOKER, Marin

Mit Fräulein Professor WOKER verlieren wir wohl das älteste Mitglied unseres Verbandes. Ihre Tätigkeit an der Universität bleibt der älteren «Berner Garde» unvergeßlich.

Schluß

Es sei hier auch einmal auf zukünftige Aufgaben hingewiesen, die sich der Schweizerischen Chemiker-Verband stellt. Vom 7. bis 10. Oktober 1969 wird er unter der wissenschaftlichen Leitung von Dozenten der ÉPFL und unter dem Patronat des «Groupement pour l'avancement des méthodes spectrographiques» (GAMS) in Lausanne die 5. Internationale Tagung über Trennmethode mit dem Thema «Säulenchromatographie» durchführen. – Sodann laufen die Vorbereitungen für das 50. Jubiläum des Verbandes an. Der Anlaß soll im Frühsommer 1970, verbunden mit einem Symposium über Bio-Polymere, begangen werden.

Im arbeitsreichen Jahr 1968 haben viele unserer Mitglieder und besonders unseres Vorstandes ein vollgerütteltes Maß an Arbeit hinter sich gebracht. Ihnen gebührt unser besonderer Dank. Wir möchten aber auch allen denjenigen danken, die unsere durchaus uneigennützigen Bestrebungen unterstützen und die in loyaler Weise zum Schweizerischen Chemiker-Verband stehen.

Lüthi

Wirtschaft

Schweizerische chemische Industrie

Export/Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Oktober 1968, verglichen mit Oktober des Vorjahres, folgende Ausfuhr zu verzeichnen (Beträge in 1000 Franken)

Warenbezeichnung	Kapitel	Export				Import			
		Oktober 1968	Total Jan. bis Okt. 1968	Oktober 1967	Total Jan. bis Okt. 1967	Oktober 1968	Total Jan. bis Okt. 1968	Oktober 1967	Total Jan. bis Okt. 1967
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	5 002	47 652	4 391	39 639	21 504	180 239	16 010	154 672
Organische chemische Erzeugnisse	29	98 474	975 861	86 368	852 567	59 844	560 533	50 000	528 627
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	67 779	638 762	56 404	544 143	14 641	126 406	12 849	102 653
Chemische Düngemittel	31a	252	2 207	79	2 155	3 110	45 335	2 779	40 326
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitten; Tinten	32	71 977	639 190	67 108	555 434	14 658	131 568	12 824	120 251
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	13 245	133 679	11 151	119 879	7 383	70 800	7 307	63 979
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	8 500	69 654	5 793	55 425	6 093	50 851	4 356	42 813
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	913	6 927	677	6 636	2 299	18 445	1 833	16 046
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetall-Legierungen, leicht entzündliche Stoffe	36b	377	3 276	231	3 885	492	4 807	357	4 474
Chemische Erzeugnisse für photographische Zwecke	37c	45	544	51	447	912	7 699	489	5 753
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	18 077	213 323	13 468	181 863	13 040	104 803	10 745	92 333
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39d	19 493	169 513	15 226	149 128	37 708	323 592	31 176	292 072
Diverse Chemikalien und Rohstoffe gemäß Erläuterung	div.e	4 792	42 747	4 597	40 470	20 086	169 996	18 280	173 432
Total		308 926	2 943 335	265 544	2 551 671	201 770	1 795 074	169 005	1 637 431
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):		+ 16,3	+ 15,3	+ 8,7	+ 7,9	+ 19,4	+ 9,6	+ 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 1502.10, 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 Oktober 1968, kumulativ für Januar bis Oktober 1968, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres (Beträge in 1000 Franken)

Warengruppen	Oktober 1968	Anteil in % der Gesamt-ausfuhr	Total Jan. bis Okt. 1968	Oktober 1967	Anteil in % der Gesamt-ausfuhr	Total Jan. bis Okt. 1967
Maschinen und Apparate	373 210	21,8	3 057 072	312 928	21,9	2 715 758
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	115 544	6,8	897 699	79 673	5,6	712 304
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	66 524	3,9	574 622	55 672	3,9	517 218
Diverse Fahrzeuge	8 715	0,5	96 866	12 126	0,9	79 881
Diverse Metalle	96 022	5,6	847 880	85 772	6,0	732 241
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	87 027	5,1	604 734	53 257	3,7	433 171
Uhren	250 097	14,6	1 826 179	216 283	15,1	1 731 833
Chemische Erzeugnisse	308 926	18,1	2 943 335	265 544	18,6	2 551 671
Textilien (ohne Position 5910.01)	152 911	8,9	1 239 629	131 371	9,2	1 139 165
Übrige Warengruppen	251 539	14,7	1 990 465	215 525	15,1	1 653 737
Total	1 710 515	100,0	14 078 481	1 428 151	100,0	12 266 979
Zuwachsrates gegenüber dem Vorjahr (in %):	+ 19,8		+ 14,8	+ 7,3		+ 6,0

Einfuhr

Warengruppen	Oktober 1968	Anteil in % der Gesamt-einfuhr	Total Jan. bis Okt. 1968	Oktober 1967	Anteil in % der Gesamt-einfuhr	Total Jan. bis Okt. 1967
Maschinen und Apparate	183 028	9,7	1 604 345	148 295	9,7	1 489 411
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	100 603	5,3	821 135	85 662	5,6	721 596
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	37 407	2,0	329 216	31 188	2,0	313 841
Diverse Fahrzeuge	220 670	11,7	1 698 662	112 058	7,3	1 228 899
Diverse Metalle	210 431	11,2	1 663 800	181 801	11,9	1 613 366
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	79 435	4,2	610 024	50 431	3,3	543 872
Uhren	10 046	0,5	87 796	8 832	0,6	82 975
Chemische Erzeugnisse	201 770	10,7	1 795 074	169 005	11,1	1 637 431
Textilien (ohne Position 5910.01)	175 156	9,3	1 464 116	143 920	9,4	1 436 361
Übrige Warengruppen	668 912	35,4	5 961 006	598 247	39,1	5 683 127
Total	1 887 458	100,0	16 035 174	1 529 439	100,0	14 750 879
Zuwachsrates gegenüber dem Vorjahr (in %):	+ 23,4		+ 8,7	+ 3,7		+ 5,2

Finnland. Gemäß einer am 1. November 1968 in Kraft getretenen Verordnung wurde die Zahlungsfrist bei Selbstverzollungen von bisher 7 auf 30 Tage verlängert. Damit erwartet man eine Ausweitung des Anmeldeverfahrens. Bei Verzollungen im Normalverfahren muß die Zollrechnung nach wie vor innert 7 Tagen bezahlt werden.

Kongo (Kinshasa). Gemäß Verordnung Nr. 68/007 wurde der bisherige kongolesische Einfuhrzolltarif vom 16. Januar 1959 durch eine Neufassung ersetzt. Er enthält den *Droit du douane* und den *Droit fiscal*.

Ceylon. In der *Ceylon Government Gazette* vom 19. Oktober 1968 wurde die auf den neuesten Stand gebrachte Liste der Waren, die auf Open General Licence eingeführt werden können, veröffentlicht.

Elfenbeinküste. Die Regierung hat am 14. September 1968 die anfangs Juni 1968 eingeführte Devisenkontrolle wieder aufgehoben.

Kolumbien. Durch eine Resolution vom 25. Oktober 1968 hat die kolumbianische Währungsbehörde die Voraussetzungen u. a. für die Einfuhr folgender Waren beträchtlich herabgesetzt: Lanolin, Vaselin, Ester der Stearinsäure, gewisse Alkohole, Verbindungen mit Stickstoff-Funktionen, heterozyklische Verbindungen und organische grenzflächenaktive Stoffe.

Bolivien. Ein vom Abgeordnetenhaus Ende September verabschiedeter und inzwischen dem Senat vorgelegter Gesetzesentwurf sieht vor, daß ausländische Pharmabetriebe, die beim Gesundheitsministerium registrierte Medikamente herstellen,

eigene Konfektionierungsbetriebe errichten sollen. Der Entwurf sieht hierfür eine Frist von fünf Jahren nach Inkrafttreten des Gesetzes vor. Bei neu einzuführenden pharmazeutischen Erzeugnissen soll die Regierung eine Frist zur Konfektionierung festsetzen. Bei Nichtbeachtung dieser Anordnungen sollen die Registrierungen *de facto* erlöschen.

Mauritius. Nach den Einfuhrbestimmungen der kürzlich selbständig gewordenen britischen Kolonie Mauritius können Einfuhren entweder unter Open General Licence oder unter Specific Licence eingeführt werden. Die Lizenzerteilung schließt die Devisengenehmigung ein.

Tunesien. Im Hinblick auf den geringen Devisenbestand des Landes wird inskünftig große Zurückhaltung bei der Erteilung von Einfuhrlicenzen geübt. Zahlungen ins Ausland erfolgen erst dann, wenn eine gültige Einfuhrlizenz vorliegt, mit der das Recht auf den Devisentransfer verbunden ist. Um Schwierigkeiten beim Devisentransfer zu vermeiden, soll eine Ware gegen Akkreditiv geliefert werden.

Mexiko. Gemäß *Diario Oficial* vom 5. November 1968 sind u. a. nunmehr auch Bariumsulfat und Äther der Einfuhrlicenzpflicht für ein Jahr unterworfen worden.

Sierra Leone. Im Rahmen der Allgemeinen Einfuhrgenehmigung Nr. 1 unterliegen folgende Waren der Einfuhrlicenzpflicht: Penicillin, Streptomycin, andere Antibiotika, Sera, Impfstoffe und andere pharmazeutische Produkte, Pulver und andere Explosivstoffe.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Bücherbesprechungen

Concepts in Catalysis. Von E. K. RIDEAL. VIII + 194 Seiten. Academic Press, London/New York 1968. Gebunden 50 s. – E. K. RIDEAL und H. S. TAYLOR schrieben vor fünfzig Jahren das Werk *Catalysis in Theory and Practice*. Im vorliegenden Buch werden die Richtungen aufgezeigt, in denen sich seither sowohl die wissenschaftliche Forschung wie auch die technische Anwendung in der Industrie auf dem Gebiete der Katalyse entwickelt haben. Der Verfasser hat aus diesem enorm vielfältigen Gebiet einige Aspekte herausgegriffen, die ihm wesentlich erschienen. Die diskutierten Reaktionen stammen aus verschiedenen Gebieten (Isotopenaustausch, Elektrodenprozesse, Polymerisationen, Oxydationen, Hydrierungen, homogene Katalyse durch organometallische Katalysatoren u. a. m.). Das Buch ist etwas mühsam zu lesen, da es praktisch keine Literaturzitate enthält.

G. Geier

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. – Üblicherweise müssen Substanzen, die analysiert werden sollen, zunächst mittels eines adäquaten Trennverfahrens isoliert werden. In vielen Fällen sind jedoch Trennungen kaum möglich oder zumindest langwierig. Es ist dann vorteilhaft, Analysen an Mischungen auszuführen. In den letzten Jahren sind verschiedene kinetische Methoden entwickelt worden, die für den analytischen Chemiker hierfür von großem Nutzen sein können. Die kinetischen Verfahren, denen das unterschiedliche dynamische Verhalten der Komponenten einer Lösung zugrunde liegt, haben oft Vorteile gegenüber den herkömmlichen thermodynamischen Verfahren. Sie zeichnen sich insbesondere durch ihre Selektivität aus. In zahlreichen Fällen ist die eindeutige Analyse überhaupt erst mittels kinetischer Methoden möglich geworden. So konnte beispielsweise mittels der chemischen Relaxationsmethoden gezeigt werden, daß die Metallsulfatkomplexe in Lösung als Gemische von Outer-sphere- und Inner-sphere-Komplexen vorliegen. Noch kaum absehbar sind die vielversprechenden Anwendungen katalysierter Reaktionen auf dem Gebiete der Spurenanalyse. – Das vorliegende Buch gibt einen guten Überblick über die kinetischen Methoden und deren Anwendungsmöglichkeiten in der (anorganischen und organischen) analytischen Chemie. Besondere Berücksichtigung fand die Analyse von organischen Gemischen, deren Komponenten eng verwandt sind (Isomere, Homologe). Dieses Buch dürfte für alle Analytiker von Interesse sein, und zweifellos gibt es dem Kinetiker mancherlei Anregungen. Der Preis des Buches scheint dem Rezensenten reichlich hoch zu sein.

G. Geier

Organic Reaction 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. – Diese Buchserie setzt sich zum Ziel, einen jährlichen Überblick über die auf dem Gebiete der theoretischen organischen Chemie erschienenen Arbeiten zu vermitteln. Mit theoretischer Chemie sind dabei bevorzugt Reaktionsmechanismen verstanden. Der vorliegende Band ist der dritte in dieser Reihe. Die Einteilung des Stoffes ist gleich gehalten wie in den vorangegangenen Bänden und damit die bei früheren Besprechungen hervorgehobene Übersichtlichkeit gewahrt. Die Aufgabe, welche die Autoren sich stellen, bedingt, daß eine Fülle von Stoff (einige tausend Arbeiten) referiert werden muß, der sich zum Teil aus zahlreichen Einzelbeobachtungen zusammensetzt. Das Lesen wird dadurch nicht zu einer leichten Aufgabe. Als Nachschlagewerk würde der Wert des Buches gesteigert, wenn das Schlagwortverzeichnis erweitert werden könnte. Der Preis des Bandes 1967 ist gegenüber dem ersten Band (1965) um 50% gestiegen; trotzdem sind die Kosten bei der vorzüglichen Ausstattung als normal zu bezeichnen.

O. Schindler

Weitere eingegangene Bücher
Besprechung vorbehalten

The Computer and Chemistry. An Introduction to Programming and Numerical Methods. Von T. R. DICKSON. XII + 216 Seiten. Verlag Freeman, San Francisco/London 1968. Gebunden 48 s.
Construction and Use of Atomic and Molecular Models. Von H. BAS-SOW. X + 213 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1968. Gebunden 35 s.
Lasers, Vol. 2. Herausgegeben von A. K. LEVINE. XII + 440 Seiten. Verlag Dekker, New York 1968. Gebunden \$ 19.75.

Das HMO-Modell und seine Anwendung. Band I: Grundlagen und Handhabung. Von E. HILBRONNER und H. BOCK. XII + 404 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1968. Broschiert DM 39,80 (Vorzugspreis bei Abnahme des dreibändigen Gesamtwerkes DM 36,50).
The Tetracyclic Diterpenes. Von J. R. HANSON. International Series of Monographs in Organic Chemistry, Vol. 9. VIII + 133 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1968. Gebunden 60 s.
Bleaching Earths. Von M. K. HASNIDIN SIDIQUI. X + 86 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1968. Gebunden 42 s.
Fuel Cells and Fuel Batteries. A Guide to their Research and Development. Von H. A. LIEBHAFSKY und E. J. CAIRNS. X + 692 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1968. Gebunden 258 s.
Chemilumineszenz organischer Verbindungen. Ergebnisse und Probleme. Von K.-D. GUNDERMANN. Organische Chemie in Einzeldarstellungen, Band 11. VII + 174 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968. Gebunden DM 48,-.
New Pathways in Inorganic Chemistry. Herausgegeben von E. A. V. EBSWORTH, A. G. MADDOCK und A. G. SHARPE. XXX + 390 Seiten. Cambridge University Press, London 1968. Gebunden 80 s.
Handbuch der Lebensmittelchemie. Herausgegeben von L. ACKER, K.-G. BERGNER, W. DIEMAIR, W. HEIMANN, F. KIERMEIER, J. SCHORMÜLLER und S. W. SOUCI. Band VII: *Alkoholische Genußmittel*. XX + 742 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968. Gebunden DM 220,- (Subskriptionspreis DM 176,-).
Handbuch der Lebensmittelchemie. Herausgegeben von L. ACKER, K.-G. BERGNER, W. DIEMAIR, W. HEIMANN, F. KIERMEIER, J. SCHORMÜLLER und S. W. SOUCI, Band III, Teil 1 und 2: *Tierische Lebensmittel*. Seiten XXXII + 1-877 und XVI + 879-1641. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968. Gebunden DM 490,- (Subskriptionspreis DM 392,-).
Fortschritte der Arzneimittelforschung, Vol. 12. Von E. JUCKER. 479 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1968. Gebunden Fr. 118,-.
Crystal Structures, Vol. 4. Von R. W. G. WYCKOFF. 2nd Edition. VIII + 566 Seiten. Verlag Interscience-Wiley, New York/London 1968. Gebunden 235 s.
A Brief Introduction to Biochemistry. Von R. J. LIGHT. XIV + 166 Seiten. Verlag Benjamin, New York/Amsterdam 1968. Broschiert \$ 8.50.
The Electrochemistry of Oxygen. Von J. P. HOARE. XIV + 423 Seiten. Verlag Interscience-Wiley, New York/London 1968. Gebunden 182 s.
Progress in Physical Organic Chemistry, Vol. 6. Von A. STREITWIESER jr. und R. W. TAFT. VIII + 466 Seiten. Verlag Interscience-Wiley, New York/London 1968. Gebunden 160 s.
Gas Chromatography. Von O. E. SCHUPP III. Technique of Organic Chemistry, Vol. XIII. XXII + 437 Seiten. Verlag Interscience-Wiley, New York/London 1968. Gebunden 155 s.
Late Somatic Effects of Ionizing Radiation. Von C. D. VAN CLEAVE. VIII + 310 Seiten. Herausgegeben von der U.S. Atomic Energy Commission. Zu beziehen als TID-24310 von Clearinghouse for Federal Scientific and Technical Information, National Bureau of Standards, U.S. Department of Commerce, Springfield (Virginia) 22151, zum Preise von \$ 3.00.
Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 10. Herausgegeben von F. A. COTTON. 517 Seiten. Interscience-Wiley, New York/London 1968. Gebunden 164 s.
Carbon and Graphite Handbook. Von C. L. MANTELL. X + 538 Seiten. Verlag Interscience-Wiley, New York/London 1968. Gebunden 173 s.
Principles of Modern Heterocyclic Chemistry. Von L. A. PAQUETTE. XIV + 401 Seiten. Verlag Benjamin, New York/Amsterdam 1968. Gebunden \$ 11.95.
Multicomponent Electrolyte Solutions. Von H. S. HARNED und R. A. ROBINSON. The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics. XIV + 110 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1968. Gebunden 65 s.
Die Kunststoff-Industrie der Schweiz, Band II: *Produkten- und Lieferantenverzeichnis*. 7. Auflage. 424 Seiten. Verlag für Wirtschafts-literatur, Zürich 1969. Kunststoffeinfand Fr. 37,-.
Techniques of Metals Research, Vol. 1, Part 3: *Techniques of Materials. Preparation and Handling*. Herausgegeben von R. F. BUNSHAH. XIV + Seiten 1191-1778. Verlag Interscience-Wiley, New York/London 1968. Gebunden 235 s.

Moderne Methoden der Stofftrennung 2

Fachtagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 2. Schweizerischen Treffen für Chemie, 12. und 13. September 1968, in Basel

Methoden der multiplikativen Verteilung*

Von P. V. TAVEL

Theodor-Kocher-Institut der Universität Bern

Summary

A survey is given on fractionation by countercurrent distribution. The possibilities of application of the method for separation of macromolecular substances are discussed and it is shown that fractionation of serum proteins and synthetic polymers is possible in nearly critical phase pairs.

Die Extraktion mit beschränkt mischbaren Flüssigkeiten wird seit mehr als dreitausend Jahren zur Gewinnung reinerer Stoffe verwendet¹. Das Ausschütteln im Scheidetrichter, das sogenannte «Ausäthern», ist wohl bekannt. Zwei Verbindungen lassen sich auf diese Weise leicht trennen, wenn sich ihre Verteilungskoeffizienten um etwa eine Zehnerpotenz unterscheiden. Der Verteilungskoeffizient k ist das Verhältnis der Konzentration in der spezifisch leichteren zu derjenigen in der schwereren Phase. Nach NERNST sind die Verteilungskoeffizienten in verdünnten Lösungen von der Konzentration unabhängig und zeigen gerade Verteilungsisothermen, solange die Verbindung in beiden Phasen gleiche Molekularzustände annimmt. Wenn das nicht der Fall ist und bei höheren Konzentrationen sind die Verteilungsisothermen gekrümmt.

Unterscheiden sich die Verteilungskoeffizienten zweier zu trennenden Verbindungen weniger als etwa eine Zehnerpotenz, so kann ihre Trennung erreicht werden, indem die Verteilung des Gemisches im Phasenpaar oftmals so wiederholt wird, daß sich der geringe Anreicherungsseffekt einer einmaligen Verteilung vervielfacht. Hierzu wird das Gemisch zwischen gegenläufig aneinander vorbeigeführten Phasenlösungen ausgetauscht. Man nennt daher diese Verfahren multiplikative Verteilungen oder Gegenstromverteilung (Countercurrent distribution). Bevor freilich diese umständliche Methode verwendet wird, empfiehlt es sich, zu prüfen, ob die Komponenten nicht in einem andern Phasenpaar besser getrennt werden können.

Die Wahl des zweiphasigen Systems

Damit sich ein Phasenpaar für multiplikative Verteilung eignet, muß es folgende Forderungen erfüllen:

1. Der Trennfaktor, das Verhältnis der Verteilungskoeffizienten $\beta = \frac{k_A}{k_B}$, soll möglichst groß sein; in der Regel nicht kleiner als 1,5.
2. Der mittlere Verteilungskoeffizient des Komponentengemischs soll zwischen etwa 0,2 und 5 liegen.
3. Die Komponenten sollen in den Phasen analytisch leicht zu erfassen sein, z.B. mittels Extinktions- oder Rückstandbestimmungen.
4. Die getrennten Komponenten müssen sich leicht und unverändert isolieren lassen.
5. Die Phasen sollen sich schnell entmischen. Dies setzt geringe Viskosität, hohen Dichteunterschied und ausreichende Oberflächenspannung der Phasen voraus.

Für die Wahl geeigneter Lösungsmittel ist man weitgehend auf experimentelle Erfahrungen angewiesen. Immerhin bestehen einige Faustregeln, die bei der Zusammenstellung zweiphasiger Systeme nützlich sind. Ob sich zwei Lösungsmittel nicht, beschränkt oder unbeschränkt mischen, hängt von den Nebenvalenz-Wechselwirkungen innerhalb und zwischen den Lösungsmitteln ab. Die Erfahrung hat gezeigt, daß im wesentlichen die Wasserstoffbrücken mehr als andere Nebenvalenzeffekte das Lösungsverhalten bestimmen². Reine Lösungsmittel oder Mischungen, die durch H-Bindungen vernetzt oder assoziiert sind, mischen sich schlecht oder nicht mit solchen, die sich an H-Brücken nicht beteiligen können. Zur H-Bindung sind ein Protonen-Donator, ein locker gebundenes H-Atom, und ein Protonen-Akzeptor, ein elektronegatives Atom mit einem freien Elektronenpaar, nötig. Sie können in ein und demselben oder in verschiedenen Molekeln sein. HECKER hat auf Grund dieser Beurteilung die sogenannte «mixotrope Reihe» aufgestellt, in welcher die Lö-

* Vortrag gehalten am 2. Schweizerischen Treffen für Chemie anlässlich der 4. Internationalen Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik in Basel, am 13. September 1968.

¹ A. BITTEL, *Chem.-Ing.-Techn.* 31 (1959) 365.

² F. A. V. METZSCH, *Z. angew. Chem.* 68 (1956) 323. E. HECKER, *Chimia* 8 (1954) 229.

lungsmittel nach ihrer Fähigkeit geordnet sind, als Protonen-Donator oder -Akzeptor zu wirken. Lösungsmittel benachbarter Klassen sind unbeschränkt, andere beschränkt oder nicht mischbar.

Die Regel ist nur bedingt gültig, da neben der funktionellen Gruppen die C-Zahl der Alkylreste und die Ringssysteme berücksichtigt werden müssen: z.B. ist Äthanol mit Wasser unbeschränkt mischbar, n-Butanol aber nicht. Eine feinere Abstufung ist auch nach der Bindungsenergie der H-Brücken vorzunehmen.

Dieselben Regeln lassen sich auch zur Abschätzung der Verteilungskoeffizienten einer Verbindung in einem gegebenen Phasenpaar anwenden. Je stärker die Nebenvalenzbindung eines gelösten Stoffes zu einer Phase ist, um so mehr verschiebt sich das Verteilungsgleichgewicht zu ihren Gunsten.

Nach COLLANDER³ nimmt im Phasenpaar Äther-Wasser und Butanol-Wasser $\log k$ innerhalb homologer Reihen in erster Näherung proportional zur C-Zahl zu. Die funktionelle Gruppe bestimmt die Lage der Geraden im Diagramm (Abb. 1).

Die Verteilung eines Stoffes in einer Phase kann dadurch gefördert werden, daß man ihm eine Verbindung

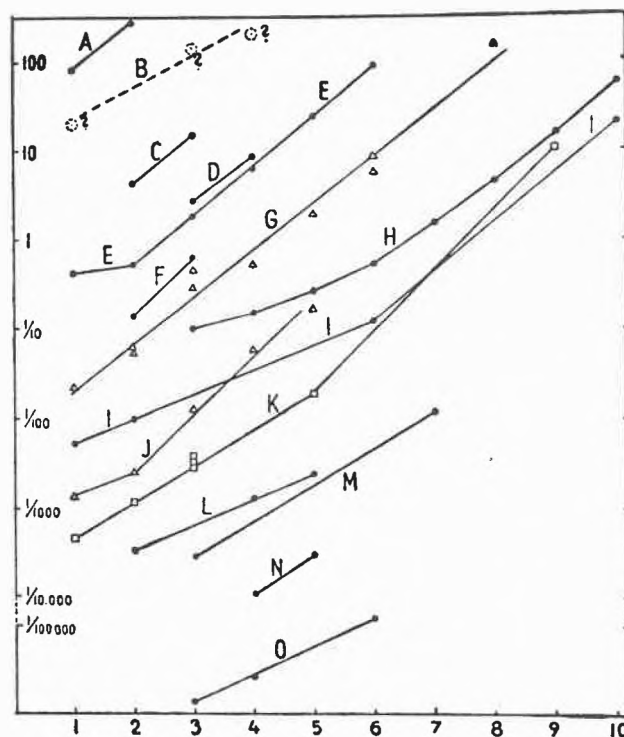


Abb. 1. Abhängigkeit des Logarithmus der Verteilungskoeffizienten (Ordinate) von der C-Zahl (Abszisse) im Phasenpaar Äther/Wasser nach³

A Alkyljodide, B Methankohlenwasserstoffe, C α -Bromfettsäuren, D Alkylacetate, E Fettsäuren, F Alkylcarbamate, G Alkylamine, H Dicarbonsäuren, I Glykole, J Fettsäureamide, K (Alkyl)-Harnstoffe, L Diamine, M (Alkyl)-Malonamide, N 4wertige Alkohole, O α -Aminosäuren

³ R. COLLANDER, *Acta Chem. Scand.* 3 (1949) 717, 4 (1950) 1085, 5 (1951) 774.

mit großer Affinität zur Phase zufügt, welche sich mit der zu verteilenden Komponente assoziiert. Mit solchen Lösungsvermittlern oder «Carriers» läßt sich die Selektivität der Phasenpaare verbessern. z.B. kann die Verteilung von Säuren in organischen Phasen mit quaternären Ammoniumbasen mit großen Alkylresten begünstigt werden.

Abweichungen vom Nernstschen Verteilungssatz sind dann zu beobachten, wenn in der einen oder andern Phase Assoziationen oder Dissoziationen auftreten.

In der Literatur sind umfangreiche Tabellen zu finden⁴, die für viele Stoffklassen zweiphasige Systeme enthalten, die zu ihrer Untersuchung verwendet worden sind. Für neue Trennprobleme müssen Phasenpaare empirisch ermittelt werden. Drei- und Mehr-Komponenten-Systeme dürften noch viele neue Möglichkeiten bieten.

Multiplikative Verteilschemas

Multiplikative Verteilungen lassen sich nach verschiedenen Verfahren durchführen, je nach Trennproblem ist das eine oder andere vorzuziehen. Sie unterscheiden sich im wesentlichen durch drei Merkmale:

1. Das Stoffgemisch kann einmalig oder kontinuierlich zugegeben werden.
2. Die Phasenpaare werden jeweils in infinitesimalen oder endlichen Volumen zum Austausch gebracht. Es können auch infinitesimale Phasenvolumen mit endlichen ins Gleichgewicht gesetzt werden⁵.
3. Die Bewegung der Phasen erfolgt kontinuierlich oder schubweise.

Für den Trenneffekt, die Anreicherung, die Ausbeute und den Aufwand sind die beiden ersten Merkmale entscheidend. Zu jedem Verfahren gibt es zudem eine Reihe von Varianten⁶. Hier seien nur zwei einander gegenübergestellt: die multiplikative Verteilung nach CRAIG und die Arbeitsweise mit kontinuierlichem Phasentransport, erstmals von JANTZEN⁷ angewendet.

Das bekannteste multiplikative Verteilschema ist der Craigsche Grundprozeß. Das Verteilprinzip ist in Abb. 2 dargestellt. In einer Batterie von Verteilgefäßen befinden sich gleiche Volumen Unterphase. In das 1. Glas gibt man Oberphase und einmalig das zu trennende Gemisch hinzu. Nach dem Mischen zur Gleichgewichtseinstellung und nachdem sich die Phasen wieder getrennt haben, wird die Oberphase in das nächste Glas überführt und dem 1. Gefäß eine neue Portion reiner Oberphase zugefügt. Damit ist der 1. Verteilungsschritt vollzogen.

⁴ F. A. V. METZSCH, *Z. angew. Chem.* 65 (1953) 586, 68 (1956) 323. O. JÜBERMANN, in HOUBEN-WEYL, *Methoden der organischen Chemie*, Band I/1.

⁵ W. FISCHER, *Chem.-Ing.-Techn.* 36 (1964) 85.

⁶ L. C. CRAIG, in WEISSBERGER, *Technique of Organic Chemistry*, Vol. III/1, 2nd edition. O. JÜBERMANN, in HOUBEN-WEYL, *Methoden der organischen Chemie*, Band I/1, 4. Auflage, S. 227. E. HECKER, *Verteilungsverfahren im Laboratorium*, Verlag Chemie, 1955.

⁷ E. JANTZEN, *Dechema-Monographie* 5 (1932) 48, 92.

Mit jedem weiteren Schritt wird das Verteilungsgleichgewicht in jedem Glas hergestellt, die Oberphasenreihe um ein Element nach rechts verschoben und um ein Glied vermehrt. Der Grundprozeß ist beendet, wenn die Oberphasen bis zum letzten Gefäß vorgerückt sind.

Bei diesem Prozeß werden die Gemischkomponenten mit den Oberphasen nach rechts getragen und immer wieder mit Unterphase ausgetauscht. Komponenten mit hohen Verteilungskoeffizienten, die sich vorwiegend in die Oberphase verteilen, gelangen im Grundprozeß in höhere Gefäßnummern als solche mit niederen Koeffizienten, die in den Anfangselementen verbleiben.

Im Grundprozeß können auch die Unterphasen bewegt und die Oberphasen stationär gehalten werden. Er läßt sich auch fortsetzen, indem die Ober- oder Unterphasen am Ende der Batterie als Fraktionen beiseite gestellt werden, anstatt sie in ein neues Verteilungselement zu geben. In den Fraktionsreihen sind die Komponenten analog wie nach dem Grundprozeß verteilt.

Interessant sind Verfahren, in welchen mit jedem Verteilungsschritt die beiden Phasen gleichzeitig oder abwechselnd in entgegengesetzter Richtung verschoben werden und das Gemisch einmalig oder wiederholt in der Mitte zugeführt wird. Im letzteren Fall bildet sich allmählich ein stationärer Zustand (steady state) aus, in welchem eine konstante Konzentration in der Batterie und den ausfließenden Lösungen vorliegt⁸.

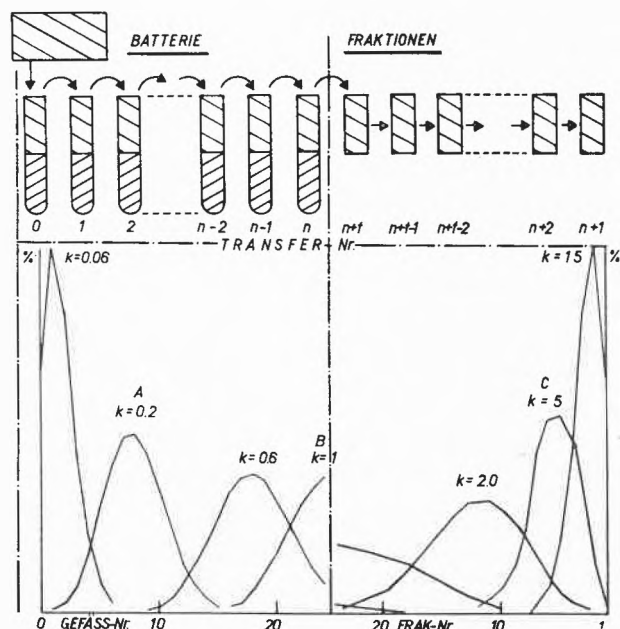


Abb. 2. Craigscher Grundprozeß und Entnahme der Oberphasen



untere Phase



obere Phase

Darunter Verteilung der Komponenten mit den Verteilungskoeffizienten $k = 15, 5, 2, 0, 1, 0, 0,6, 0,2$, und $0,06$ in den Fraktionen und in der Batterie nach 48 Verteilungsschritten mit 24 Verteilungselementen

⁸ F. C. ALDERWEIRELDT, *Anal. Chem.* 33 (1961) 1920.

Um diese multiplikativen Verteiloperationen auszuführen, gibt es heute verschiedene käufliche Batterien, die automatisch funktionieren. Eine Apparatur von CRAIG z. B. enthält mehrere 100 Dekantiergefäße (Abb. 3). Mit diesen kann durch Schaukeln gemischt und durch Kippen die Oberphase transportiert werden^{6, 9}.

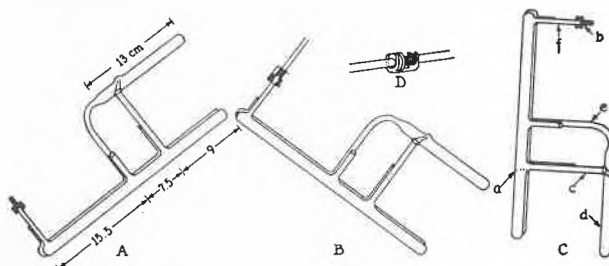


Abb. 3. Dekantiergefäß der Apparatur von CRAIG zur Gegenstromverteilung. A-B Schaukeln zur Gleichgewichtseinstellung. C Transport der oberen Phase. a Niveau der unteren Phase. c Überlaufrohr für obere Phase. d Zwischengefäß. e mündet in das nächste Gefäß. Nach CRAIG⁶

Das zweite Verfahren mit kontinuierlichem Phasentransport wird in der Regel mit dauernder Gemischzugabe ausgeführt. Es gibt verschiedene senkrechte Kolonnen und horizontale Batterien zu seiner Anwendung¹⁰, eine bewährte ist diejenige von SCHEIBEL¹¹.

Bei kontinuierlichem Phasentransport ist es wesentlich, daß sich das Verteilungsgleichgewicht zwischen den aneinander vorbeiströmenden Phasen dauernd möglichst vollständig einstellt, wie in Rektifizierkolonnen das Gleichgewicht zwischen Dampf und Kondensat angestrebt wird. In der Scheibel-Kolonne (Abb. 4) wird das durch abwechselnde Misch- und Entmischungszonen erreicht. In den ersten wird das Phasenpaar gerührt. Die andern sind mit spiralig aufgewickelter Maschendraht gefüllt. In ihnen können sich die Phasen in Ruhe trennen. Leichte Phase fließt von unten nach oben, die schwere in umgekehrter Richtung. Das Gemisch wird in der Regel dauernd je nach Trennproblem in der Mitte, in der oberen oder unteren Hälfte zugeführt. Die Kolonne benötigt einige Zeit, bis der stationäre Zustand erreicht ist, und liefert dann zwei stark angereicherte Fraktionen.

Um das Verteilungsgleichgewicht einzustellen, baut man auch in horizontalen Batterien abwechselnd Mischer- und Entmischerkammern ein oder verwendet nach SIGNER rotierende Scheiben¹², die durch beide Flüssigkeitsschichten drehen und einen dünnen Film der einen Phase durch die andere ziehen.

Bei der Verteilungsschromatographie von MARTIN und SYNGE¹³ wird einmalige Gemischzugabe mit kontinuier-

⁹ O. POST und L. C. CRAIG, *Anal. Chem.* 35 (1963) 641. F. C. ALDERWEIRELDT und M. VERZELE, *Bull. Soc. Chim. Belgique* 70 (1961) 703.

¹⁰ O. JÜBERMANN, in HOUBEN-WEYL, *Methoden der organischen Chemie*, Band I/1, S. 322.

¹¹ E. G. SCHEIBEL, *Chem. Eng. Progr.* 44 (1968) 681, 777.

¹² R. SIGNER und H. ARM, *Helv. Chim. Acta* 50 (1966) 47.

¹³ A. J. P. MARTIN und R. L. M. SYNGE, *Biochem. J.* 35 (1941) 1358.

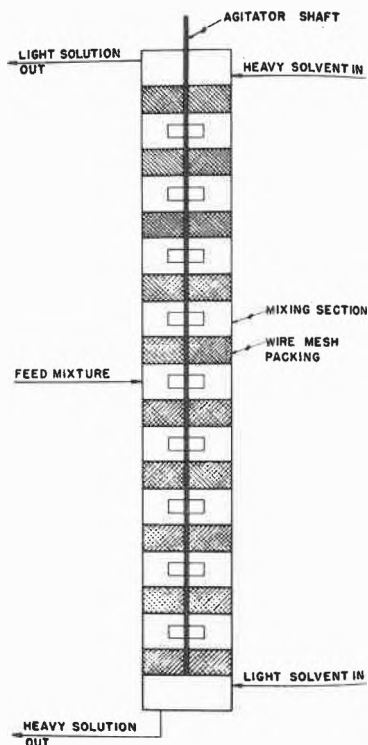


Abb. 4. Verteilungskolonne nach SCHEIBEL, schematisch, mit 9 Misch- und 10 Entmischungszonen. Gemischzufuhr in der Mitte. Leichte Phase fließt von unten nach oben. Schwere Phase von oben nach unten. Nach CRAIG und SCHEIBEL⁶

lichem Phasentransport angewandt. Hier wird die unbewegte Phase durch ein festes Trägermaterial, z. B. Kieselsäuregel, in der Säule festgehalten und von der mobilen Gegenphase durchströmt. Im Eluat treten die Komponenten in der Reihenfolge ihrer Verteilungskoeffizienten aus.

Die Methoden mit einmaliger Stoffzugabe, das Craig-Verfahren und seine Varianten, liefern ein «Komponentenspektrum» (Abb. 5). Sie eignen sich zur analytischen Zerlegung von unbekannten Mehrkomponentengemischen in ihre Bestandteile. Alle Verfahren dagegen mit kontinuierlicher Gemischzufuhr trennen nur in zwei Fraktionen, die bei richtiger Betriebsführung die Komponenten weitgehend getrennt enthalten (Abb. 6). Sie eignen sich zur präparativen Trennung größerer Gemischmengen.

Der apparative Aufwand und der Bedarf an Lösungsmittel zur Zerlegung eines Zwei-Komponenten-Gem

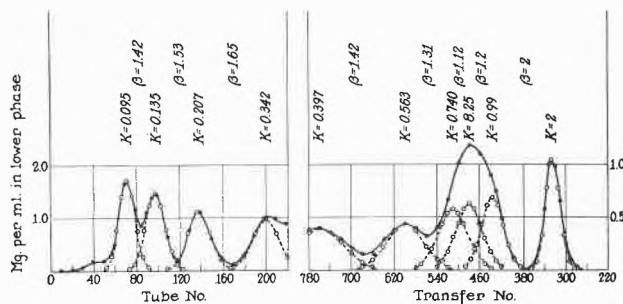


Abb. 5. Verteilung von 10 Aminosäuren in 220 Dekantiergefäßen mit 780 Verteilschritten. Nach CRAIG⁶

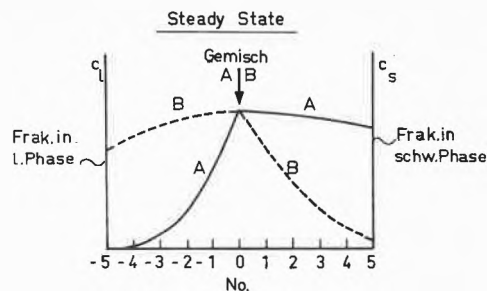


Abb. 6. Schematische Konzentrationsverteilung zweier Komponenten A und B in einer Batterie von 11 Elementen nach Erreichen des «Steady state»-Zustandes. c_l Konzentration in leichter, c_s in schwerer Phase

mischs ist beim Craig-Verfahren bedeutend größer als bei kontinuierlicher Phasenführung und infinitesimalen Austauschvolumen¹⁴. Dies beruht auf der bekannten Erfahrung, daß es vorteilhafter ist, eine Lösung in vielen Schritten mit kleinen Proportionen des Lösungsmittels zu extrahieren, als dieses in einem Mal zuzugeben. Sogar für die Trennung von drei Komponenten kann die kontinuierliche Kolonne vorteilhafter sein, auch wenn das Gemisch in zwei Arbeitsprozessen zerlegt werden muß. Das Craig-Verfahren behält aber seinen Wert bei der Zerlegung unbekannter Mehrstoffgemische und zur analytischen Zerlegung kleiner Mengen.

Berechnungen

Bei allen Verteilschemas lassen sich die Komponentenkonzentrationen in den Fraktionen und den Extrakten aus den Verteilungskoeffizienten, den Phasenvolumen und Strömungsgeschwindigkeiten, der Anzahl Stufen und Trennschritte berechnen, wobei in der Regel die Gültigkeit des Nernstschen Verteilungssatzes erforderlich ist⁶. Das Craigsche Verfahren hat für analytische Zwecke den Vorteil, daß der Vergleich zwischen berechneten und experimentellen Verteilkurven ein wertvolles Kriterium für die Reinheit einer fraktionierten unbekannten Komponente liefert. Für Verbindungen, die sich «ideal» verhalten, ist die Verteilung eine Gaußsche Verteilungskurve. Die Lage des Maximums in der Fraktionenreihe liefert den Verteilungskoeffizienten, zur Berechnung der vollständigen Gaußschen Kurve sind lediglich noch einige bekannte Versuchsparameter erforderlich. Im Grundprozeß nimmt der Abstand der Verteilungsmaxima proportional zur Anzahl n der Verteilungsschritte zu, die Breite in halber Höhe der Gauß-Kurven aber nur mit $\sqrt{n}$ (Abb. 7), so daß der Trenneffekt durch Vermehrung der Verteilungsschritte soweit gesteigert werden kann, bis die Trennung durch die zunehmende Verdünnung der Komponenten uninteressant oder der apparative Aufwand zu groß wird. Ist die experimentelle Kurve breiter als die berechnete, so ist in der Regel die Komponente unrein. Die Prüfung der Kon-

¹⁴ E. G. SCHEIBEL, *Chem.-Ing.-Techn.* 27 (1955) 341.

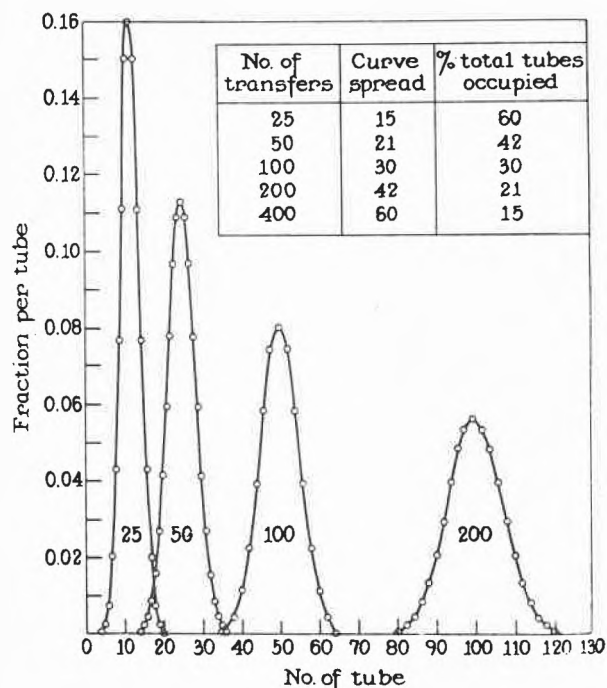


Abb. 7. Ideale Verteilungskurven einer Komponente mit $k = 1$ in gleichen Phasenvolumen nach $n = 25, 50, 100$ und 200 Verteilungsschritten. Nach CRAIG

stanz der Verteilungskoeffizienten in den Fraktionen der Glockenkurve ist ein weiterer Reinheitstest.

Für kontinuierliche Verfahren lassen sich die optimalen Betriebsbedingungen und der Aufwand berechnen¹⁴. HORN¹⁵ hat Arbeitsunterlagen veröffentlicht, mit welchen jedes Verteilschema berechnet werden kann, ausgehend von der Wirkung der einzelnen Verteilstufe.

Beispiele

Die Leistungsfähigkeit der Gegenstromverteilung sei an einem Beispiel illustriert. KORTÜM und BITTEL¹⁶ haben die Trennung von stereoisomeren Mentholen, der

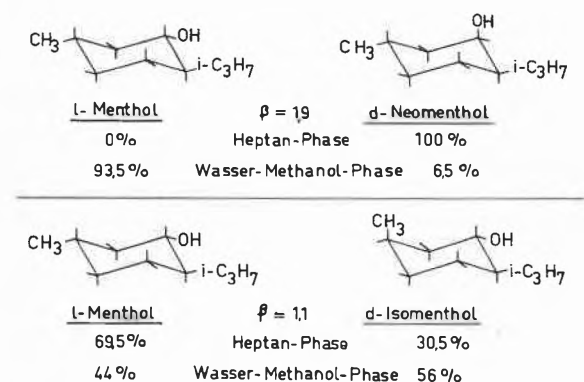


Abb. 8. Trennungsversuche von L-Menthol, D-Isomenthol und D-Neomenthol mit Scheibel-Kolonnen nach ¹⁶

cis-trans-Isomeren des Methylcyclohexanols und derjenigen des 1,2,4,5-Tetrabromcyclohexans untersucht. Sie verwendeten 2 Scheibel-Kolonnen zu je 30 Rührer-Füllkörperzonen von 1,3 m Länge und 4,0 cm $\varnothing$. Das Isomerengemisch wurde in der Mitte zwischen beiden Kolonnen injiziert. Das zweiphasige System bestand aus *n*-Heptan (50), Wasser (25), Methanol (50).

Menthol besitzt 3 asymmetrische C-Atome, 8 optische Isomere und 4 racemische Formen (Abb. 8).

Versucht wurde u. a. die Trennung von äquimolekularen Mengen von D-Neomenthol und L-Menthol mit dem Verhältnis der Verteilungskoeffizienten 1,9. Bei optimalen Strömungsgeschwindigkeiten enthielten

die Heptan-Phase	100 % D-Neomenthol
	0 % L-Menthol
die Wasser-Methanol-Phase	6,5% D-Neomenthol
	93,5% L-Menthol

Die Trennung von L-Menthol und D-Isomenthol ist weit schwieriger, weil das Verhältnis der Verteilungskoeffizienten nur 1,1 beträgt, immerhin enthielt

die Heptan-Phase	bis zu 69,5% L-Menthol
	30,5% D-Isomenthol
und die Wasser-Methanol-Phase	44 % L-Menthol
	56 % D-Isomenthol

In den letzten Jahren ist die Gegenstromverteilung speziell zur Fraktionierung von ungesättigten Fettsäuren¹⁷, hochsiedenden Phenolen aus Steinkohlenteer¹⁸ und seltenen Erden¹⁹ erfolgreich verwendet worden. Die Methode wird routinemäßig für viele biochemische Untersuchungen benutzt.

Entwicklungsmöglichkeiten zur Fraktionierung makromolekularer Verbindungen

CRAIG und Mitarbeitern ist es nach der erfolgreichen Zerlegung von Peptidgemischen gelungen, auch Proteine, Insulin, Albumin²⁰ und die α - und β -Ketten des Hämoglobins²¹ zu verteilen, indem sie im wesentlichen dieselben Phasenpaare benutzten wie bei Peptiden.

Proteine müssen in Phasenpaaren mit einem hohen Wassergehalt verteilt werden, weil sie ohne Denaturierung in organischen Lösungsmitteln nicht löslich sind.

ALBERTSON hat makromolekulare Verbindungen und Zellfragmente zwischen nicht mischbaren verdünnten Lösungen zweier Polymerer differenziert verteilt²². Als solche dienten z. B. Dextran und Methylcellulosen. Bei genügend großem Molekulargewicht bilden ihre verdünnten Lösungen Koazervate, die 95% und mehr Wasser enthalten. Sie können dazu verwendet werden, bio-

¹⁷ R. O. BUTTERFIELD, C. R. SCHOLFIELD, H. J. DUTTON *et al.*, *Anal. Chem.* 38 (1966) 87, 1695, 35 (1963) 1589.

¹⁸ C. KARR, P. ESTEP und L. L. HIRST, *Anal. Chem.* 32 (1960) 463.

¹⁹ W. FISCHER *et al.*, *Z. angew. Chem.* 78 (1966) 19.

²⁰ W. HAUSMANN und L. C. CRAIG, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2703.

²¹ R. J. HILL *et al.*, *J. Biol. Chem.* 237 (1962) 1549.

¹⁵ F. HORN, *Chem.-Ing.-Techn.* 36 (1964) 99.

¹⁶ G. KORTÜM und A. BITTEL, *Chem.-Ing.-Techn.* 30 (1957) 95.

logisches Material zu fraktionieren. Doch ist ihre Anwendung wegen der hohen Viskosität der Phasen und ihrer langsamen Trennung sehr mühsam.

PORTER²³ hat mittels Verteilungschromatographie mit beschränkt mischbaren Phasenpaaren γ -Globuline und andere Proteine fraktioniert. Es gelang ihm, Immunglobuline anzureichern. Er verwendete Phasenpaare aus Glykoläthern (Butylcellosolve, Diäthylenglykoldiäthyläther), Phosphate oder Magnesiumsulfat und 70 bis 80% Wasser. Um Denaturierung der Serumproteine zu vermeiden, müssen diese Systeme bei Temperaturen um 0° verwendet werden. Sie eignen sich nicht nur zur Verteilungschromatographie, sondern auch für eigentliche Gegenstromverteilung.

Bei derartigen Phasenpaaren ist es wesentlich, nahezu kritische Systeme mit hoher Mischungslücke, hochliegendem kritischem Punkt und horizontalen Konnoden zu verwenden, damit beide Phasen viel Wasser enthalten (Abb. 9). Ein solches System bilden z.B. Diäthylenglykoldiäthyläther, Natriumglycerophosphat und Wasser bei pH 7 bis 9. Ihr Lösungsvermögen für Proteine nimmt aber rasch ab, wenn sich die Phasenzusammensetzung von der kritischen entfernt.

Fast kritische Phasenpaare eignen sich aber für die Gegenstromverteilung im allgemeinen nicht. Die Phasen sind einander allzu ähnlich. Niedermolekulare Verbindungen verteilen sich ohne Unterschied gleich in beide Phasen. BRÖNSTED²⁵ hat gezeigt, daß die Verteilung makromolekularer Verbindungen und von Kolloiden um so einseitiger wird, je höher ihr Molekulargewicht ist und je mehr sich die Phasenzusammensetzung von derjenigen im kritischen Punkt entfernt. Phasenpaare die weit ab vom kritischen Punkt liegen, enthalten makromolekulare Verbindungen ausschließlich in der einen oder andern Phase. Am kritischen Punkt andererseits müssen sie sich auf beide Phasen gleich verteilen. Beide Gebiete sind für multiplikative Verteilungen deshalb

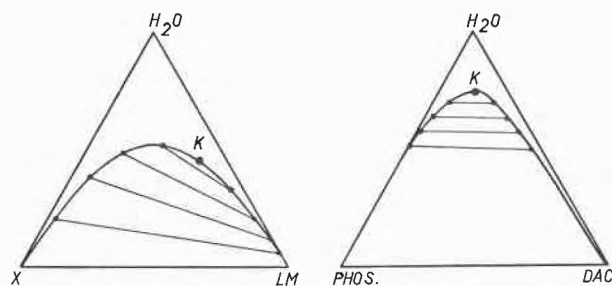


Abb. 9. Dreiecksdiagramme von Drei-Komponenten-Systemen: links für Proteinverteilung ungeeignet, rechts für Proteine geeignet, große Mischungslücke und hoher kritischer Punkt

²² P. Å. ALBERTSON, *Biochim. Biophys. Acta* 27 (1958) 378, 37 (1960) 230.

²³ R. R. PORTER, *Biochem. J.* 53 (1953) 320, 59 (1955) 405.

²⁴ P. V. TAVEL, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 520, 45 (1962) 1576.

²⁵ J. N. BRÖNSTED *et al.*, *Z. phys. Chem. (BODENSTEIN-Festband)* 1931, 257, 155 (1931) 343, *Abt. A* 168 (1934) 381.

ungünstig. Dagegen ist das enge Zwischengebiet fast kritischer Phasen geeignet, makromolekulare Verbindungen unterschiedlich auf beide Phasen zu verteilen. Um reproduzierbare Resultate zu erzielen, ist es wichtig, die Zusammensetzung der Phasenpaare auf einen exakten Abstand vom kritischen Punkt einzustellen. Das läßt sich experimentell an Hand des Phasendichteunterschiedes leicht bewerkstelligen.

Berücksichtigt man diese Verhältnisse, so lassen sich z.B. Serumproteine in Phasenpaaren in den erwähnten Systemen aus Glykoläthern, Glycerophosphaten und Wasser durch multiplikative Verteilung fraktionieren. Je nach pH und Wahl der Salzkomponenten liegen die Verteilungskoeffizienten höher oder tiefer, und man kann zur Trennung bestimmter Serumproteine Phasenpaare mit günstigen Anreicherungsfaktoren finden.



Abb. 10. Verteilenzentrifuge mit 40 Verteilgefäßen. Von links nach rechts Phasenvorrat, Pumpen, Steuergerät, davor Fraktionsensammler, Zentrifugenscheibe, Antrieb²⁶

Kritische Phasenpaare haben freilich auch den Nachteil, daß sie nach dem Mischen zur Gleichgewichtseinstellung mehrere Stunden benötigen, um sich zu trennen. Nachdem in langwierigen Vorversuchen erkannt worden war, daß eine Gegenstromverteilung von Proteinen nützlich sein könnte, hat die Werkstatt des Theodor-Kocher-Instituts eine Verteilenzentrifuge (Abb. 10) konstruiert, mit welcher die Phasentrennung beschleunigt werden kann²⁶. Die Verteilgefäße auf der Zentrifugenscheibe sind mit Verbindungen vom Boden des einen Glases zum Stopfen des nächsten in Serie geschaltet. Die Gläserbatterie wird zuerst mit Phasenpaar beladen, und dann auf die Zentrifuge gebracht. Ein Verteilungsschritt vollzieht sich in drei Arbeitsgängen: Mischen, bei langsamer Drehzahl 12 U/min. Zentrifugieren bei 800 U/min., Phasentransport bei 100 U/min. Zum Phasentransport werden von einem Wellenende her durch eine Stopfbüchse etwa $\frac{2}{3}$ des Phasenvolumens an mobiler Phase (leichte oder schwere) injiziert, die im 1. Gefäß

²⁶ P. V. TAVEL und W. BOLLIGER, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 278.

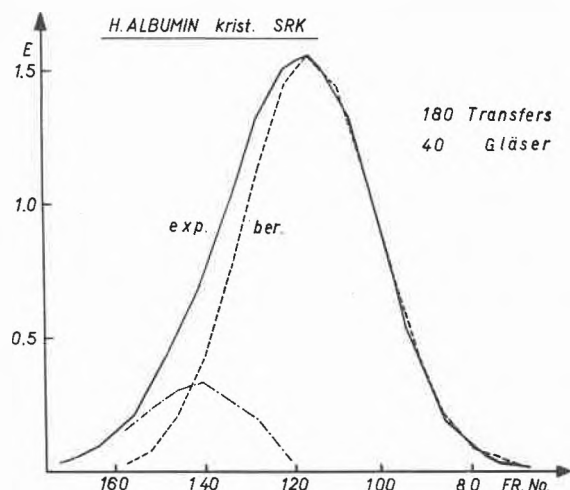


Abb. 11. Verteilung von Human-Albumin SRK im zweiphasigen System von Diäthylcarbitol, Natriumglycerophosphat, Wasser bei 1,5°. 180 Verteilschritte in 40 Verteilgefäßen. — Konzentration in den Fraktionen, — — — berechnete Werte, — · — — Differenz²⁶

durch die Gegenphase strömt und mobile Phase ins nächste Element verdrängt. Diese Phasenverschiebung setzt sich durch die ganze Batterie fort, bis am andern Wellenende ein entsprechendes Volumen mobiler Phase in den Fraktionsensammler austritt. Ein Verteilungsschritt vollzieht sich in etwa 15 min.

Abb. 11 zeigt die Verteilung eines lange gelagerten kristallisierten Albumins des Blutspendedienstes des SRK. Die experimentelle Verteilungskurve scheint einer theoretischen Gauß-Kurve zu entsprechen, der exakte Vergleich zeigt aber, daß eine kleine Menge einer zweiten Komponente vorhanden sein muß, die bei der bescheidenen Zahl an Verteilelementen noch nicht getrennt werden konnte. Sie wurde auch in der Gelektrophorese nachgewiesen und dürfte aus dimerem Albumin bestehen.

Auch das Gemisch der γ -Globuline, wohl eines der schwierigsten aktuellen Trennprobleme, läßt sich in viele Fraktionen von verschiedenen Verteilungskoeffizienten zerlegen²⁷.

Nach den Beobachtungen von BRÖNSTED müßten auch polymer homogene Reihen von synthetischen Hochpolymeren nach dem Molekulargewicht fraktioniert werden können. ALMIN²⁸ ist es gelungen, im Phasenpaar aus Trichloräthylen, Chloroform und Wasser die Molekulargewichtsverteilung von Polyäthylenglykolen mit mittleren Molekulargewichten bis 6000 zu bestimmen. Mit der Verteilzentrifuge zu nur 40 Elementen konnten auch Präparate von Polyäthylenglykolen mittleren Molekulargewichts bis 30000 fraktioniert werden²⁶. Die Fraktionen unterscheiden sich eindeutig in ihrer Viskosität und damit in ihrem mittleren Molekulargewicht. Es ist freilich nicht leicht, für die Verteilung synthetischer Polymerer geeignete Phasenpaare zu finden.

²⁷ P. V. TAVEL, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 1526.

²⁸ K. E. ALMIN, *Acta Chim. Scand.* 11 (1957) 936, 1541, 13 (1959) 1263.

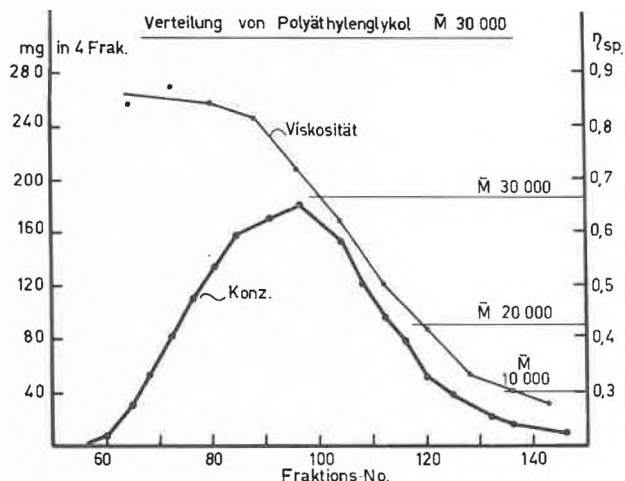


Abb. 12. Verteilung von Polyäthylenglykol $\bar{M}$ 30 000 im Phasenpaar Wasser, Alkohol, Tetrahydrofuran, Chloroform 40 Verteilgefäße mit je 9 ml leichter und 18 ml schwerer Phase. 150 Verteilungsschritte zu 7,2 ml transportierter leichter Phase. — beobachtete Verteilung, — — — berechnete Verteilung, — · — — spezifische Viskosität²⁸

Vergleich der Gegenstromverteilung mit andern Trennmethoden

Gegenstromverteilung ist bezüglich apparativem, Arbeits- und Lösungsmittelaufwand eine der anspruchsvollsten Methoden. Sie rechtfertigt sich aber in besonderen Fällen durch ihre Vorteile.

1. Sie trennt nach andern Eigenschaftsparametern, als die meisten gebräuchlichen Methoden:

- Gelfiltration und U.Z., die nach Molekulargewicht fraktionieren,
- Elektrophorese, die nach Ladung und Molekulargewicht differenziert,
- Chromatographie, die nach Ioneneigenschaften, Adsorptionskräften trennt.

Die Verteilung in Phasenpaaren unterscheidet nach den Nebenvaleenzwechselwirkungen der Komponenten zum Lösungsmedium und ihrem Molekulargewicht. Mit geeigneten Phasenpaaren lassen sich sehr geringfügige Eigenschaftsunterschiede erfassen.

Solange das praktische Reinheitskriterium vieler organischer Stoffe darin besteht, daß sie mit keiner Methode in verschiedene Komponenten zerlegt werden können, sind neue Trennmethoden, die nach weiteren Eigenschaftsparametern trennen, stets notwendig.

2. Die Verteilungen lassen sich auf Grund weniger bekannter Parameter berechnen. Der Vergleich von Experiment und Theorie ist ein strenges und sehr wertvolles Kriterium auf Einheitlichkeit auch für unbekannte Stoffe.

3. Gegenstromverteilung läßt sich vom Mikromaßstab für analytische Untersuchungen bis zum industriellen Maßstab für präparative Zwecke durchführen.

4. Die Methode ist in den meisten Fällen sehr schonend für das Material, wenn sich geeignete Phasenpaare zur Verteilung finden lassen. Sie eignet sich für Stoffe, welche im Gaschromatographen nicht unzersetzt untersucht werden können.

Zonenschmelzen*

Von A. GÄUMANN und J. TROXLER

Institut für Technische Physik ETH, Zürich

Summary

In high concentrated systems of several components the basic laws of zone refining and directional freezing are no longer valid. The dependance on the concentration of the segregation coefficient, the change in concentration and the insufficient diffusion in the liquid phase have to be considered. A qualitative valuation of the conditions for segregation can be drawn out of the phase diagram, though sedimentation can influence it and even reverse the direction of segregation.

In preparative and analytical chemistry and in the investigation of phase relations directional freezing in systems of any concentration opens the way to interesting new possibilities.

Mit der technologischen Verwertbarkeit höchstreiner, strukturell genau definierter Festkörper erlebte nicht nur die anorganisch-präparative Chemie eine Wiedergeburt, sondern auch alle bekannten Trenn- und Kristallisationsverfahren wurden aufgegriffen, verfeinert, automatisiert. Unter diesen fanden als letzte, feinste Stufe die Einkristallverfahren besondere Beachtung, wobei – vor allem bei Metallen – die einseitige, gerichtete Erstarrung, also der Übergang Schmelze–Kristall, im Vordergrund stand. Seiner Wiederholbarkeit wegen erwies sich das schon 1928 von KAPITZA¹ vorgeschlagene zonenweise Erstarran äußerst erfolgreich. Durch Hintereinanderschalten mehrerer schmaler Schmelzzonen und die Verwendung langgezogener Barren wurde dieser gerichtete Erstarrungsprozeß zu einem hervorragenden, wirtschaftlichen Hochreinigungsverfahren – zur Zonenreinigung^{2, 3}.

Der außerordentliche Erfolg dieses Verfahrens – ursprünglich bei Germanium, später bei einer großen Anzahl von Metallen und Verbindungen – hatte zwei Konsequenzen:

- eine positive: ohne dieses multiplikative Hochreinigungsverfahren wäre die wirtschaftliche Herstellung reinsten Materialien für die angewandte Festkörperphysik in vielen Fällen kaum denkbar;
- eine negative: das zonenweise, gerichtete Erstarran eines Substanzbarrens wird, gerade dieses Erfolges wegen, überwiegend nur als Höchstreinigungsverfahren schon sehr reiner Stoffe betrachtet.

Nicht nur der größte Teil des vorliegenden Tatsachenmaterials, sondern auch die theoretischen Grundgleichungen für gerichtete Erstarrungsvorgänge umfassen nur die Trennverhältnisse schon weitgehend reiner Aus-

gangssubstanzen und haben daher auch nur im äußersten Randgebiet der Zustandsdiagramme, etwa bis zu Verunreinigungskonzentrationen von 1‰, Gültigkeit.

Grundlage zur Beurteilung möglicher Konzentrationsverschiebungen durch gerichtetes Erstarran einer Schmelze sind die entsprechenden Temperatur-Konzentrationsdiagramme. Es spielt dabei keine Rolle, ob es sich um einen einmaligen, einseitigen Erstarrungsvorgang oder um einen repetierbaren Zonenschmelzprozeß handelt.

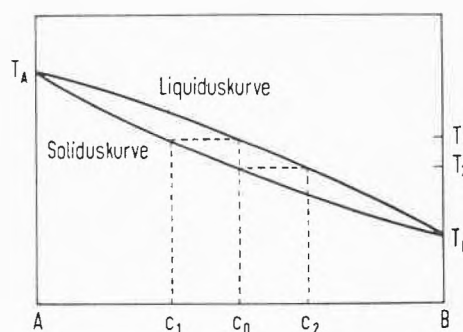


Abb. 1. Gleichgewichtsverteilungsverhältnis (k_0) beim Erstarren einer zweikomponentigen Schmelze

Das Verhältnis an Zweitkomponente (B) zwischen dem Erstarrten (C_1) und der Schmelze (C_0) entspricht bei Gleichgewicht dem isothermen Konzentrationsverhältnis Solidus-Liquidus-Konzentration. Definitionsgemäß gilt für dieses Gleichgewichtsverteilungsverhältnis:

$$k_0 = \frac{C_1}{C_0} = \frac{\text{Konzentration in fester Phase}}{\text{Konzentration in flüssiger Phase}} = \frac{C_s}{C_l}$$

Daraus ergibt sich: bei $k_0 < 1$ ist das Erstarrte ärmer an Zweitkomponente als die Ausgangsschmelze (C_0); bei $k_0 = 1$ findet keine Trennung statt, und liegt $k_0 > 1$, wird die Zweitkomponente beim Erstarren bevorzugt eingebaut.

Bei sehr reinen Ausgangsstoffen, also dann, wenn gerichtete Erstarrungsvorgänge nur als Höchstreinigungsverfahren betrachtet werden, sind die folgenden Vereinfachungen zulässig:

1. Der Gehalt an Verunreinigung in der Schmelze, die Ausgangskonzentration (C_0), bleibt während des ganzen Prozesses konstant.
2. In flüssiger Phase genügt die Diffusion zur steten, völligen Homogenisierung.
3. In fester Phase findet keine Diffusion statt.
4. Der Quotient C_s/C_l , der Seigerungs- oder Segregationskoeffizient, ist eine konzentrationsunabhängige Konstante.

* Vorgetragen am 2. Schweizerischen Treffen für Chemie, am 13. September 1968, anlässlich der 4. ILMAC in Basel.

¹ P. KAPITZA, *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A* 119 (1928) 358.

² W. G. PFANN, *Zone melting*, 2. Auflage, John Wiley, New York 1966.

³ H. SCHILDKNECHT, *Zonenschmelzen*, Verlag Chemie, Weinheim 1964.

Unter diesen Voraussetzungen läßt sich der Gehalt an Fremdstoffen (C_x) an einer beliebigen Stelle (x) des erstarrten Barrens berechnen oder aus analytischen Gehaltsbestimmungen über der Barrenlänge die Seigerungskonstante (k) ermitteln. Für zonenweises Erstarren gilt dann nach dem ersten Zonendurchgang:

$$C_x/C_0 = 1 - (1 - k) e^{-kx/b}.$$

Dabei entspricht b der Breite der langsam durch den festen Barren gezogenen Zone.

Die Zonenbreite ist demnach eine für die erzielbaren Trenneffekte mitbestimmende Größe, und es läßt sich zeigen, daß bei einmaligem Erstarren einer Schmelze eine Zonenbreite gleich der totalen Barrenlänge am wirkungsvollsten ist. Optimale Segregationseffekte könnten zudem nur mit pro Durchgang stetig abnehmender Zonenbreite erzielt werden. Praktisch wird beim Zonenreinigen allerdings mit konstanter Zonenbreite von höchstens $1/10$ Barrenlänge gearbeitet.

Aus diesen Tatsachen folgt, daß grundlegende Untersuchungen über Verteilungsverhältnisse mehrkomponentiger Systeme bei gerichteten Erstarrungsvorgängen vorteilhaft an einseitig kristallisierten Schmelzen durchgeführt werden. An Stelle der Zonenreinigungsgleichung tritt die auf denselben Vereinfachungen beruhende, 1931 von E. SCHEUER⁴ abgeleitete Seigerunggleichung für verdünnte Systeme:

$$C_x/C_0 = k (1 - x/L)^{k-1}$$

L entspricht dabei der gesamten Barrenlänge, der Klammerausdruck $(1 - x/L)$ also dem an der Stelle x noch flüssigen Probestück.

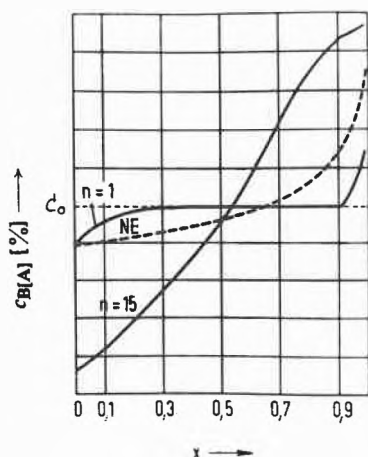


Abb. 2. Verteilungskurven

Abb.2 zeigt zum Vergleich den experimentell bestimmten Gehalt an Zweitkomponente in Abhängigkeit der Barrenlänge

nach gerichtetem Erstarren (NE), nach einem Zonendurchgang ($n = 1$) und nach 15 Zonen ($n = 15$). Die Zonenbreite beträgt $L/10$, k ist 1 angenommen.

Deutlich sichtbar ist die bedeutend stärkere Konzentrationsverschiebung bei gerichtetem Erstarren als beim ersten Zonendurchgang und die multiplikative Steigerung des Trenneffekts bei wiederholtem, zonenweisem Erstarren. Die beiden Zonenschmelzkurven weisen zu Beginn der letzten Zonenbreite ($x = 0,9$) eine Astetigkeit auf, die Basisgleichungen sind daher für dieses letzte Teilstück nicht mehr zulässig.

Der Unterschied zwischen dem Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten (k_0), wie er sich aus dem T/C-Diagramm herleiten läßt, und dem Seigerungs- oder Segregationskoeffizienten (k) bei gerichteten Erstarrungsvorgängen erklärt sich aus der mechanisch vorgegebenen, einseitigen Erstarrungsgeschwindigkeit bei Seigerungsprozessen. Die Geschwindigkeitskomponente ist jedoch in den erwähnten, einfachen Grundgleichungen nicht berücksichtigt; diese Beziehungen haben daher nur für eine bestimmte Erstarrungs- oder Ziehgeschwindigkeit Gültigkeit.

Ursache zur Abhängigkeit des Seigerungskoeffizienten von der Erstarrungsgeschwindigkeit sind vorwiegend die Diffusionsverhältnisse in flüssiger Phase. Es wird ja postuliert (Bedingung 2), daß diese zu einer steten, völligen Homogenisierung der Schmelze ausreichen. Dies dürfte nur dann der Fall sein, wenn der Vorschub kleiner als die Diffusionsgeschwindigkeit ist.

Praktisch werden im allgemeinen wesentlich höhere Erstarrungsgeschwindigkeiten verwendet. Die ungenügende Diffusion muß daher zu einem Stau an Zweitkomponente vor der Erstarrungsfront führen.

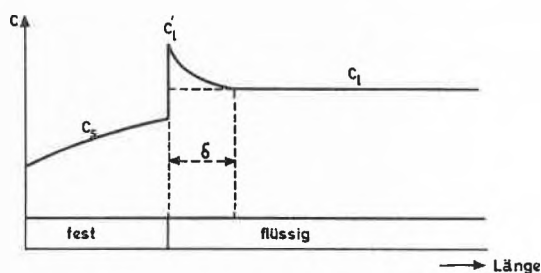


Abb. 3. Konzentrationsverhältnisse bei gerichtetem Erstarren

Die Stauwellenhöhe, d. h. der Konzentrationssprung an der Phasengrenze, und die Wellenbreite (δ) sind geschwindigkeitsabhängig. Der Gehalt an Zweitkomponente im Erstarrungsgebiet ist jedoch maßgebend für deren Einbau in fester Phase und da $C_1' \neq C_1$ muß auch $k \neq k_0$ werden.

Von dieser Annahme ausgehend, entwickelten BURTON, PRIM, SLICHTER u. a.⁵ eine ebenfalls nur für hochverdünnte Systeme zulässige Korrekturgleichung.

⁴ E. SCHEUER, *Z. Metallkde.* 23 (1931) 237.

⁵ J. A. BURTON, R. PRIM und W. SLICHTER, *J. Chem. Physics* 21 (1953) 1987.

$$k = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)} e^{-v\delta/D}$$

v entspricht der Vorschubgeschwindigkeit in cm/sec; δ der Stauwellenbreite, und D dem Diffusionskoeffizienten. Je nach Rührung beträgt δ 10^{-1} bis 10^{-3} cm; D liegt um 10^{-5} cm²/sec.

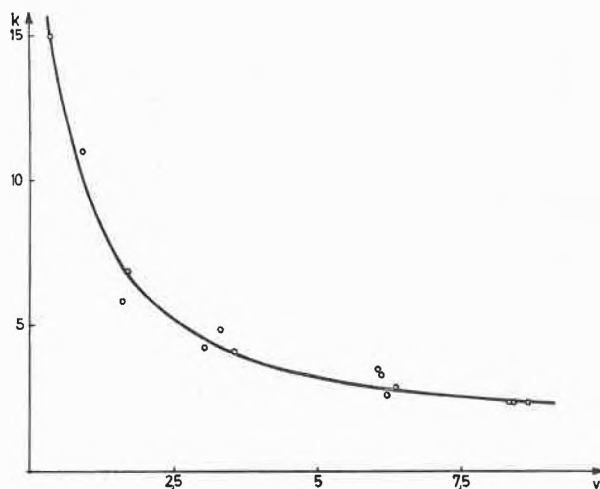


Abb. 4. Geschwindigkeitsabhängigkeit von k

Stauwellenbreite und Diffusionskoeffizient ändern sich in Funktion der Geschwindigkeit relativ wenig; der Seigerungskoeffizient muß daher angenähert logarithmisch von dieser abhängen. Experimentelle Untersuchungen von H. BRIDGERS⁶ am System Ge/B bestätigen, wie Abb. 4 zeigt, diese Feststellung.

Sollen nun gerichtete Erstarrungsvorgänge nicht nur zur Höchstreinigung schon weitgehend reiner Substanzen, sondern ganz allgemein als Präparations- und Kristallisationsverfahren beurteilt werden, genügen die erwähnten Randgleichungen nicht mehr. Drei der vier Grundannahmen:

- konstante Ausgangskonzentration in flüssiger Phase während des ganzen Prozesses,
 - völlig homogene flüssige Phase,
 - konzentrationsunabhängiger Seigerungskoeffizient,
- sind nicht mehr zulässig.

Es ist leicht einzusehen, daß bei hochverdünnten Systemen, beispielsweise bei einer Ausgangskonzentration von 10 ppm an Zweitkomponente, eine seigerungsbedingte Anreicherung dieser Komponente in flüssiger Phase um einen Faktor 10 ($k = 0,1$), also auf 100 ppm, bezogen auf das gesamte T/C-Diagramm, kaum ins Gewicht fällt. Anders ist dies bei einer Ausgangskonzentration von 10%, wo durch Zonenschmelzen oder gerichtetes Erstarren Gehalte von 50 und mehr % in der Schmelze erreicht werden. Eine laufende Korrektur der Konzentration im flüssigen Anteil wird notwendig, wobei in erster Näherung mit homogener Verteilung, ohne Berücksichtigung der Stauwelle, gerechnet werden kann.

⁶ H. BRIDGERS, *J. Chem. Physics* 25 (1956) 648.

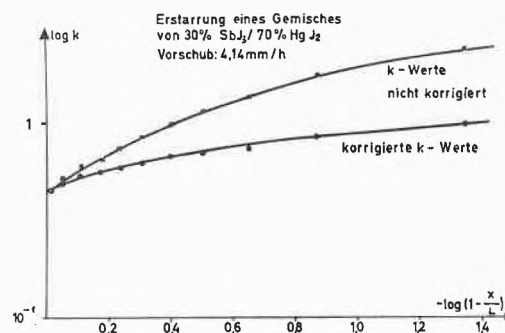


Abb. 5. Einfluß der C_0 -Änderung auf k

Ein Vergleich der korrigierten und der nicht korrigierten k/L -Kurven in logarithmischer Darstellung zeigt den wesentlichen Einfluß der Konzentrationsänderung in flüssiger Phase. In der gewählten Darstellung (Abb. 5) müßten die k -Werte bei Gültigkeit der Seigerungsgleichung auf einer Geraden liegen. Die Krümmung der korrigierten Kurven weist daher darauf hin, daß bei höher konzentrierten Systemen auch andere Grundannahmen der Basisgleichungen nicht mehr erfüllt sind.

Bei höheren Ausgangskonzentrationen muß eine zweite Voraussetzung der Basisgleichungen aufgegeben werden. Aus den Zustandsdiagrammen geht zudem eindeutig hervor, daß bei Verschiebungen über einen größeren Konzentrationsintervall Solidus- und Liquiduslinien nicht mehr als Gerade mit konstantem Spreizwinkel betrachtet werden dürfen. Der Seigerungskoeffizient selber ist also, entgegen der Grundvoraussetzung 4, keine kon-

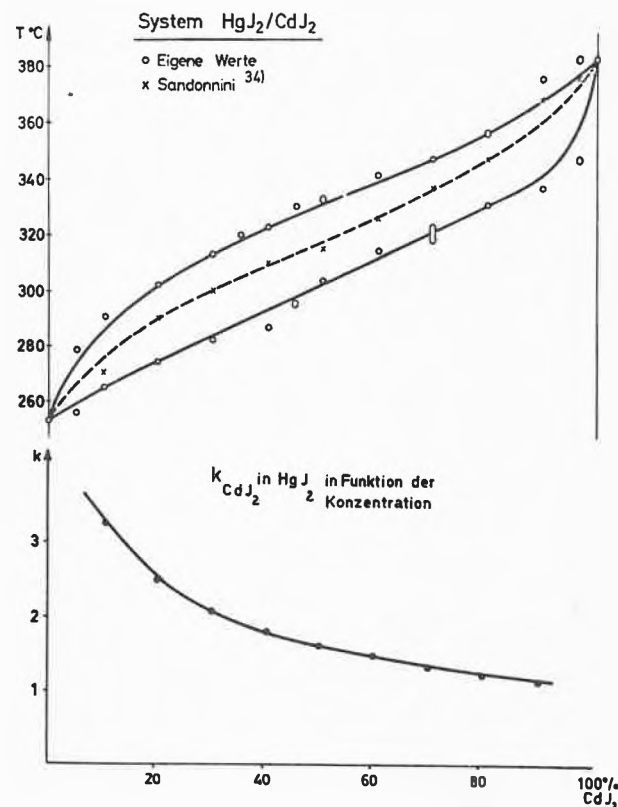


Abb. 6. Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Konzentration

zentrationsunabhängige Konstante, sondern selbst bei Gleichgewichtsbedingungen mit dem jeweiligen Gehalt an Zweitkomponente verknüpft⁷.

Abb. 6 zeigt oben das Mischkristallsystem $\text{HgJ}_2/\text{CdJ}_2$, unten die daraus graphisch ermittelten Quotienten $C_s/C_l = k_0$. Die Verteilungskoeffizienten beziehen sich dabei auf die jeweilige CdJ_2 -Konzentration. Die ausgesprochene Abhängigkeit des Quotienten von den jeweiligen Konzentrationsverhältnissen beweist, daß nur bei kleinen Konzentrationsveränderungen mit einem konstanten Wert gerechnet werden darf.

Alle bisher betrachteten Effekte über Trennmöglichkeiten durch gerichtete Erstarrung lassen sich in ihrer Richtung qualitativ aus den entsprechenden Zustandsdiagrammen beurteilen. Eine quantitative Aussage ist allerdings der verschiedenen «Störfaktoren» wegen – Stauwelle, Diffusionsverhältnisse in flüssiger Phase, Konzentrationsabhängigkeit des Seigerungskoeffizienten – nicht möglich.

Die praktischen Konsequenzen des Zusammenhangs: Zustandsdiagramm – Seigerung – Zonenschmelzen zeigt für beliebig konzentrierte Systeme das folgende schematische Diagramm (Abb. 7).

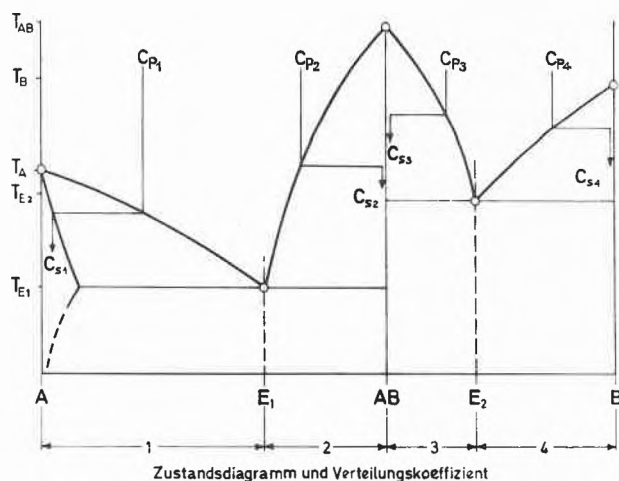


Abb. 7. Seigerungsverhalten und Zustandsdiagramm

Mischungen im Konzentrationsbereich 1 lassen sich in die Komponente A und in Eutekt E_1 aufspalten, ebenso Mischungen im Bereich 4 in B und Eutekt E_2 . Schmelzen zwischen E_1 und E_2 müssen durch einseitige Erstarrung in die Verbindung AB einerseits und, je nach Lage, in E_1 oder E_2 aufgetrennt werden.

Es muß also möglich sein, durch Seigern oder Zonenschmelzen nicht nur Reinstelemente, sondern auch genau definierte Verbindungen (AB) oder genaue Eutektmischungen herzustellen. Dies hat sich z. B. bei der Reinigung und Kristallisation fester $3/5$ -Halbleiter (InSb) bestätigt. Interessant ist, daß neben Elementen oder definierten Verbindungen auch Eutektzusammensetzungen, also Zweiphasensysteme, als Endstufe erhal-

ten werden können. Diese Tatsache kann in der metallkundlichen Forschung, ja ganz allgemein bei thermoanalytischen Untersuchungen von Bedeutung sein.

Nicht aus den Temperatur-Konzentration-Diagrammen ersichtlich sind Effekte, die durch Struktur, thermische Eigenschaften und Dichteverhältnisse der festen Phase oder der Gegebenheiten unmittelbar an der Erstarrungsfront bedingt sind.

Genauere Betrachtungen über den Einfluß der Form der Erstarrungsfront – sie darf, vor allem bei schlechten thermischen Leitern, kaum als ideal eben, senkrecht zur Barrenachse angenommen werden – und des Wachstumsmechanismus führten zur Theorie der konstitutionellen Unterkühlung⁸. Basis dieser Theorie bildet die Überlegung, daß Konzentrationsveränderungen in flüssiger Phase vor der Erstarrungsfront, wie sie die Stauwelle bedingt, zu einer entsprechenden Veränderung der Erstarrungstemperatur und damit zu einer Verschiebung der Erstarrungsfront selber führen müssen. Stark gestörte Gitterpartien der Frontoberfläche werden dabei bevorzugt aufgeschmolzen, strukturell fehlerlose, günstig orientierte Stellen bleiben erhalten. Dies muß zu einer rauen, dendritischen Front, zu erschwertem Konzentrationsausgleich unmittelbar vor ihr und schließlich zu unkontrollierbaren Einschlüssen führen.

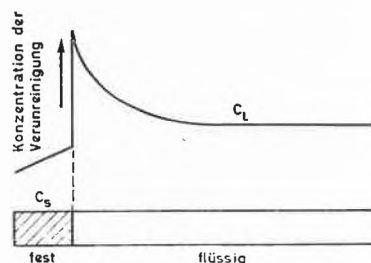
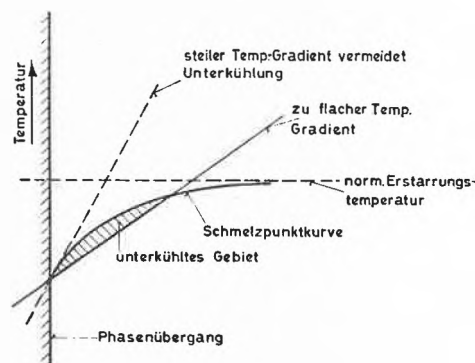


Abb. 8. Konstitutionelle Unterkühlung (Schema)

In Abb. 8 sind unten schematisch die Konzentrationsverhältnisse längs eines erstarrenden Barrens, oben der entsprechende Temperaturverlauf dargestellt. Der Konzentrationsprung an der Erstarrungsfront bedingt die Verschiebung der Erstarrungstemperatur, und im Stauwellengebiet einen entsprechenden

⁷ G. MATZ, *Chem.-Ing.-Techn.* 36 (1964) Nr. 4.

⁸ W. RUTTER, *Can. J. Physics* 31 (1953) 15. D. T. J. HURLE *et al.*, *Solid-State Electronics* 3 (1961) 37, 142.

Verlauf der Schmelzpunktskurve. Je nach dem apparativ gegebenen Temperaturgradienten führt dies zu einer mehr oder weniger breiten unterkühlten Zone vor der Phasengrenze, zu stärker oder schwächer wirksamer konstitutioneller Unterkühlung.

Als praktische Konsequenz ergibt sich aus dieser Theorie das Postulat nach einem möglichst steilen Temperaturgradienten im Übergangsgebiet flüssig/kristallin.

Als Endprodukt gerichteter Erstarrungsvorgänge wird ein fester Körper, genau definierter Zusammensetzung und Struktur, angestrebt. Es ist daher verblüffend, wie spärlich Angaben über den Einfluß der Struktur und der Orientierung der festen Phase auf Seigerungsvorgänge sind. Nicht nur die Staueffekte in flüssiger Phase und die gestörten Wachstumsvorgänge bei konstitutioneller Unterkühlung, sondern bei einkristallinem Erstarren muß auch die Kristallorientierung einen Einfluß auf die Seigerungsverhältnisse haben. Offene Gitter oder Gitterebenen werden im allgemeinen leichter Fremdatome einlagern können, also schlechtere Seigerung ergeben, als dicht besetzte Netzebenen.

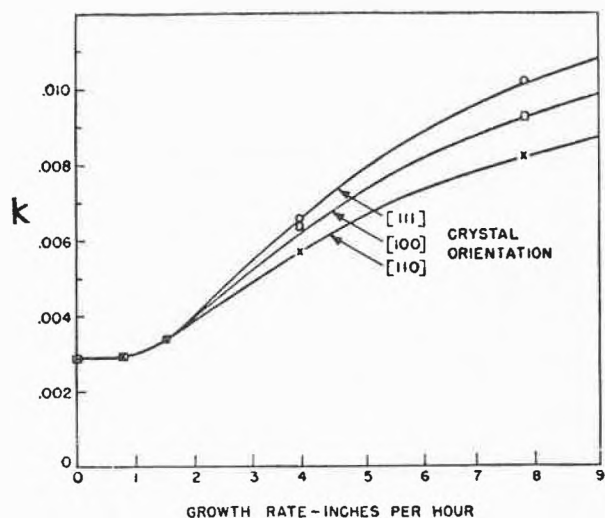


Abb. 9. Einfluß der Kristallorientierung auf das Seigerungsverhalten

Am hochverdünnten System Germanium/Antimon, also unter Erhaltung des Germaniumgitters (Diamanttyp), ergibt sich nach HALL⁹ die in Abb. 9 gezeigte Abhängigkeit des Seigerungskoeffizienten von der Geschwindigkeit und der Kristallorientierung. Vor allem bei größeren Erstarrungsgeschwindigkeiten zeigt sich selbst bei einem so hochsymmetrischen Gitter eine eindeutige Abhängigkeit des Seigerungskoeffizienten von der erstarrenden Gitterebene.

Ebenfalls auf einer räumlichen Betrachtung der festen Phase beruhen Versuche, den Seigerungskoeffizienten mit der Radiendifferenz zwischen Haupt- und Nebenkomponente in Beziehung zu bringen. Es könnte sich daraus eine qualitative Abschätzung von Trennmöglichkeiten durch gerichtetes Erstarren ohne Kenntnis der entsprechenden Zustandsdiagramme ergeben.

⁹ R. N. HALL, *J. Physics Chem.* 57 (1953) 836.

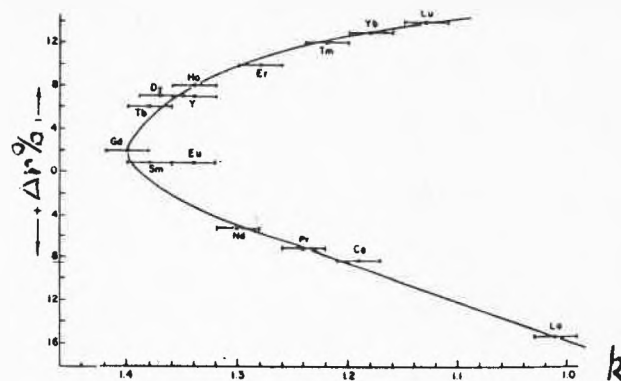


Abb. 10. Einfluß der Radiendifferenz auf den Seigerungskoeffizienten

In Abb. 10 ist der Seigerungskoeffizient in Funktion der Kationendifferenz (R Nebenkomponente – R Hauptkomponente) aufgetragen. Hauptkomponente ist Ca-Molybdat, Nebenkomponente sind SE-Niobate in einer Konzentration um 1%. Selbst für die sehr ähnlichen SE zeichnet sich, wie diese Messungen von BRIXNER¹⁰ zeigen, eine Verknüpfung Seigerungskoeffizient–Radiendifferenz ab, wobei scheinbar größere Differenzen zu schlechterer Seigerung führen.

Untersuchungen über Struktureinflüsse auf die Seigerung sind noch sehr spärlich und, da nur bei einkristallin erstarrten Proben eindeutige Aufschlüsse möglich sind, größtenteils auf hochverdünnte Systeme beschränkt. Sie bestätigen jedoch, wie auch die große Zahl der Einzelbestimmungen von Seigerungskoeffizienten bestimmter Fremdelemente in einer gegebenen Hauptkomponente und wie die entsprechenden Zustandsdiagramme schon erwarten lassen, daß jedem binären System eine spezifische Seigerungsgröße zukommt.

Dies führt auf eine praktisch wichtige, auch für höher konzentrierte Systeme geltende Anwendung gerichteter Erstarrungsprozesse: Es muß möglich sein, verschiedene Zusatzkomponenten in einer Basisschmelze durch Seigern oder Zonenschmelzen zu trennen, wenigstens ihre relative Konzentration längs des erstarrten Barrens zu verschieben. Diese Tatsache kann bei der Untersuchung von Naturstoffen in der organischen Chemie, bei der Spurenanreicherung in der analytischen Chemie und bei der Trennung ähnlicher Substanzen in der präparativen Chemie zu interessanten neuen Anwendungen multiplikativer Erstarrungsvorgänge führen.

Bei Einkristallverfahren nach BRIDGMAN, bei Untersuchungen über gerichtete Erstarrung und beim tiegelfreien Zonenreinigen von Silicium wird meist senkrecht, von unten nach oben, erstarrt. Die klassischen Arbeiten über die Zonenreinigung von Germanium und ein Großteil der heute zur Hochreinigung von Metallen oder Verbindungen benützten Anlagen arbeiten mit langgestreckten Schiffchen, und die Zone wandert waagrecht. Unterschiede der Seigerungseffekte, bedingt durch die Lage, wurden verschiedentlich festgestellt; systemati-

¹⁰ H. L. BRIXNER, *J. Electrochem. Soc.* 113 (1966) 621; *J. Elektrochem. Soc.* 114 (1967) 108.

sche Untersuchungen, vor allem auch bei höheren Konzentrationen an Zusatzkomponente, dagegen kaum durchgeführt. Weder die klassische Grundgleichung noch Korrekturgleichungen berücksichtigen zudem Schwerefeldinflüsse. Eigene Messungen haben ergeben, daß sowohl bei metallischen wie auch bei nichtmetallischen Systemen waagrechte Versuchsführung im ganzen Konzentrationsbereich zu den nach dem Zustandsdiagramm erwarteten Seigerungseffekten führt. Senkrechtes Erstarren dagegen ergibt je nach Konzentration und System, Übereinstimmung mit dem T/C-Diagramm, völliges Ausbleiben der erwarteten Seigerung oder gar deren Umkehrung¹¹.

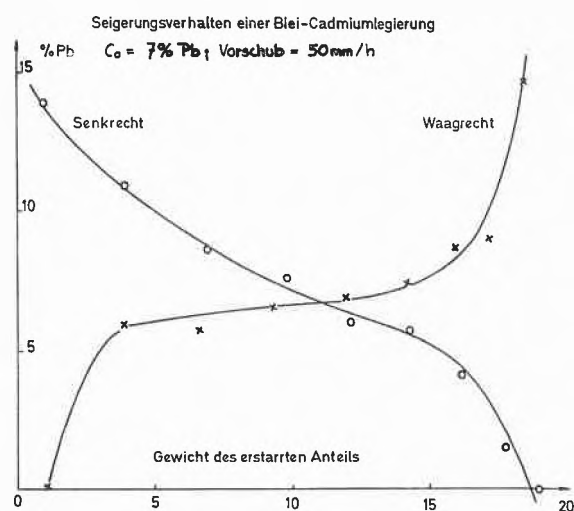


Abb. 11. Einfluß des Schwerefeldes auf die Seigerung

Eine Blei/Cadmium-Legierung mit 10% Blei als Ausgangskonzentration ergibt in Abhängigkeit der Lage die in Abb. 11 dargestellte Bleiverteilung längs des einseitig erstarrten Barrens. Die Kurve für waagrechte Erstarrung entspricht den aus dem Zustandsdiagramm gegebenen Verteilungsverhältnissen, während dieselbe Mischung bei senkrechter Seigerung, sonst denselben experimentellen Bedingungen, eine völlige Umkehrung des Trenneffektes ergibt.

Eine Voraussage auf das Seigerungsverhalten eines gegebenen Systems in Funktion der Lage ist aus dem Zustandsdiagramm also nur insofern möglich, daß waagrechte Versuchsführung die den Phasenverhältnissen entsprechende Verteilung ergibt. Richtwerte zum Lageeinfluß lassen sich jedoch aus der Überlegung herleiten, daß zwischen der homogenen Schmelze und dem erstarrten Teilstück ein Temperaturgebiet durchlaufen werden muß, in dem Schmelze und Kristalle nebeneinander auftreten – das T-C/Feld zwischen Liquidus- und Soliduslinie. In diesem Zweiphasengebiet können sich Sedimentationseffekte der Seigerung überlagern (Konzentrationsverschiebungen durch Sedimentation sind in der Metallkunde und in der Petrographie bekannt).

Diese Erklärung wird durch die folgenden drei Tatsachen gestützt:

1. Der Dichteunterschied zwischen Festem und Flüssigem ist in allen untersuchten Systemen den lagebedingten Verschiebungen proportional.
2. Langsamere Erstarrung verstärkt den Sedimentationseffekt.
3. Flachere Temperaturgradienten führen ebenfalls zu verstärkter Sedimentation.

Wenn auch die Berechnung eines Sedimentationsfaktors – z.B. gestützt auf das Stokessche Gesetz – bisher nicht möglich ist, so läßt sich doch aus Dichtewerten, besser aus der Differenz der Dichte fest-flüssig, die Richtung dieses Zusatzeffektes beurteilen. Diese Feststellung ermöglicht die Wahl der günstigsten Erstarrungsrichtung – waagrecht, senkrecht abwärts oder aufsteigend – für ein gegebenes System. Besonders interessant wird der Einfluß der Sedimentation bei gerichteten Erstarrungsvorgängen noch dadurch, daß sie die einzige Möglichkeit bieten, die Trennrichtung – bezogen auf das T/C-Diagramm – umzukehren.

Es ist nicht möglich, und es wäre vielleicht auch wenig sinnvoll, all diese mitbestimmenden Faktoren in einer einzigen, allgemeingültigen Seigerungs- oder Zonenschmelzgleichung zusammenzufassen. Fest steht nur, daß jede einphasig schmelzbare Mischung durch Seigerungsprozesse, vor allem durch repetierbares Zonenschmelzen, in ihre Komponenten aufgespalten werden kann, daß sich die Art der Endprodukte und deren Trennrichtung qualitativ voraussagen lassen.

Als Höchstreinigungsverfahren hat sich das Zonenschmelzen ohne Zweifel bewährt. Daß sich jedoch dieser wiederholbare, gesteuerte Erstarrungsprozeß auch für andere Probleme vorteilhaft einsetzen läßt, zeigen die folgenden Beispiele.

Es steht fest, daß verschiedene Verunreinigungen einer Hauptkomponente unterschiedliche Segregationskoeffizienten aufweisen und daß in hochverdünnten Systemen mit einem individuellen, konstanten Trennverhältnis gerechnet werden darf. Betrachten wir daher die Zonenreinigung nicht von der Hauptkomponente, sondern von den Verunreinigungen her, wird diese zum ausgezeichneten, selektiven Spurenanreicherungsverfahren. Es ist nicht nur möglich, Spurenelemente soweit anzureichern, daß ihr analytischer Nachweis gelingt, sondern ihr nun bestimmbarer Gehalt – z.B. am Barrenende – läßt bei bekannten Erstarrungsbedingungen auch semiquantitative Schlüsse auf den Restgehalt im reinen Barrenstück und auf den anfänglichen Durchschnittsgehalt zu. Es ist eigentlich erstaunlich, daß diese analytische Möglichkeit kaum ausgenutzt wird. Handelt es sich doch bei Spurenanreicherungsproblemen um hochverdünnte Systeme; die einfachen Randgleichungen sind daher noch zulässig, die Resultate dementsprechend recht genau.

¹¹ J. TROXLER, Diss. ETH 1968: Über das Seigerungsverhalten binärer Systeme beliebiger Konzentration.

Wie schon mehrfach erwähnt, sind die Zustandsdiagramme der untersuchten Systeme die wichtigste Basis zur Beurteilung der durch gerichtete Erstarrung erzielbaren Trenneffekte und der dabei als Endprodukte möglichen Substanzen. Konsequenterweise müßten sich umgekehrt aus der durch Seigerung erreichten Konzentrationsverteilung innerhalb eines gerichtet erstarrten Barrens Rückschlüsse auf das T/C-Diagramm der Mischschmelze ergeben.

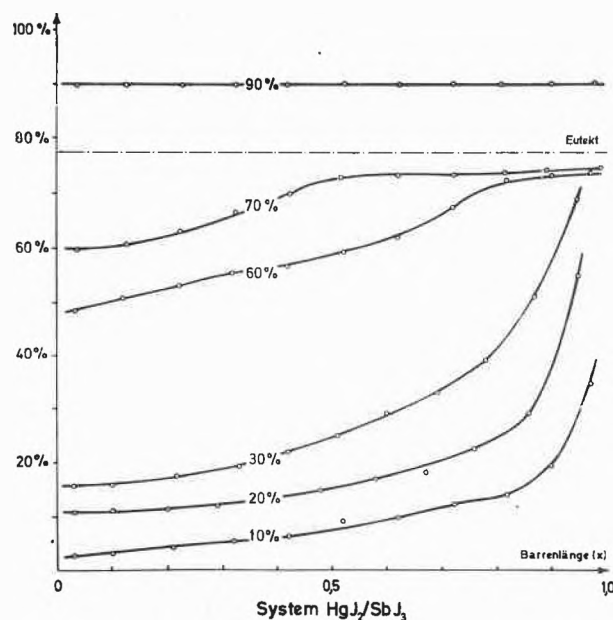


Abb. 12. Konzentrationsverteilung nach gerichteter Erstarrung und Zustandsdiagramm

Diese Meßreihe zum einfachen Eutektsystem $\text{HgJ}_2/\text{SbJ}_3$ ¹² zeigt für verschiedene Ausgangsmischungen den jeweiligen, analytisch bestimmten Gehalt an SbJ_3 längs des geseigerten Barrens. Die Eutektzusammensetzung liegt bei 77,5% HgJ_2 ; erstarrt wurde senkrecht mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 4 mm/h.

Während die niedrig konzentrierten Mischungen (10 bis 30% HgJ_2) zu normalen Verteilungskurven führen, bricht bei höheren Konzentrationen (60 bis 70% HgJ_2) und bei Erreichung der Eutektzusammensetzung jede Seigerung ab. Aus der Extrapolation der erreichten Grenzkonzentration ergibt sich angenähert das Eutektverhältnis.

Mischungen auf der SbJ_3 -Seite des Eutekts weisen jedoch im Widerspruch zum T/C-Diagramm keine Konzentrationsveränderung längs des Barrens auf. Diese Diskrepanz erklärt sich daraus, daß bei diesen Mischverhältnissen Sedimentationseffekte – HgJ_2 ist im Überschuß und wesentlich schwerer als die Schmelze – der Seigerung entgegenlaufen.

Weil der Seigerungsquotient dem isothermen Konzentrationsverhältnis zwischen Solidus- und Liquiduslinie eines Zustandsdiagramms entspricht, müßte sich

auch aus ihm und einer dieser Kurven die zweite bestimmen lassen. Dies könnte nicht nur eine Bestätigung thermoanalytischer Messungen, sondern auch eine Präzisierung oft schwer bestimmbarer Randwerte ermöglichen. Allerdings sind derartige Rückschlüsse recht ungenau. Es werden dabei ja Ergebnisse dynamischer Messungen mit stationären Gleichgewichtsverhältnissen gekoppelt, ohne daß eine exakte, mathematische Beziehung zwischen ihnen und zwischen all den verschiedenen «Störfaktoren» bei Seigerungsprozessen besteht. Präzisionsbestimmungen von Phasenverhältnissen aus Seigerungswerten werden daher erst möglich sein, wenn eine allgemeine, genaue Zonenschmelzgleichung entwickelt werden kann.

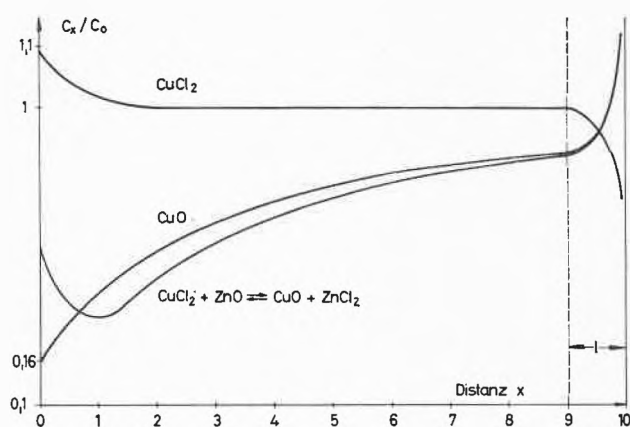


Abb. 13. Beeinflussung der Seigerung durch Schmelzzuschläge¹³

Abb. 13 zeigt die Verteilungsverhältnisse von Kupfer in Funktion der Barrenlänge für die drei Mischungen: $\text{ZnCl}_2/\text{CuCl}_2$; ZnCl_2/CuO ; $\text{ZnCl}_2\text{CuCl}_2 + \text{ZnO}$ nach einem Zonendurchgang bei einem Ausgangsgehalt an CuCl_2 von 1% (waagrechte Versuchsanordnung).

Eindeutig geht aus dem Kurvenvergleich hervor, daß der ZnO -Zuschlag eine Umlagerung des reinen Chloridsystems ins ZnCl_2/CuO -System bewirkt, daß sich also in der flüssigen Zone die Bruttoreaktion $\text{CuCl}_2 + \text{ZnO} = \text{CuO} + \text{ZnCl}_2$ abspielt, was eine wesentlich bessere Abtrennung des Kupfers ermöglicht.

Außer durch Zuschläge läßt sich ein Mischsystem auch durch Reaktionen zwischen Schmelze und Gasphase beeinflussen. Eines der schönsten Beispiele hierzu ist die Entfernung von Bor aus Silicium durch Verwendung von feuchtem Wasserstoff als «Schutzgas» während der Zonenreinigung. Bor wird dabei zu Boroxyd umgesetzt, und dessen Abtrennung ist – im Gegensatz zu metallischem Bor – durch Seigerung möglich. Wie wirksam Reaktionen mit der Gasphase sein können, verdeutlicht auch das folgende Diagramm (Abb. 14).

¹² A. GÄUMANN, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 543.

¹³ A. GÄUMANN, *Chimia* 18 (1964) 300.

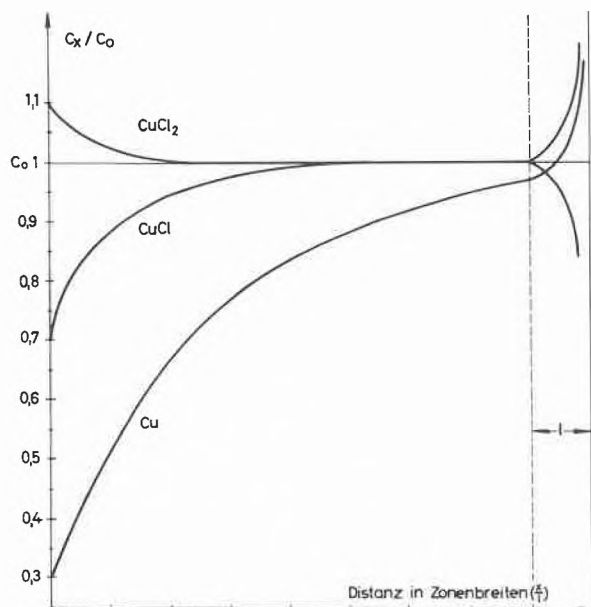


Abb. 14. Beeinflussung der Seigerung durch Reaktionen mit der Gasphase

Die drei analytisch nach einem Zonendurchgang bestimmten Verteilungskurven entsprechen den Systemen $\text{ZnCl}_2/\text{CuCl}_2$; $\text{ZnCl}_2/\text{CuCl}$; ZnCl_2/Cu mit einem Grundgehalt von jeweils 1% Kupfer, wie sie mit Argon als Schutzgas bei waagrecht Versuchsführung erhalten werden. Mit Wasserstoff als Schutzgas dagegen tritt unbeachtet der Ausgangsmischung nur die dem System ZnCl_2/Cu entsprechende Segregationskurve auf. In der Schmelzzone wird also CuCl_2 bei etwa 300 °C durch Wasserstoff bis zu Metall reduziert.

Wenn bei der Zusammenfassung der Grundlagen behauptet wurde, jede einphasig schmelzbare Mischung könne durch Seigerungsprozesse aufgetrennt werden, so bedarf dies in zweierlei Hinsicht noch einer Ergänzung.

Das soeben besprochene Verteilungsdiagramm (Abb. 14) zeigt eine sehr starke Seigerung für Kupfermetall in Zinkchlorid. Es steht jedoch fest, daß die Löslichkeit von Kupfer in dieser Salzschnmelze längst nicht 1% beträgt, daß also die Schmelzzone zweiphasig sein muß. Wie sich jedoch feste Partikel in einer Schmelze beim Seigern verhalten, ist nicht abzuschätzen, da sich unter diesen Bedingungen Sedimentation und konstitutionelle Unterkühlung besonders stark bemerkbar machen müssen. Es läßt sich daher nur festhalten, daß auch bei übersättigten, zweiphasigen Schmelzen Seigerungseffekte auftreten können.

Die einzelnen Komponenten eines Mischsystems müssen selbstverständlich genügende thermische Stabilität bei mehrmaligem Schmelzen und Erstarren besitzen, untereinander nicht reagieren und bei der Zonentemperatur einen vernachlässigbar kleinen Dampfdruck aufweisen. Ein Nichtbeachten dieser letzten Bedingung führt zur Verdampfung der entsprechenden Komponente, was einerseits eine zusätzliche Trennung bedeuten kann, andererseits jedoch die Ergebnisse des Erstarrungsvorganges wesentlich verfälscht.

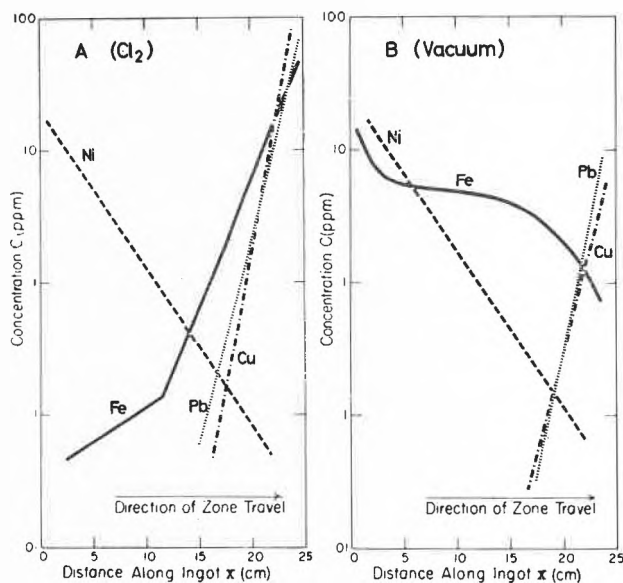


Abb. 15. Dampfdruck und Seigerung

Die beiden Figuren der Abb. 15 entsprechen den Ergebnissen zweier Versuchsreihen über das Verhalten von je 10 ppm Pb-, Ni-, Cu- und Eisenchlorid in Silberchlorid¹⁴. Beide Diagramme geben die Verteilungsverhältnisse bei identischen apparativen Bedingungen nach 70 Zonen wieder. Der einzige Unterschied besteht darin, daß in einem Fall unter 1 Atm Chlor, im andern unter Vakuum gearbeitet wurde. Während für Pb, Ni, Cu kein Klimaeinfluß feststellbar ist, scheint sich die Seigerungsrichtung bei Eisenchlorid umzukehren, was im Widerspruch zum T/C-Diagramm stehen würde. Diese Umkehr hat jedoch mit dem gerichteten Erstarrungsprozeß nichts zu tun, sondern sie ist durch selektives Abdampfen und Rückkondensieren des Eisenchlorides bedingt.

Die allgemeine Beurteilung der für gesteuerte, einseitige Kristallisationsprozesse maßgebenden Grundlagen und die verschiedenen Beispiele zeigen, daß die Möglichkeiten des Zonenschmelzens keineswegs mit der Präparation höchstreiner Stoffe erschöpft sind. Über die erzielbaren Effekte lassen sich allerdings nur qualitative Aussagen machen, denn trotz des reichhaltigen Tatsachenmaterials sind wir von einer exakten, allgemeinen Lösung der Zonenschmelzvorgänge noch weit entfernt.

Die Einseitigkeit, mit der vor allem in der Praxis multiplikative Erstarrungsvorgänge nur als Höchstreinigungsverfahren eingesetzt werden, erklärt wohl diese Diskrepanz zwischen der technologischen Bedeutung des Verfahrens und seiner theoretischen Beherrschung. Die Zonenreinigung und ihre Erweiterung auf Zonenschmelzen und Zonenkristallisieren beliebiger Systeme scheinen so betrachtet ein interessantes Beispiel dafür, daß oft der technische Fortschritt der Grundlageforschung vorausseilt, ja erst den Impuls zur wissenschaftlichen Ergründung, zur theoretischen Bearbeitung eines Problems gibt.

Die eigenen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurden uns in verdankenswerter Weise durch Mittel des Institutes für Technische Physik an der ETH, der Stiftung und des Entwicklungsfonds Seltene Metalle und des Schweizerischen Nationalfonds ermöglicht.

¹⁴ F. MOSER, J. Appl. Physics 32 (1961) 48.

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

Antibiotika-Membranelektroden zur selektiven Erfassung von Kaliumionenaktivitäten*

Summary

A potassium selective membrane electrode using the antibiotic nonactin as membrane component showing a selectivity of potassium over sodium of approximately 100 is described.

Gewisse Antibiotika zeigen eine ausgeprägte Ionenspezifität, die auf einer Komplexbildung dieser Verbindungen mit Kationen beruht^{1, 2, 3}. Die Makrotetrolide Nonactin und Monactin⁴ sowie das Cyclododecadeptid Valinomycin⁵ komplexieren bevorzugt mit Kaliumionen^{1, 2}. So liegen die Komplexbildungskonstanten in Methanol für Kaliumionen um einen Faktor 38, 230 bzw. > 650 über den entsprechenden Konstanten der Natriumionen für Nonactin, Monactin bzw. Valinomycin. Aufgrund dieser Tatsachen und früheren elektromotorischen Untersuchungen eignen sich derartige Verbindungen für Membranelektroden zur Erfassung von Kalium- in Gegenwart von Natriumionen¹. Ergebnisse von EMK-Messungen an der Meßkette

Ag; AgCl, LiCl 0,1M (pH = 8) || Antibiotikum in Nujol-Oktan-2 || Meßgut | 0,1M NH₄NO₃ | KCl ges., Hg₂Cl₂; Hg (1)

sind für Nonactin in Abb. 1 wiedergegeben. Die Membran bestand aus einer Suspension von 25% Nonactin in Nujol (2 Teile)/Oktan-2 (1 Teil), die auf ein Millipore-Filter** aufgebracht wurde. Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß im Kaliumionenaktivitätsbereich 10⁻⁴M bis 10⁻³M eine theoretische Elektrodenfunktion vorliegt

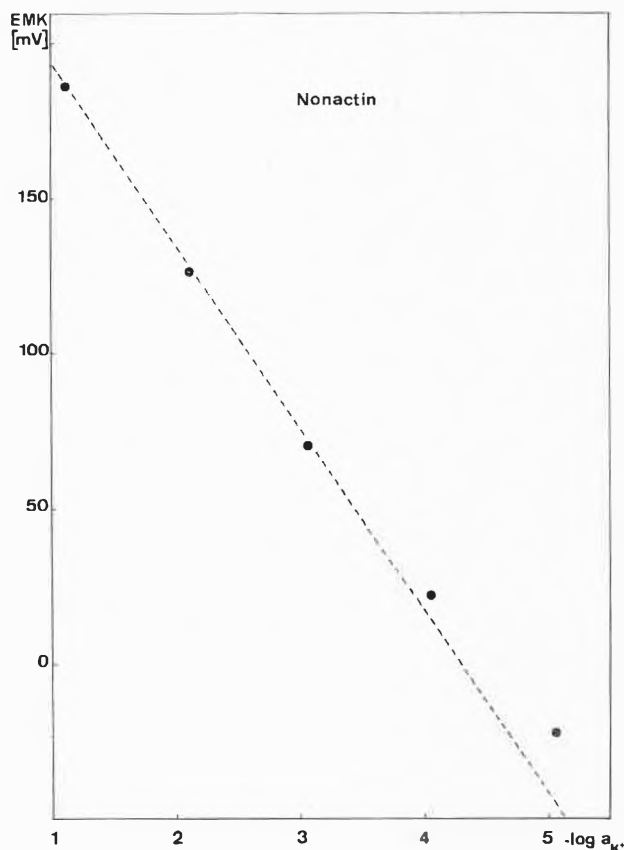
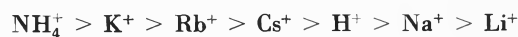


Abb. 1. EMK von Meßkette (1) als Funktion der Kaliumionenaktivität des Meßgutes (Durchschnitte der Meßergebnisse von zwei Meßketten)

(eingezeichnete Gerade). Die Abweichungen von der theoretischen Elektrodenfunktion betragen bei 10⁻⁴M etwa 8 mV.

Durch Messungen an 0,1M Salzsäure bzw. an jeweils 0,1M Lösungen der Chloride der Kationen X in Wasser bei pH = 8 konnten gegenüber Kaliumionen die in der Tabelle wiedergegebenen Selektivitätskonstanten K_{XK}^{Pot} ermittelt werden⁶. Die Selektivitätsreihenfolge der Meßkette (1) ist dementsprechend:



* G. EISENMAN, *Glass Electrodes for Hydrogen and other Cations. Principles and Practice*, Marcel Dekker, Inc., New York 1967.

* Eingegangen am 20. Januar 1969.

** Typ MF der Firma Millipore Filter Corp., Bedford (Mass., USA).

¹ Z. ŠTEFANAC und W. SIMON, *Chimia* 20 (1966) 436; *Microchem. J.* 12 (1967) 125.

² LAVINIA A. R. PIODA, H. A. WACHTER, R. E. DOHNER und W. SIMON, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 1373. H.-K. WIPF, LAVINIA A. R. PIODA, Z. ŠTEFANAC und W. SIMON, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 377.

³ LAVINIA A. R. PIODA, H.-K. WIPF und W. SIMON, *Chimia* 22 (1968) 189.

⁴ R. CORBAZ, L. ETLINGER, E. GÄUMANN, W. KELLER-SCHIERLEIN, F. KRADOLFER, L. KNEIPP, V. PRELOG und H. ZÄHNER, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 1445. J. BECK, H. GERLACH, V. PRELOG und W. VOSER, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 621. J. DOMINGUEZ, J. D. DUNNITZ, H. GERLACH und V. PRELOG, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 129. H. GERLACH und V. PRELOG, *Liebigs Ann. Chem.* 669 (1963) 121. W. KELLER-SCHIERLEIN und H. GERLACH, *Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe* 26 (1968) 161.

⁵ H. BROCKMANN, M. SPRINGORUM, G. TRÄXLER und I. HÖFER, *Naturwiss.* 50 (1963) 689. M. M. SHERMYAKIN, N. A. ALDANOVA, E. I. VINOGRADOVA und M. YU. FEIGINA, *Tetrahedron Letters* 28 (1963) 1921.

Tabelle 1. Selektivitätskonstanten K_{XK}^{Pot} (25°C)

Selektivitätskonstante	Kation X						
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	NH ₄ ⁺	H ⁺
K_{XK}^{Pot}	1780	150	1	2,4	32	0,4	55

und steht in Übereinstimmung mit einer der bei kationenspezifischen Glaselektroden beobachteten Selektivitätssequenzen für Alkalikationen⁶.

Die hier beschriebenen Membranelektroden zeigen Selektivitäten von Kalium- gegenüber Natriumionen, die um mindestens etwa eine Größenordnung über jenen von handelsüblichen ionenselektiven Glaselektroden liegen^{6, 7}. Die ermittelten Selektivitäten sind mit den entsprechenden Komplexbildungskonstanten vereinbar². Bedingt durch den gegenüber Glaselektroden um etwa zwei Größenordnungen geringeren Anspruch auf Protonen erübrigt sich in den meisten Fällen eine Pufferung des Meßgutes.

Im Bereich der Konzentrationen 10^{-1} bis 10^{-3} M an Kaliumionen stellen sich die Potentiale in weniger als einer Minute um $\pm 0,5$ mV auf einen stationären Wert ein, der sich um weniger als 1 mV/h ändert. Nachteilig wirken sich die hohen Membranwiderstände aus, die bei Membrandurchmessern von 5 mm um 3000 M Ω und mehr liegen.

In Übereinstimmung mit der gegenüber Natriumstark bevorzugten Komplexbildung mit Kaliumionen

⁷ Z. ŠTEFANAC und W. SIMON, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 74.

Schwefeldifluorid*

Summary

The last missing link in the series of binary sulfur fluorides SF₂, which is produced in minor quantities by the reaction of silver fluoride and sulfur but not from the decomposition of either FSSF or SSF₂, could be prepared in high yield by the reaction of SCl₂ with mercuric fluoride at low vapour pressures. Sulfur difluoride is a very unstable compound which decomposes rapidly into sulfur, sulfur tetrafluoride and disulfur difluoride.

Schwefeldifluorid ist eine Verbindung, hinter der zu Recht in der kritischen Literatur bis jetzt ein Fragezeichen steht. Es ist vermutet worden, daß SF₂ in geringer Menge neben S₂F₂ bei der Umsetzung von Schwefel mit Silberfluorid¹⁻⁵ und durch spontanen Zerfall aus Dischwefeldifluorid^{3, 4, 6, 7} entstehen kann. Daß die Umsetzung von AgF mit S neben den bekannten Stoffen

von Valinomycin lassen sich mit dieser Verbindung hochselektive Elektroden herstellen. So ergibt Valinomycin in Phenyläther als Lösungsmittel auf Millipore-Filter** Flüssigkeitsmembrane mit linearem Anspruch auf Kaliumionen im Bereich 10^{-1} bis 10^{-5} M und Selektivitäten von Kalium- über Natriumionen von etwa 5000 bei Elektrodenwiderständen um 1 M Ω . Eine ausführlichere Arbeit über diese den ionenselektiven Glaselektroden deutlich überlegene Membranelektrode ist in Vorbereitung.

Experimentelles

Die Potentialmessungen erfolgten mit Hilfe eines integrierenden Digitalvoltmeters (Modell DY-2401C der Hewlett-Packard Co., Palo Alto, California, USA). Als Impedanzwandler am Eingang des Digitalvoltmeters diente ein Gleichstrom-Meßverstärker Typ 71S der Firma Knick, Berlin 37 (Deutschland). Die Meßanordnung entsprach im wesentlichen früheren Angaben¹. Das Meßgut bestand jeweils aus Lösungen der Chloride der untersuchten Kationen in Wasser gepuffert auf pH = 8 mit Triäthanolamin (0,08 M)/Essigsäure (0,03 M). Die Ionenaktivitäten wurden aus den Konzentrationen unter Annahme der Gültigkeit der Debye-Hückelschen Gleichung abgeschätzt.

Die vorliegende Arbeit ist durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt 4312) unterstützt worden. Herrn Dr. H. BICKEL, CIBA AG, Basel, danken wir für die Überlassung des Nonactins.

LAVINIA A. R. PRODA und W. SIMON

Laboratorium für Organische Chemie
der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

SSF₂, FSSF und SF₄ noch weitere, allerdings bei Normaltemperatur unbeständige binäre Schwefel-Fluor-Verbindungen ergibt, konnten wir aus den NMR-Spektren des von -196 auf -140°C erwärmten Kondensates der gasförmigen Produkte dieser Reaktion entnehmen (vgl. Tabelle 1). Auf SF₂ deutet ein in der Nähe der ¹⁹F-Signale von OSF₂ (-74,5 ppm, ext. Ref. CFCl₃) und SSF₂ (-79,5 ppm) auftretendes Signal (-71 ppm) einer nur kurzzeitig und bei Temperaturen unterhalb -100°C beständigen Verbindung. Besonders interessant ist, daß vier mehrfach aufgespaltene Signale auf das Vorliegen einer Schwefel-Fluor-Verbindung mit vier voneinander verschiedenen Fluoratomen hinweisen. Möglicherweise handelt es sich hier um eine «Molekülverbindung» aus

* Eingegangen am 20. Januar 1969. Vorläufige Mitteilung, Kurzfassung eines Vortrages im Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen am 31. Oktober 1968.

¹ O. RUFF, *Angew. Chem.* 46 (1933) 739.

² W. LUCHSINGER, Dissertation Technische Hochschule Breslau, 1935.

³ M. TRAUTZ und K. EHRMANN, *J. Prakt. Chem.* 142 (1935) 79.

⁴ L. M. DUBNIKOV und N. J. SORIN, *Zurnal Obsej Chim.* 17 (1947) 185.

⁵ D. K. PADMA und S. R. SATYANARAYANA, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 28 (1966) 2432.

⁶ O. GLEMSE, W. D. HEUSSNER und A. HAAS, *Naturwiss.* 50 (1963) 402.

⁷ W. D. HEUSSNER, Dissertation Universität Göttingen, 1964.

Tabelle 1. ^{19}F -NMR-Spektrum des flüssigen Produktes der Umsetzung von Silberfluorid mit Schwefel bei -140°C Chemische Verschiebungen in ppm (ext. Ref. CFCl_3)

bekannte binäre Schwefel-Fluor-Verbindungen		unbekannte	
SF_4 — 90	} Triplets	A — 71	(SF_2 ?)
— 34		B_1 — 52	} Oktetts
SSF_2 — 79,5		B_2 — 5	
$\text{FSSF} + 120$		$\text{B}_3 + 26,5$	
		$\text{B}_4 + 215$	
		C + 202	
		D + 203	

SF_2 und einer der beiden isomeren Formen von S_2F_2 . (Daß FSSF und SSF_2 keine Molekülverbindung miteinander bilden, geht daraus hervor, daß sich FSSF bei -80°C im Verlaufe von 30 Tagen in NMR-Proberöhrchen aus Glas stetig bis zu 98% in SSF_2 umwandelt⁸.) Weitere einfache Signale mit im Vergleich zu CFCl_3 positiver chemischer Verschiebung deuten darauf, daß auch Difluorpolysulfane, S_xF_2 , Produkte der AgF -S-Reaktion sein können.

Bei mehr als sechsjähriger Beschäftigung mit den beiden Isomeren des Dischwefeldifluorids konnten wir niemals beobachten, daß eine dieser Verbindungen spontan in SF_2 und Schwefel zerfällt. Es ergab sich jedoch, daß man Schwefeldifluorid – allerdings nur als unbeständiges Primärprodukt – auch durch Umsetzung von Schwefeldichlorid-Dampf bei niedrigen Drucken mit Verbindungen erhalten kann, welche «anionaktives» Fluor enthalten, wie z. B. aktives Kaliumfluorid aus Kaliumfluorosulfid⁹ oder Quecksilber(II)-fluorid. Der eindeutige Nachweis der Verbindung gelingt insbesondere massenspektroskopisch (vgl. Abb. 1). Das NMR-Signal bei -71 ppm ist auch im Gemisch der Umsetzungsprodukte von SCL_2 mit KF , HgF_2 und SSF_2 oder SF_4 zu beobachten.

Schwefeldifluorid ist eine äußerst zersetzliche, gasförmig nur in hochverdünntem Zustand ($p < 0,1$ mm Hg) kurzzeitig beständige, äußerst flüchtige Verbindung, welche Glas und die Wände von Reaktionsgefäßen aus Metallen viel rascher angreift als die beiden S_2F_2 -Isomeren. Wiederholt konnte beobachtet werden, daß der Zerfall von SF_2 primär ganz vorwiegend Schwefel und Schwefeltetrafluorid liefert: $2 \text{SF}_2 \rightarrow \text{S} + \text{SF}_4$. Durch Umsetzung mit dem gebildeten Schwefel entsteht als weiteres Zersetzungsprodukt Thiothionylfluorid¹⁰: $\text{S} + \text{SF}_2 \rightarrow \text{SSF}_2$. Daß die thermodynamische Stabilität in der Reihenfolge $\text{SF}_4 > \text{SSF}_2 > \text{FSSF} > \text{SF}_2$ stark abnimmt, ist nicht überraschend; für die Oxide des Schwefels gilt bekanntlich die entsprechende Instabilitätsfolge: $\text{SO}_2 > \text{SSO} > \text{SO}$ ¹¹. Die bemerkens-

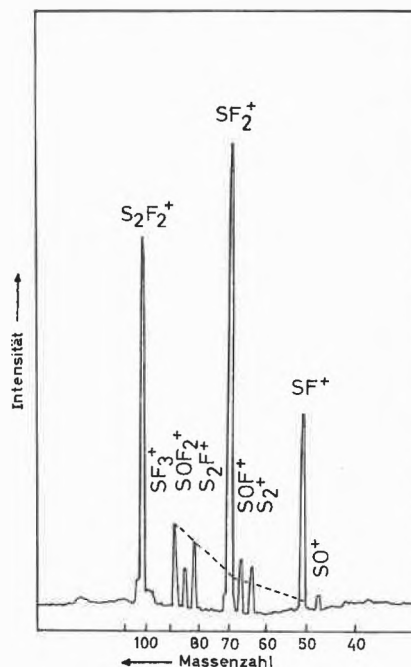
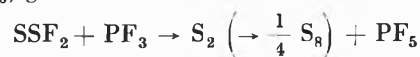
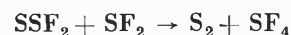


Abb. 1. 70-eV-Massenspektrum eines Gemisches aus Schwefeldifluorid, Dischwefeldifluorid und Schwefeltetrafluorid. Die gestrichelte Linie deutet das Verhältnis der Intensitäten der Fragmente SF_2^+ , SF_2^+ und SF^+ im Falle des Massenspektrums des reinen Schwefeltetrafluorids an. Reines SSF_2 ergibt ein Signalthöhenverhältnis $\text{S}_2\text{F}_2^+ : \text{SF}_2^+ = 100 : 3$

werte kinetische Unbeständigkeit des Schwefeldifluorids ist unseres Erachtens dadurch zu erklären, daß bei seiner Darstellung ein Stoff schwer auszuschließen ist, der seine Zersetzung katalysiert. Einen Hinweis auf den Zersetzungsmechanismus des Schwefeldifluorids liefert die Umsetzung von Phosphortrifluorid (welches SF_2 nahesteht) mit Thiothionylfluorid in flüssiger Phase zu Phosphorpentafluorid, das SSF_2 weiterhin katalytisch zu Schwefel und SF_4 zersetzt und schließlich als $\text{SF}_4 \cdot \text{PF}_5$ ($\text{SF}_3^+\text{PF}_6^-$) gebunden wird:



Sicher reagiert SF_2 mit S_2F_2 , welches bei allen Bildungsreaktionen von SF_2 kaum auszuschließen ist, entsprechend



(Die Möglichkeit der Rückbildung von S_2F_2 aus S_2 und SF_2 erklärt schließlich die katalytische Wirksamkeit von S_2F_2 .) Tatsächlich ergab eine mehrfache massenspektroskopische Analyse eines Gemisches aus SF_2 , S_2F_2 und SF_4 , daß bei der Umwandlung von SF_2 in SF_4 gleichzeitig vorhandenes S_2F_2 verbraucht wird. (Die Schwefel-Fluor-Verbindung SF_2 hat also den Feind in den eigenen Reihen, d. h. innerhalb der Stoffklasse der Schwefelfluoride selbst!)

F. SEEL, E. HEINRICH, W. GOMBLER und R. BUDENZ

Institut für anorganische Chemie
der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

⁸ Durch diesen Versuch wird eine früher geäußerte Vermutung widerlegt. Vgl. F. SEEL und R. BUDENZ, *Chem. Ber.* 98 (1965) 251.

⁹ F. SEEL und D. GÖLITZ, *Z. anorg. allg. Chem.* 327 (1964) 28.

¹⁰ Vgl. hierzu auch F. SEEL, *Chimia* 22 (1968) 79.

¹¹ Vgl. z. B. P. W. SCHENK und R. STEUDEL, *Angew. Chem.* 77 (1965) 437.

Chronik



Prof. Dr. A. Engeler, St. Gallen, zum 70. Geburtstag

Es mag sicher viele Freunde und Bekannte von Professor Engeler überraschen, daß er bereits am 18. Februar 1969 seinen 70. Geburtstag feiern kann. Zu diesem Festtage entbieten wir ihm die herzlichsten Glückwünsche.

Das Lebenswerk von Professor Engeler galt ganz der Materialprüfung, und zwar insbesondere auf dem Gebiete der Faserstoffe. Vor wenig mehr als einem Jahr hat Professor Engeler die Direktion der Hauptabteilung C der EMPA in St. Gallen niedergelegt. Volle 45 Jahre war er dort tätig gewesen, während gut der Hälfte seines Wirkens an der Spitze stehend. Aufbauend auf der soliden Grundlage der an der ETH erworbenen Kenntnisse, hat er das Arbeitsgebiet der EMPA-C in seiner gesamten stofflichen und methodischen Breite gepflegt und entscheidend gefördert. Ein besonderes Anliegen war es ihm, das, was die EMPA durch ihre Prüfungen, durch systematische

Untersuchungen und schließlich auch durch eigentliche Forschungsarbeiten an Kenntnissen und Erfahrungen gewonnen hatte, der Industrie, dem Gewerbe und einer weiteren Öffentlichkeit zur Kenntnis zu bringen, um es damit zu nutzbringender Auswertung gelangen zu lassen.

Auch die technologische Ausbildung der angehenden Wirtschaftsfachleute lag Professor Engeler stets am Herzen. Vielen Absolventen der Hochschule St. Gallen hat er ein wertvolles Rüstzeug für die Praxis durch seine Technologievorlesungen vermittelt und für die Studenten anlässlich der Exkursionen erste direkte Kontakte mit der industriellen Wirklichkeit geschaffen.

Mögen ihm auch im achten Lebensjahrzehnt die volle Arbeitskraft und das lebendige Interesse an all dem, was er mit so viel Geschick und Hingabe pflegen und fördern konnte, erhalten bleiben.

Universität Bern. Dr. NIKLAUS TÜLLER, Oberassistent am Pharmazeutischen Institut, wurde mit einem Lektorat für Reaktionsmechanismen der organisch-präparativen pharmazeutischen Chemie betraut.

Universität Neuenburg. Kürzlich konnten die neuen Institute für Chemie und Metallurgie der Universität Neuenburg eingeweiht werden. Das Chemie-Institut ist mit kostspieligen Apparaturen ausgerüstet, die dank substantieller Hilfe der Basler chemischen Industrie und des Beitrages von regionalen Industrien angeschafft werden konnten. Es wird sich der Grundlagenforschung und der angewandten Chemie widmen und mit den andern schweizerischen Universitäten zusammenarbeiten. Das Metallurgie-Institut, das sich in der Erforschung des festen Zustandes der Metalle und den industriellen Legierungen spezialisiert, ist das einzige seiner Art in der Schweiz.

Eidgenössische Technische Hochschule. Es haben sich habilitiert: Dr. GERHARD BAYER für Kristallographie und WALTER LORENZ HARTMANN für betriebliche Unfallverhütung sowie Systemsicherheitsanalysen.

† *Jean Weigle.* In Pasadena (Kalifornien) ist im Alter von 67 Jahren Prof. Dr. JEAN WEIGLE, Honorarprofessor der Universität Genf, gestorben. Professor WEIGLE hatte während achtzehn Jahren den Lehrstuhl für Physik an der Universität Genf inne. 1948 verließ er das Genfer Physikalische Institut, um sich am Technologischen Institut von Pasadena der Molekularbiologie zu widmen.

Informationen

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 20. Februar: Dr. R. KÖSTER (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr), Organoborane in der präparativen Chemie. – 6. März: Prof. Dr. A. R. KATRITZKY (School of Chemical Sciences, University of East Anglia, Norwich), Heterozyklische Tautomerie (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie der Universität Basel).

Chemische Gesellschaft Freiburg. 18. Februar: Prof. Dr. H. DAHN (Institut de chimie organique, Université de Lausanne), Sauerstoffisotope in der organischen Chemie. – 11. März: Prof. Dr. H. GERISCHER (Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Technische Hochschule, München), Ladungsträgerinjektion in der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Elektrolyt unter der Wirkung von Licht (jeweils 17.15

Uhr im großen Hörsaal des Chemischen Instituts der Universität Freiburg).

Chemische Gesellschaft Zürich. 19. Februar: Prof. Dr. A. WELLER (Max-Planck-Institut für Spektroskopie, Göttingen), Photochemische und chemolumineszente Elektronenübertragung (18.15 Uhr im Hörsaal D2 des Chemiegebäudes der ETH, Zürich).

Société Vaudoise des Sciences Naturelles. 19. Februar: Prof. Dr. H. G. WAGNER (Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen), Atomreaktionen in der Gasphase. – 5. März: Dr. H. R. PFISTER (Ciba AG, Basel), Thema noch nicht bekannt (jeweils 17.30 Uhr im Auditorium XII, Ecole de Chimie, Lausanne).

Photographisches Kolloquium der ETH, Zürich. 20. Februar: Dr. M. HERZBERGER (ETH, Zürich), Neue Bildfehlertheorie (17.15 Uhr im Hörsaal 22f, Clausiusstraße 25).

INEL 69. Das Ausstellungsprogramm der 4. Internationalen Fachmesse für industrielle Elektronik, die vom 4. bis 8. März 1969 in den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel durchgeführt wird, umfaßt Bauelemente, Meßtechnik, Geräte für Steuerung, Regelung und Automatisierung, Leistungselektronik, Nachrichtenübertragung, Fabrikationseinrichtungen für elektronische Produkte, Fachliteratur sowie Dienstleistungsbetriebe und Administration (Datenverarbeitung). Eine besondere Attraktion wird die während der ganzen Dauer der Messe in Betrieb stehende Fabrikations- oder Produktionsstraße sein, die verschiedene Erzeugnisse der industriellen Elektronik herstellt, welche anschließend direkt in der Praxis Verwendung finden.

Europlastica. Die Internationale Brüsseler Messe veranstaltet vom 22. bis 30. März 1969 eine dritte Internationale Ausstellung für Kunststoffe. Adresse: Internationale Brüsseler Messe, Palais du Centenaire, Brüssel.

7. Tagung über Hochdruckforschung. Die European High Pressure Research Group veranstaltet in der Zeit vom 9. bis 11. April 1969 die obengenannte Tagung. Für nähere Auskunft und Anmeldung wende man sich an Dr. K.-F. SEIFERT, Mineralogisch-Petrologisches Institut der Universität, Poppelsdorfer Schloß, D-53 Bonn.

IAEO-Kolloquien. Für die folgenden Kolloquien der Internationalen Atomenergie-Organisation (IAEO) können beim Büro des Delegierten für Fragen der Atomenergie, Gurten-gasse 3, 3003 Bern, die Unterlagen bezogen werden: 1. Deuxième colloque sur la physique de la chimie et la fission, in Wien, vom 28. Juli bis 1. August 1969. 2. Journées d'études sur la contamination radioactive du milieu du point de vue de l'agriculture et de la santé publique, in Wien, vom 24. bis 28. März 1969. 3. Colloque sur le cancer radio-induit, in Athen, vom 28. April bis 2. Mai 1969. 4. Colloque sur les effets des rayonnements dans les matériaux pour réacteurs.

Ionenaustausch in der chemischen Industrie. Die Society of Chemical Industry veranstaltet vom 15. bis 18. Juli 1969 in London eine internationale Konferenz mit dem Thema «Ion Exchange in the Process Industries». Auskunft erteilt das General Secretary, Society of Chemical Industry, 14 Belgrave Square, London S. W. 1.

International Symposium on the Chemical Control of the Human Environment. Die Internationale Union für Reine und Angewandte Chemie (IUPAC) führt vom 14. bis 18. Juli 1969 das obengenannte Symposium in Johannesburg (Südafrika) durch. Das Thema gliedert sich in fünf Teile: 1. The Control of Air Pollution; 2. The Control of Water Supplies; 3. The Control of Agricultural Pests; 4. The Control of Health; 5. The Control of Toxic Substances of Biological Origin. Für Auskunft und Unterlagen für die Anmeldung wende man sich an das Organizing Secretary, IUPAC Symposium, P.O. Box 395, Pretoria (Republic of South Africa).

8. Internationale Chemiefasertagung 1969. Diese Veranstaltung findet vom 17. bis 19. Juli 1969 in Dornbirn statt. Sie wird dem Thema «Chemiefasern und ihre Verarbeitung» gewidmet sein. Nähere Auskunft erteilt das Österreichische Chemiefaserinstitut, Plößgasse 8, A-1041 Wien.

Enamine Chemistry ist das Thema eines internationalen Symposiums, das unter der Schirmherrschaft der Heterocyclic Group der Chemical Society am 15. und 16. Juli 1969 an der University of Salford (England) stattfinden wird. Um Näheres zu erfahren, wende man sich an P. W. HICKMOTT, Department of Chemistry, University of Salford, Salford M5 4WT (England).

International Summer Institute. Unter der Schirmherrschaft der Norwegischen Akademie der Wissenschaften, Oslo, veran-

stalten die University of Florida und die University of Uppsala ein Internationales Summer Institute über Quantenchemie, Festkörperphysik und Quantenbiologie, dessen erster Teil vom 29. Juli bis 10. August 1969 in Uppsala (Schweden) und dessen zweiter Teil vom 11. bis 31. August 1969 in Beitostølen (Norwegen) durchgeführt wird. Nähere Auskunft erteilt The Administrative Secretary, Uppsala Quantum Chemistry Group, Rundelsgränd 2A, Uppsala (Schweden).

Filtech 69. Die Internationale Ausstellung und Konferenz für Filtrier- und Aufbereitungstechnik, Filtech 69, wird vom 23. bis 26. September 1969 auf dem Olympiagelände in London abgehalten. Das Thema der Konferenz lautet «Auswahl von Filtrierausrüstungen». Näheres ist zu erfahren durch Filtech Exhibitions Ltd., 1 Katharine Street, Croydon CR9 1LB (England).

20. CITCE-Tagung. Vom 14. bis 20. September 1969 veranstaltet das Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques (CITCE) in Straßburg eine Tagung mit dem Thema «Transport Phenomena in Electrochemical Systems». Die Teilnehmerzahl ist beschränkt. Interessenten können sich bis spätestens am 15. April beim Generalsekretariat des CITCE, Dr. H. TANNENBERGER, Institut Batelle, route de Drize 7, 1227 Carouge-Genève, melden und Unterlagen für die Anmeldung anfordern.

Second International Colloquium on Gasdynamics of Explosions and Reactive Systems. Nach einem ersten erfolgreichen Symposium zu diesem Thema im September 1967 in Brüssel wird ein zweites unter der Schirmherrschaft der International Academy of Astronautics und der UDSSR Academy of Sciences vom 24. bis 29. August 1969 in Novosibirsk (UDSSR) durchgeführt. Anfragen sind zu richten an Dr. L. DEFFET, Director, C. R. I. P. E., Bosdellestraat 120, Sterrebeek (Belgien).

3. Internationaler Pflanzenschutzkongreß. Unter der Schirmherrschaft des Centre International pour la Coopération des Recherches en Agriculture und der Confédération Italienne de la Technique Agricole findet vom 6. bis 8. Oktober 1969 in Mailand der 3. Internationale Pflanzenschutzkongreß statt. Anfragen für Auskunft und Anmeldungen sind zu richten an das Secrétariat Général, CITA, Beethovenstraße 24, 8002 Zürich.

Verfahrenstechnik, Forschung und Lehre. Die im August 1968 erschienene Broschüre *Verfahrenstechnik, Forschung und Lehre* stellt eine Neuauflage der Broschüre *Verfahrenstechnik im In- und Ausland* des Jahres 1961 dar. In übersichtlicher Darstellung wird darin über Forschung und Lehre an 175 europäischen Instituten für Verfahrenstechnik bzw. an Instituten, die in enger Beziehung zu dieser Wissenschaft stehen, berichtet. Genannt werden Lehr- und Forschungsgebiete, wissenschaftliche Mitarbeiter, spezielle Einrichtungen und Größe der Institute. Erstmals enthält die Broschüre gegenüber der früheren, vergriffenen ein Verzeichnis der Forschungsschwerpunkte in Instituten. Behandelt wird ferner die Ausbildung in Verfahrenstechnik an den westdeutschen Hochschulen und Ingenieurschulen. Die von der Verfahrenstechnischen Gesellschaft im VDI herausgegebene Schrift ist durch den Verein Deutscher Ingenieure, Geschäftsstelle der Verfahrenstechnischen Gesellschaft, Postfach 1139, D-4 Düsseldorf 1, gegen eine Gebühr von DM 12,50 zu beziehen.

Beteiligung der Lonza an der Inrescor. Die Inrescor, AG für industrielle Forschung und Strahlennutzung, teilte mit, daß ihr die Lonza AG als Aktionärin beigetreten ist. Das Aktienkapital wurde in diesem Zusammenhang von 3 Millionen auf 4,5 Millionen Franken erhöht. Mit dieser Beteiligung sucht die Lonza den Zugang zur Anwendung strahlungschemischer Methoden in ihrem gesamten Tätigkeitsgebiet, insbesondere im Kunststoff- und Fasersektor. Inrescor erfährt durch den Beitritt der Lonza AG eine Verstärkung auf dem Sektor Chemie und eine Erweiterung ihrer finanziellen Basis, was der Realisierung weiterer Ausbaustufen zugute kommen wird.

Zur Frage der Benennung der Masseneinheit des Internationalen Einheitensystems (SI)

Die Masseneinheit des Internationalen Einheitensystems (SI) wird nach der Resolution 12 der 11. Generalkonferenz für Maß und Gewicht¹ Kilogramm benannt. Diese Benennung ist schon wiederholt kritisiert worden. Einerseits wirft man ihr vor, daß das Kilogramm zwar als Basiseinheit deklariert worden sei, daß die Benennung aber die Vorsilbe Kilo enthalte, womit die Masseneinheit als das Tausendfache der Einheit Gramm erscheine. Die andern Basiseinheiten, nämlich der Meter, die Sekunde, das Ampère, das Kelvin und die Candela, enthalten keine Vorsilben, die sie als Vielfache anderer Einheiten darstellen. In der Tat sind die dezimalen Vielfachen und Teile der SI-Masseneinheit durch Vorsilben zu bilden, die nicht wie sonst vor die Basiseinheit, sondern vor Gramm zu setzen sind, z.B. Milligramm. Überdies sagt man Tonne statt Megagramm. Vom Standpunkt der Systematik aus betrachtet, haftet damit der SI-Einheit der Masse ein Fehler an. Dieser stört aber deren praktische Verwendung nicht in einer ihren Gebrauch hindernden Weise.

Andererseits wirft man der Benennung Kilogramm vor, sie werde nicht nur im Sinne der Resolution 12 der 11. Generalkonferenz für die SI-Masseneinheit, sondern auch sehr häufig für die Einheit der Kraft des technischen Maßsystems benützt. Die Benennung Kilogramm ist während der Französischen Revolution durch französische Gesetze als Einheit des Gewichts eingeführt worden. Nun hatte und hat aber das Wort Gewicht mehrere Bedeutungen. Als Benennung von Körpern, die man bei einer Wägung auf eine Waagschale legt, hat das Wort «Gewicht» den Sinn von «Wägestück». Dieser Sinn kommt ihm auch zu in zusammengesetzten Ausdrücken wie Gewichtstein, Gewichtssatz, Eisengewichtspyramide. – Das Wort «Gewicht» dient auch als Benennung physikalischer Größen. Dabei hat es einerseits den Sinn von «Kraft» und andererseits den Sinn von «Masse». Die 3. Generalkonferenz hat im Jahr 1901 beschlossen, daß das Gewicht eine Kraft sei². Man hilft, Mißverständnisse zu vermeiden, wenn man sich bei dieser Auffassung des Ausdrucks «Gewichtskraft» bedient. Trotz des Beschlusses der Generalkonferenz wird in der täglichen Praxis das Wort «Gewicht» häufig verwendet, wenn der Begriff «Masse» gemeint ist oder wenn man «Stoffmengen» angeben will.

Es ist ja die Stoffmenge, die Handel und Verkehr unmittelbar interessiert. Diese wird zweckmäßig durch die Masse gemessen, die wie die Stoffmenge im Raumschiff im schwerelosen Zustand nicht verschwindet, im Gegensatz zur Gewichtskraft. Entsprechend der Auffassung des Gewichts als Kraft und als Masse war auch dem ursprünglich als Einheit des Gewichts definierten Kilogramm eine Doppelbedeutung eigen, und zwar von Anfang an³: Die Physiker verstanden das Kilogramm als Einheit der Masse; die Technik verwendete es als Einheit der Kraft.

Im Zusammenhang mit der an der Benennung der SI-Masseneinheit vorgebrachten Kritik wurden von verschiedenen Seiten neue Benennungen vorgeschlagen, so Bes, Fortin, Borda, Iners, Hyle, Brize, Stathm, Lib, Libra, Kilon, Ka, Kepler. Eine solche neue Benennung, die zwar vom Standpunkt der Systematik aus beurteilt als vernünftig und wünschbar erscheinen mag, hätte den überaus schwerwiegenden Nachteil, die Einführung des Internationalen Einheitensystems durch die durch die Umbenennung unausweichlich entstehende Verwirrung und Unsicherheit ernstlich zu stören und empfindlich zu verzögern. Da aber eine möglichst rasche Ausbreitung des Internationalen

Einheitensystems im Interesse der Vereinheitlichung der Einheiten der ganzen Welt ein allgemeines und dringendes Bedürfnis ist, muß alles vermieden werden, was eine Verzögerung verursacht. Für die Benennung Kilogramm gilt, was Professor VIEWEG, ehemaliger Präsident der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Braunschweig, anlässlich der 10. Generalkonferenz gesagt hat: «*dénomination critiquable, mais qu'on doit renoncer à changer*».

Die SI-Einheit der Kraft ist das Newton (Symbol: N). Dieses ist die Kraft, welche der Masse 1 kg die Beschleunigung 1 ms^{-2} erteilt. Es gilt:

$$1 \text{ N} = 1 \text{ kg} \cdot 1 \text{ ms}^{-2}.$$

Legt der Angriffspunkt einer Kraft 1 N in der Richtung der Kraft den Weg 1 m zurück, so wird von dem betreffenden System die Arbeit 1 Joule (Symbol: J) geleistet. Es gilt:

$$1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot 1 \text{ m}.$$

Es ist damit zu rechnen, daß es noch viele Jahre dauern wird, bis sich die Krafteinheit Newton allgemein durchgesetzt haben wird.

Als Ersatzbenennung für die systemfremde Krafteinheit Kilogramm wird von der ISO (International Organization for Standardization) die Krafteinheit «kilogramme-force» (Symbol: kgf) empfohlen⁴. Als weitere Ersatzbenennung hat sich von Deutschland ausgehend in Europa das Wort «Kilopond» (Symbol: kp) stark eingeführt. Diese Krafteinheiten werden nur allmählich verschwinden. Verwechslungen mit der SI-Masseneinheit Kilogramm lassen sich vermeiden, wenn man für die Krafteinheit des technischen Maßsystems die Benennungen Kilopond und kilogramme-force verwendet. Es gilt:

$$1 \text{ kp} = 1 \text{ kgf} = 9,80665 \text{ N}.$$

In den vielen praktisch vorkommenden Fällen, in welchen ein Fehler von 2% nicht stört, kann man 1 Kilopond oder kilogramme-force durch 10 Newton oder 1 Dekanewton (Symbol: daN) ersetzen.

Das Amt für Maß und Gewicht empfiehlt, die Benennung Kilogramm und das Symbol kg für die SI-Masseneinheit zu reservieren. Man erreicht so Übereinstimmung mit den Beschlüssen der Generalkonferenz und mit dem Bundesgesetz über Maß und Gewicht vom 24. Juni 1909. Für die Benutzer von Waagen bleibt dabei nach wie vor das Meßergebnis eine Größe, die durch die Einheiten Kilogramm, Tonne oder Gramm auszudrücken ist.

⁴ Recommandation ISO R 31, troisième partie: *Grandeurs et unités de mécanique*, No 3–8. d, 1^{re} édition, Décembre 1960.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

Bruno Wenger, stud. chem., Bridelstraße 2, 3000 Bern
Theodor Beyeler, stud. chem., Sägestraße 7, 3097 Liebefeld
Ernst Hänni, stud. chem., Zeltstraße 27, 3027 Bern
René Kuster, stud. chem., Bärrmatte, 3324 Hindelbank
Eduard Leuenberger, stud. chem., Seedorstadt 57, 2500 Biel
Hans-Rudolf Linder, stud. chem., Sonneggring 5, 3008 Bern
Jürg Zysset, stud. chem., Bürglenweg 6, 3110 Münsingen
Carlo Tapparelli, stud. chem., Max-Burri-Straße 45, 3400 Burgdorf
René Moret Dr., Sumatrasteig 3, 8006 Zürich

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

¹ *Comptes rendus des séances de la Onzième Conférence Générale des Poids et Mesures, Paris, 11–20 Octobre 1960*, S. 87.

² *Comptes rendus des séances de la Troisième Conférence Générale des Poids et Mesures, réunie à Paris en 1901*, S. 68.

³ M.K. LANDOLT, Die Doppelbedeutung des Kilogramms, *Schweiz. Bauztg.* 76 (1958) 3–6 und 17–20.

Wirtschaft

Schweizerische chemische Industrie

Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat November 1968, verglichen mit November des Vorjahres, folgende Ausfuhren zu verzeichnen (Beträge in 1000 Franken)

Warenbezeichnung	Kapitel	Export				Import			
		Nov. 1968	Total Jan. bis Nov. 1968	Nov. 1967	Total Jan. bis Nov. 1967	Nov. 1968	Total Jan. bis Nov. 1968	Nov. 1967	Total Jan. bis Nov. 1967
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	5311	53 145	4086	43 725	18095	198335	21 532	176 204
Organische chemische Erzeugnisse	29	119828	1 095 686	93 171	945 738	55316	615851	47 383	576 010
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	63917	702 679	57880	602 023	11 975	138 381	11 395	114 048
Chemische Düngemittel	31 a	265	2 549	204	2 359	2388	47 723	3 639	43 965
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten	32	74 490	713 381	62 416	617 850	12 990	144 557	12 186	132 437
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	15 642	149 299	11 769	131 648	6 451	77 251	5 907	69 886
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	7 957	77 611	5 932	61 357	5 796	56 648	3 877	46 690
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	637	7 564	836	7 472	2 097	20 541	1 448	17 494
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetall-Legierungen, leicht entzündliche Stoffe	36 b	667	3 943	823	4 708	572	5 437	448	4 922
Chemische Erzeugnisse für photographische Zwecke	37 c	62	605	50	497	646	8 345	695	6 448
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	18 643	231 966	16 574	198 437	9 896	114 698	8 550	100 883
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39 d	18 299	187 802	15 799	164 927	33 944	357 515	30 574	322 646
Diverse Chemikalien und Rohstoffe gemäß Erläuterung	div. e	4 976	47 722	4 048	44 518	16 688	186 684	18 667	192 099
Total		330 694	3 273 952	273 588	2 825 259	176 854	1 971 966	166 301	1 803 732
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):		+ 20,8	+ 15,9	+ 14,8	+ 8,6	+ 6,3	+ 9,3	+ 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 1502.10, 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 November 1968, kumulativ für Januar bis November 1968, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres (Beträge in 1000 Franken)

Warengruppen	November 1968	Anteil in % der Gesamt-ausfuhr	Total Jan. bis Nov. 1968	November 1967	Anteil in % der Gesamt-ausfuhr	Total Jan. bis Nov. 1967
Maschinen und Apparate	363 217	21,4	3 420 266	319 607	22,1	3 035 365
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	92 680	5,4	990 387	80 027	5,5	792 331
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	68 217	4,0	642 831	58 166	4,0	575 384
Diverse Fahrzeuge	13 052	0,8	109 918	9 432	0,7	89 313
Diverse Metalle	92 014	5,4	939 800	87 012	6,0	819 253
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	81 555	4,8	686 226	54 046	3,7	487 217
Uhren	267 099	15,7	2 093 068	230 434	16,0	1 962 267
Chemische Erzeugnisse	330 694	19,4	3 273 952	273 588	18,9	2 825 259
Textilien (ohne Position 5910.01)	160 665	9,4	1 400 288	125 062	8,7	1 264 227
Übrige Warengruppen	232 024	13,7	2 222 314	207 452	14,4	1 861 189
Total	1 701 217	100,0	15 779 050	1 444 826	100,0	13 711 805
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):	+ 17,7		+ 15,1	+ 11,5		+ 6,6

Einfuhr

Warengruppen	November 1968	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total Jan. bis Nov. 1968	November 1967	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Total Jan. bis Nov. 1967
Maschinen und Apparate	169 740	10,2	1 774 154	136 460	9,1	1 625 871
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	93 052	5,6	914 191	92 374	6,1	813 970
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	39 837	2,4	369 053	34 527	2,3	348 368
Diverse Fahrzeuge	122 095	7,4	1 820 765	118 749	7,9	1 347 648
Diverse Metalle	187 511	11,3	1 851 308	161 926	10,8	1 775 292
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	77 735	4,7	687 763	63 157	4,2	607 029
Uhren	10 236	0,6	98 032	9 070	0,6	92 045
Chemische Erzeugnisse	176 854	10,6	1 971 966	166 301	11,1	1 803 732
Textilien (ohne Position 5910.01)	154 444	9,3	1 618 559	127 468	8,5	1 563 829
Übrige Warengruppen	629 433	37,9	6 590 330	591 346	39,4	6 274 473
Total	1 660 937	100,0	17 696 121	1 501 378	100,0	16 252 257
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):	+ 10,6		+ 8,9	- 0,2		+ 4,7

Peru. Gemäß Dekret LW 17.234 vom 26. November 1968 hat die peruanische Regierung die Gültigkeit des 10prozentigen Aufschlags auf den *cif*-Wert nicht lebenswichtiger Einfuhren auf unbestimmte Zeit verlängert.

Griechenland. Die griechische Regierung soll Maßnahmen zur Förderung der inländischen Produktion und zur Erreichung der Wettbewerbsfähigkeit griechischer Erzeugnisse auf dem Weltmarkt planen. So soll die vorläufige Zollfreiheit auf Rohstoffe und technische Ausrüstungen für Industriebetriebe ausgedehnt werden. Ferner soll die zollfreie Einfuhr von chemischen Düngemitteln, die nicht im Lande hergestellt werden, vorgesehen sein. Darunter sollen auch agrochemische Produkte fallen.

Kolumbien. Die Junta Monetaria hat am 13. November 1968 die Vorausdepots für folgende Produkte vermindert: Kreosotöl = 70%, Dicalciumphosphat mit einem Fluoranteil in festem Zustand von weniger als 0,2% = 1%, grenzflächenaktive Zubereitungen = 70%. – Kolumbien hat die Vorausdepots für die Einfuhr eines Großteils chemisch-pharmazeutischer Produkte von bisher 130% auf 70% gesenkt.

Großbritannien. Folgende Waren sind vorübergehend von der Purchase Tax (Kaufsteuer) befreit worden: Arsanilsäure und ihre Natriumsalze, für den veterinärmedizinischen Ge-

brauch zubereitet, und Disodium cromoglycate. Diese Erzeugnisse waren bisher mit einem Steuersatz von 33 1/3% belastet. – Die Zollbehörden können auf die Entrichtung von Vorausdepots verzichten, sofern es sich um Waren handelt, die zur Produktion von Ausfuhr Gütern benötigt werden.

Nigeria. Die Regierung hat mit Wirkung vom 31. Oktober 1968 einen neuen Zollltarif in Kraft gesetzt.

Brasilien. Die Zentralbank verfügte, daß nunmehr die Überweisung von Devisen zur Bezahlung von Einfuhren bereits 30 Tage (bisher 60 Tage) ab Datum des Konossements erfolgen kann.

Schweden. Schweden hat am 1. Januar 1969 die Mehrwertsteuer eingeführt.

Chile. Gemäß Beschluß der Zentralbank vom 31. Dezember 1968 sind die für die meisten Einfuhrwaren der Einfuhrfreiliste im Zeitpunkt der Registrierung in Landeswährung zu erstellenden Depots wie folgt gesenkt worden: von 10% auf 5%, von 20% auf 15%, von 50% auf 40%, von 100% auf 90% und von 200% auf 180%. Die neuen Sätze gelten für die ab 1. Januar 1969 beantragten Einfuhren.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Bücherbesprechungen

Fatty Acids and their Industrial Applications. Edited by E. S. PATTISON. XII + 390 Seiten. Verlag Dekker, New York 1968. Gebunden \$ 8.00. – Im Vorwort wird festgehalten, daß dieses Buch als Erziehungs- und Informationsdienst der Fettsäurehersteller für ihre jungen Mitglieder gedacht ist. Zu diesem Zweck haben sich unter Leitung von Mr. PATTISON noch 18 Autoren Mühe gegeben, das weite Feld der Fettsäuren (FS) und ihrer industriellen Verwendung von allen Seiten auszuleuchten. Es ist für den europäischen Leser nicht immer leicht, mit den teilweise beträchtlichen Anforderungen an die Kenntnis des amerikanischen Marktes Schritt zu halten, da Abkürzungen grundsätzlich nicht erklärt werden und weil – wie üblich – das Nebeneinander verschiedener Maßeinheiten (°F – °C) mühsam ist. Im übrigen wird, mit Ausnahme des letzten Kapitels, fast überall nur auf die amerikanischen Verhältnisse Bezug genommen. Neben der Chemie wird in den einzelnen Abschnitten auch ein mehr oder weniger großer Raum der wirtschaftlichen Bedeutung des jeweils besprochenen Industriezweiges eingeräumt. In dieser Beziehung hat nach Meinung des Berichterstatters der Herausgeber den Autoren zu viel Freiheit gelassen. Es sind denn auch die 17 (!) Kapitel von recht unterschiedlichem Wert. Überall werden die außerordentlich vielen Möglichkeiten der chemischen Veränderung von FS und Derivaten für die betreffende Industrie nur gestreift. Diese Anlage des Werkes macht es verständlich, daß sich manche Wiederholungen eingeschlichen haben. Leider wird dadurch auch die Geduld des Lesers streckenweise auf die Probe gestellt. – Obwohl offenbar für Anfänger gedacht, wird doch profundes chemisches Wissen gefordert. – Weitaus am besten geraten

ist das fünfte Kapitel von S. H. SHAPIRO mit einer ganz ausgezeichneten Zusammenfassung der handelsüblichen Stickstoffderivate von FS, deren Eigenschaften an vielen Tabellen erläutert sind. Wer sich näher mit der Materie befassen will, findet reichliche Literaturhinweise (380). In den meisten übrigen Kapiteln sind die Angaben verschwommen und so unvollständig, daß der Leser gänzlich auf die Literaturverzeichnisse (sofern vorhanden) angewiesen ist. Des weiteren sind die Verfasser – trotz des offenbar beschränkten Platzes – zumeist der Versuchung erlegen, ihre Kapitel mit Allgemeinheiten zu beginnen. – Kurz, prägnant und interessant sind die Abschnitte über Metallseifen und Textilindustrie geschrieben, und die Anwendung der FS in Nahrungsmitteln zeigt viele überraschende Aspekte. – Im Kapitel über Testmethoden wird konsequent auf die Verfahren der zuständigen Gremien (wie ASTM und AOCS) verwiesen und nur die Brauchbarkeit kritisch beleuchtet. – Nicht einzusehen ist der Sinn eines 16 Seiten umfassenden Autorenregisters, wenn das Sachregister, trotz der unzähligen aufgeführten Verbindungen, nur 5 1/2 Seiten umfaßt. – Das Buch gibt dem an diesem Spezialgebiet Interessierten zweifellos viele Anregungen, doch müssen alle Details aus den Literaturhinweisen erarbeitet werden. Der Wert ist zufolge der sehr unterschiedlichen Qualität der Kapitel und wegen der vielen Wiederholungen für den europäischen Leser bescheiden. H. W. Lenel

Crystal Structures. Vol. 4. Von R. W. G. WYCKOFF. 2nd Edition. VIII + 566 Seiten. Verlag Interscience-Wiley, New York/London. 1968. Gebunden 235 s. – *ibid.* Vol. 5. VIII + 785 Seiten. 1966. Gebunden 200 s. – Band 4 dieses ausgezeichneten Übersichts- und Nach-

schlagewerkes bringt im Kapitel XI die Beschreibung verschiedener anorganischer Strukturen, in Kapitel XII die Struktur der Silicate in der üblichen Einteilung in Ortho-, Pyro-, Ring-, Ketten-, Schicht- und Gittertypen und im Kapitel XIII einige allgemeine grundlegende strukturelle Informationen über Symmetrie, Bindungsarten und Strukturtypen. – Der Band 5, der schon 1966 erschien, ist ausschließlich den aliphatischen Verbindungen gewidmet (Kapitel XIV). – Jedes Kapitel ist reich und gut bebildert und mit einem ausführlichen Literaturverzeichnis versehen. Die Darstellung ist stets kritisch und souverän.

W. Nowacki

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. – Anlässlich der Besprechung der Monographie von D. BETHELL und V. GOLD über Carbonium-Ionen (vgl. *Chimia* 22 [1968] 258) wurde bereits auf die merkwürdige Tatsache hingewiesen, daß das in den letzten dreißig Jahren außerordentlich intensiv bearbeitete Gebiet der Carbonium-Ionen bis jetzt noch nicht in Form einer Monographie beschrieben wurde, wenn man von dem kommentierten Nachdruck der wichtigsten Arbeiten dieses Gebietes durch P. D. BARTLETT absieht. Heute liegt der 1. Band eines vierteiligen Werks über Carbonium-Ionen vor, das G. A. OLAH und P. R. SCHLEYER, welche in den letzten Jahren bekanntlich wesentliche Beiträge zu diesem Problemkreis selbst geliefert haben, schrieben. Unter Einbezug der leider an schwer zugänglicher Stelle veröffentlichten historisch-kritischen Studie von WALTER HÜCKEL, «Die Entwicklung der Hypothese vom nicht klassischen Ion» (*Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften* 1967/68, 291) verfügen wir deshalb heute über vier Darstellungen des Gebietes der Carbonium-Ionen. Im 1. Band der Serie von OLAH und SCHLEYER behandeln 18 Autoren allgemeine Gesichtspunkte und Untersuchungsmethoden bei Carbonium-Ionen. Nach der sehr anregend geschriebenen Darstellung der Entwicklung des Begriffes des Carbonium-Ions durch C. D. NENITZESCU folgen Kapitel über thermodynamische Aspekte, kryoskopische und Leitfähigkeitsmessungen über Spektren aller Art, den Einsatz von Isotopen zur Untersuchung von Carbonium-Ionen und andere Methoden. Im 2. Band sollen die Darstellungsmethoden, im 3. das Problem der nicht-klassischen Ionen, und im 4. spezielle Carbonium-Ionen behandelt werden. Es ist zu hoffen, daß diese Bände bald zugänglich sein werden, da diese Darstellung des gesamten Gebietes einem großen Bedürfnis entspricht.

H. Zollinger

Structural Chemistry and Molecular Biology. Herausgegeben von A. RICH und N. DAVIDSON. W. H. Freeman & Co., San Francisco/London 1968. Gebunden \$ 54.60. – Angeregt durch den 65. Geburtstag von LINUS PAULING im Jahre 1966 wurde von Studenten, Kollegen und Freunden der vorliegende, Linus Pauling zugeeignete Band geschaffen. Seine Schüler und Freunde beabsichtigen, durch dieses bemerkenswerte Buch ihre Bewunderung auszudrücken für die Persönlichkeit und den weitreichenden, vielfältigen wissenschaftlichen Einfluß von Pauling und seinem Werk. Die Beiträge der einzelnen Autoren sind so bewußt auf die zentralen Aspekte der Paulingschen Arbeiten ausgerichtet: die molekulare Struktur, das Problem der chemischen Bindung und die verschiedenen strukturellen Fragen der Molekularbiologie. Eines wird klar: Linus Pauling ist eine der großen wissenschaftlichen Persönlichkeiten unserer Zeit. – Schon der erste Beitrag von J. H. STURDIVANT über das wissenschaftliche Werk von Linus Pauling zeigt dieses deutlich, aber auch die Bibliographie mit etwa 370 Arbeiten und der glückliche Einfall der Herausgeber, eine fundamentale Publikation über *The Nature of the Chemical Bond* (1931) im Original abzuveröffentlichen. – Die 61 (!) Beiträge sind in 9 Kapiteln angeordnet, die auch wichtigen Themen der Paulingschen Arbeiten entsprechen: *The Structure of Proteins*, *The Chemistry of Proteins*, *Antibodies*, *Molecular Biology*, *Nucleic Acids*, *Hydrogen Bonding-Water and Ice*, *The Chemistry and Structure of Smaller Molecules*, *Metals and Minerals*, *Chemical Theory*. Vorangestellt werden also die Kapitel über die Proteinstruktur und die der damit zusammenhängenden Gebiete (Schwerpunkte der Untersuchungen von L. PAULING): Die Geschichte der Protein-Röntgenstrukturanalyse, die Ribonuklease- und Carboxypeptidasestruktur, die Verwendung schwerer Atome in der Röntgenstrukturanalyse, die Konformation von Proteinen in Lösung, Bindungszentren der Antikörper, Antikörperbildung, die Evolution der Immunglobuline, Information und Konformation in der Biologie, Enzymregulation, Transportprobleme, Proteinsynthese, Hämoglobin und molekulare Aspekte der Entwicklung, molekulare Genetik. Ein interessanter Beitrag von BERNAL über die Beziehung der Paulingschen Arbeiten zur Molekularbiologie verdient besondere Erwähnung. Nicht minder wichtig ist aber auch die große Zahl der anderen Beiträge, die hier nicht erwähnt werden kön-

nen. Hier liegt vielleicht die einzige Schwäche dieses Buches: Neben sehr übersichtlich gehaltenen und auch einem großen Leserkreis gut verständlichen Arbeiten sind vielleicht zu viele von sehr speziellem Charakter (der große Umfang bedingt einen hohen Preis). Diese Schwäche kann aber entschuldigt werden durch die Absicht der Herausgeber, möglichst umfassend das Paulingsche Werk durch die verschiedensten Beiträge zu würdigen. Das scheint gelungen zu sein: Das vorliegende Buch vermittelt einen lebendigen Eindruck von der Bedeutung und großen Wirkung der Paulingschen Arbeiten. Druck und Ausstattung des empfehlenswerten Buches sind vorzüglich.

H. Zuber

Steinkohlenteer. Chemie, Technologie und Verwendung. Von H.-G. und G. COLLIN. VIII + 245 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968. Gebunden DM 54. – Die neuen analytischen Methoden haben ermöglicht, daß die Zusammensetzung des Steinkohlenteers wesentlich besser bekannt ist: Vor allem dank der Gaschromatographie ist die Zahl der identifizierten Teerinhaltstoffe in etwa um 20 Jahren auf mehr als das Doppelte (475) angewachsen. Eine moderne Darstellung dürfte deshalb von Nutzen sein. Das vorliegende Buch ist rein deskriptiv aufgebaut und beschreibt die verschiedenen Verfahren und Produkte recht genau. Vom Gesichtspunkt eines Forschungschemikers hingegen vermißt man Angaben über Bildung und Entstehung der verschiedenen Produkte des Steinkohlenteers. Das Buch ist deshalb ein willkommenes Nachschlagewerk für die Technologie dieses Gebietes, es wird jedoch kaum zu neuen Entwicklungen anregen.

H. Zollinger

Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Vol. 6: *Antifreezes to Benzaldehyde*. Par F. D. SNEEL et C. L. HILTON. XII + 680 pages. Interscience, division de Wiley, New York/Londres 1968. Relié 425 s. (souscription 310 s.). – Cet ouvrage promet d'être fort considérable puisqu'il a fallu trois volumes pour arriver au chapitre de la benzaldéhyde. C'est dire qu'il renferme un nombre important de documents et de renseignements. Il est vrai qu'il traite aussi bien de la chimie organique que de la chimie minérale et biologique. – Il renferme beaucoup de dessins, fort bien faits du reste, et de photographies, dont toutes ne présentent pas un intérêt indiscutable. – La bibliographie à la fin de chaque chapitre nous paraît judicieusement choisie; il eût été intéressant de savoir à quelle année elle a été arrêtée – assez récemment, semble-t-il (1966). – Les méthodes de dosage sont clairement, résumées ainsi que le mode opératoires. – Certains paragraphes me semblent arbitraires. Ainsi dans le dosage du baryum comme constituant «majeur», les auteurs proposent une méthode spectrophotométrique pour des concentrations de Baryum de 10 à 150 µg/ml. – Il ne semble pas non plus que la polarographie soit utilisée pour le dosage du baryum en forte proportion dans les échantillons. – Un chapitre a attiré notre attention, celui que les auteurs appellent «Automotive Chemical Specialties». L'idée est originale car il s'agit de différents composés utilisés par ceux qui possèdent une automobile: produits antigels, antirouille, produits de nettoyage et protecteurs etc... et des diverses méthodes de dosage et des tests qui s'y rapportent. – Signalement aussi un important chapitre sur les barbiturates – leur préparation, les méthodes générales de séparation et d'analyse et les spectres infrarouges et U.V. de plusieurs d'entre eux. – Comme pour les précédents fascicules, un grand nombre de spécialistes ont collaboré, venant tous de l'industrie. – Si l'homogénéité entre les différents chapitres n'est pas toujours parfaite, par contre, la documentation est remarquable.

D. Monnier

Advances in Macromolecular Chemistry, Vol. 1. Herausgegeben von W. M. PASIKA. X + 432 Seiten. Academic Press, London/New York 1968. Gebunden 115 s. – Das unzweifelhafte Bedürfnis nach zusammenfassenden Darstellungen sich schnell entwickelnder Teilgebiete hat auch in der Lehre von den Makromolekülen zu Reihen von in einzelnen Bänden zusammengefaßten Übersichtsartikeln geführt. Diese regelmäßig oder unregelmäßig erscheinenden Reihen führen im Titel meist Worte wie Fortschritt, Progress, Advances, Reviews usw. einerseits und Macromolecular Chemistry, Macromolecular Science, Polymer Science, Polymer Chemistry, High Polymers usw. andererseits. Die neueste Serie kombiniert einige dieser Stichworte zu «Advances in Macromolecular Chemistry» und ist – wenn der Referent richtig gezählt hat – die sechste Reihe ihrer Art. Damit sei nichts gegen die Auswahl der Themen, die Qualität des Inhalts und die Ausstattung des vorliegenden Bandes gesagt, sondern nur gegen das offenbar unausrottbare Bedürfnis jedes Verlages, sich auch so ein Fortschrittswerk zuzulegen. Mit etwas weniger Reihen und dafür häufiger erscheinenden Bänden wäre dem «Verbraucher» wohl besser gedient. Die Qualität derartiger Reihen steht und fällt natürlich mit der Fähigkeit der Herausgeber, Autoren zu finden, die die einzelnen Gebiete wirklich übersehen und kritisch darzustellen verstehen. Dem

Herausgeber ist eine glückliche Hand in der Auswahl der Themen zu bescheinigen, da vier der insgesamt sechs Aufsätze sich mit noch nie so zusammenfassend dargestellten Gebieten befassen, nämlich «Ferrocene Polymers» (E. W. NEUSE), «Popcorn Polymerizations» (J. W. BREITENBACH), «Electron Acceptors as Initiators of Charge-Transfer Polymerizations» (L. P. ELLINGER) und «Polysulphones» (K. J. IVIN und J. B. ROSE). Die beiden restlichen Artikel: «New-Newtonian Viscosity and the Macromolecule» (A. PETERLIN) und «Solid State Polymerization» (V. TABATA), fassen im wesentlichen die neueren Forschungsergebnisse der beiden genannten Autoren zusammen. Alle Artikel erfassen die Literatur recht komplett bis 1967, gelegentlich auch bis 1968. Die Titel der Aufsätze decken sich mit einer Ausnahme («Non-Newtonian Viscosity») mit ihrem Inhalt, d.h. die Fortschrittsberichte behandeln enge Gebiete und diese erfreulich vollständig. Auf die weiteren Bände darf man gespannt sein.

H.-G. Elias

Practical Heterocyclic Chemistry. Von A. O. FITTON und R. K. SMALLEY. XX + 146 Seiten. Academic Press, London/New York 1968. Gebunden 35 s. – Das 146seitige Bändchen bezweckt offenbar nichts anderes, als in genauer Analogie zur *Organic Synthesis* für ausgewählte Typen von Heterozyklen – es sind genau deren 100 – die beste Darstellungsmethode zu geben. Dabei sind nicht etwa die Grundtypen oder nicht ausschließlich die Grundtypen, sondern oft recht komplizierte Verbindungen gewählt, z.B. die Synthese von 3-Chlor-2,6-dimethyl-pyridin aus Dimethylpyrrol und Dichlorcarben. Das Buch wendet sich also insbesondere an Studenten, oder noch besser an deren Assistenten, die garantiert gelingende Synthesen auf heterozyklischem Gebiet als Übungsgerät ausgeben wollen. Um so weniger ist es darum verständlich, daß komplizierte, aber gut gehende Reaktionen, wie die eben erwähnte, völlig ohne Skizzierung des doch recht anspruchsvollen und für einen Anfänger wenig ersichtlichen Reaktionsablaufes, gerade nur durch Ausgangs- und Endprodukt dokumentiert werden. Das gleiche wäre auch für andere Synthesen, z.B. das Cyclohexa-2,5-dien-4-on-spiro-2-oxethano-[3',4'] cyclo-octan (S.130), zu bemängeln. – Das ändert nichts am Wert des Büchleins als Kochbuch in seinen – eben nach *Organic Synthesis* – sehr seriös ausgewählten und durchtestierten Beiträgen, wertvoll wie gesagt zur Beschäftigung eines Studenten, zur Vereinfachung der Arbeit eines Assistenten und – *last not least* – als gelegentliche Fundgrube für einen synthetisch arbeitenden Chemiker.

A. Marxer

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.–. – Mit der Entdeckung der Biguanide im Jahr 1879 durch RATHKE ist ein Gebiet mit breiten Synthese- und Anwendungsmöglichkeiten erschlossen worden. Bis jetzt scheinen wenige Review-Artikel über Biguanide verfaßt worden zu sein. – Die vorliegende Zusammenfassung gibt in gedrängter Form Kenntnis über die bisher erschlossenen Möglichkeiten dieser Körperklasse. Naturgemäß fallen die hauptsächlichsten Fortschritte in die letzten 25 Jahre. – Die reich dokumentierten Literaturangaben umfassen zu etwa ¼ Patentliteratur. Als Nachteil empfindet man das Fehlen einer alphabetischen Inhaltsangabe. Durch die recht ausführliche Übersicht am Anfang des Büchleins wird das Manko zum Teil kompensiert. Als Nachteil wäre ferner zu nennen, daß es mitunter recht schwer fällt, die beste Methode zur Darstellung einer bestimmten Biguanid-Klasse aufzufinden. Hier könnte durch Fettdruck oder Ausbeutengabe ein wesentlicher Fortschritt erzielt werden. Ein solches Büchlein ist nur für den Synthetiker wertvoll. Wertvoll wird es aber erst, wenn er nicht alle Methoden, sondern die Methode findet. Ein Beispiel: Wenn ich die beste Methode zur Darstellung eines Arylbiguanides suche, dann muß ich zuerst einmal errahnen, daß diese unter Kapitel III. B. zu finden sein könnte: «Aminolysis of Cyanoguanidines.» In III. B. sind 62 Literaturzitate und 2 Methoden aufgeführt: Schmelzen und Arbeiten in wenig Wasser. Wann jedoch vorteilhaft die aromatische Base mit Cyanguanidin zusammengeschnitten oder wann ihr Hydrochlorid mit Cyanguanidin in einem Lösungsmittel kondensiert wird, wobei der Alkohol erst noch unterschlagen wird, geht aus keiner Äußerung hervor. – In diesem Sinne überarbeitet, scheint uns, könnte das wertvolle Büchlein an Wert gewinnen; so wirkt es zu sehr wie eine Abhandlung im *Journal of the Chemical Society*.

A. Marxer

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. – Der Autor hat sich zum Ziel gesetzt, dem Studenten die Grundlagen der modernen Atomtheorie anhand der historischen Entwicklung vertraut zu machen.

Leider richtet sich diese Monographie nur an Studenten der unteren Semester, die sich erfahrungsgemäß mit den entsprechenden Kapiteln über Atombau und chemische Bindung ihres bevorzugten Lehrbuches begnügen. Um einen größeren Interessentenkreis zu finden, sollte das Buch wesentlich ausführlicher und umfassender sein. Für den Bastler mag zwar beispielsweise die Anleitung zum Bau einer Gaswaage nach WHYTELAU-GREY interessant sein, und der historisch interessierte Leser freut sich an der Abbildung des MOSLEYSchen Röntgenspektrographen. Der Chemiker jedoch wundert sich über die eigenwillige Definition der Begriffe Oxydation und Reduktion (S.22). Ebenso läßt die Umschreibung der Übergangsmetalle (S.21) an Prägnanz zu wünschen übrig. Für die Laborpraxis mag es gleichgültig sein, ob die Atomgewichte auf O = 16 oder auf $^{12}\text{C} = 12$ bezogen werden. Welches nun aber der derzeit gültige Standard ist, bleibt dem Leser unklar: Während auf S.100 der Eindruck entsteht, ^{12}C sei das Bezugselement, erfährt man auf S.140, daß es doch der Sauerstoff ist. – Bedauerlicherweise wird die Geschichte der Atomistik von LEUKIPP bis DALTON auf ¾ Seiten komprimiert. Deshalb erfährt der Leser schon auf Seite 1, daß DALTON das biblische Alter von 118 Jahren erreicht haben soll.

R. Grauer

Transition Metal Chemistry, Vol. 4. Herausgegeben von R. L. CARLIN. X + 355 Seiten. Verlag Dekker, New York 1968. Gebunden \$ 16.75. – Unter dem allgemeinen Titel «Chemie der Übergangsmetalle» erscheint seit einigen Jahren eine Serie hochspezialisierter Monographien, meist vorwiegend theoretischen Inhalts. Wie in früheren Bänden stehen auch im vorliegenden vierten Band spektroskopische und stereochemische Aspekte im Vordergrund. «Die Spektren von Re^{4+} im kubischen Kristallfeld» von R. B. DORAIN und «Elektronenstruktur und Stereochemie von Nickel(II)» von I. SACCONI sind Beiträge dieser Art. G. N. SCHRAUZER berichtet über die neuesten Resultate der Chemie einer interessanten, erst seit kurzem bearbeiteten Klasse von Komplexbildnern, der ungesättigten 1,2-Dithiolen und 1,2-Dithioketonen. Den Schwermetallkomplexen dieser Liganden kommt insofern ein besonderes Interesse zu, als infolge starker Delokalisierung der Ligandorbitale der Oxydationszustand des Metallions fließend und unbestimmt wird. Weitere Beiträge von W. B. LEWIS und L. O. MORGAN und R. L. MARTIN und A. H. WHITE behandeln Elektronenspinresonanzspektren von Übergangsmetallkomplexen in Lösung und das theoretisch interessante Problem des Übergangs bzw. des thermischen Gleichgewichts zwischen *high-spin*- und *low-spin*-Komplexen. Der Band bedeutet zweifellos für den auf dem Gebiete der Koordinationschemie tätigen theoretisch orientierten Chemiker eine Bereicherung seiner Nachschlagebibliothek.

S. Fallab

Molekularbiologie, Biochemie und Biophysik, I: Imagination in Science. Von J. H. VAN'T HOFF. Ins Englische übersetzt von G. F. SPRINGER. VI + 18 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967. Steif geheftet DM 6,60. – Die Reihe «Molekularbiologie, Biochemie, Biophysik» soll die von M. GILDEMEISTER, R. GOLDSCHMIDT, R. KUHN, C. NEUBERG, J. PARNAS, W. RUHLAND und K. THOMAS bis 1933 herausgegebenen «Monographien aus dem Gesamtgebiet der Physiologie der Pflanzen und der Tiere» fortsetzen. Von den 54 insgesamt geplanten Bänden sollen demnächst erscheinen: A. C. NEISH und K. FREUDENBERG, *Constitution and Biosynthesis of Lignine*; T. ROBINSON, *The Biochemistry of Alkaloids*. Der vorliegende erste Band mit der wenig bekannten Antrittsvorlesung VAN'T HOFFS bildet gewissermaßen das Motto der gesamten Reihe, die, wie im Vorwort gesagt wird, nicht nur gegenwärtige Kenntnisse vermitteln, sondern dem Leser neue Motive zu eigener Forschung geben will.

R. Grauer

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. – Der vorliegende neue Band des für jeden Anorganiker unentbehrlichen Sammelwerkes enthält drei Beiträge, die gleichermaßen aktuell und interessant sind. Im ersten Beitrag gibt M. C. BAIRD eine umfassende Übersicht (159 Seiten mit über 900 Literaturzitate) über die Untersuchungen der Metall-Metall-Bindungen in Komplexen der Übergangsmetalle. Obwohl seit langer Zeit die Existenz von bimetallichen Verbindungen wie Quecksilber(I)-halogenide wohlbekannt war, hat die systematische und intensive Erforschung der Metall-Metall-Wechselwirkung in Komplexen erst in den letzten paar Jahren eingesetzt. – Der zweite Beitrag stammt von D. G. TUCK, der eine prägnante Zusammenfassung über Strukturen und Eigenschaften von HX_2^- und HXY^- -Anionen gibt (34 Seiten). Es werden dabei vor allem die Darstellungsverfahren und die Ergebnisse chemischer und physikalischer Untersuchungen dieser durch Wasserstoffbrückenbindung stabilisierter Verbindungen referiert. – Der letzte Beitrag (81 Seiten) wurde von

D. W. JAMES und M. J. NOLAN verfaßt (Vibrational Spectra of Transition Metal Complexes and the Nature of the Metal-Ligand Bond). Besonders interessant sind die tabellierten Zusammenstellungen der zahlreichen publizierten Resultate, wobei oktaedrische wie auch tetraedrische und quadratisch planare Komplexe berücksichtigt wurden. G. Geier

Cryogenic Properties of Polymers. Herausgegeben von T. T. SERAFINI und J. L. KOENIG. X + 302 Seiten, Verlag Dekker, New York 1968. Gebunden \$ 13.75. – Das vorliegende Buch enthält 16 Vorträge, die im April 1967 auf einer NASA-Konferenz mit geladenen Teilnehmern gehalten wurden. Alle Vorträge sind bereits im *Journal of Macromolecular Science (Physics)* B 1 (1967) 623 ff. erschienen. – Der Titel des Buches läßt vermuten, Grundsätzliches über das Verhalten von makromolekularen Stoffen bei extrem tiefen Temperaturen zu erfahren. Bei der Lektüre erfährt der Leser jedoch sehr schnell, daß die Kenntnisse darüber noch außerordentlich spärlich sind. So nimmt es nicht wunder, daß der überwiegende Teil der Artikel sich mit ganz wenigen Polymeren befaßt: 8 der insgesamt 16 Artikel behandeln vorwiegend Polyäthylenterephthalat, drei Epoxidharze, drei Fluorpolymere, einer Poly-4-methylpenten-1 und nur der Artikel von R. SIMHA *et al.* beschreibt Glasumwandlungen bei einer Reihe von 15 Polymeren. – Bei diesem Stand der Dinge und der immensen Bedeutung des Gebietes, insbesondere für die Raumschiffahrt, nimmt es nicht wunder, daß die weitaus größere Zahl von Untersuchungen sich mit der Ausarbeitung von Prüfmethoden und der Messung der mechanischen Eigenschaften von einigen erfolgversprechenden Polymeren bei den Temperaturen des flüssigen Wasserstoffes und des flüssigen Sauerstoffes befaßt. Dabei stellt der Kontakt organischer Polymerer mit flüssigem Sauerstoff ein zusätzliches delikates Problem dar. – Das Buch gibt in knapper Form einen Überblick über die Anstrengungen, die insbesondere seitens der NASA gemacht werden, das Verhalten von Polymeren bei extrem tiefen Temperaturen zu untersuchen. Es gibt eine Reihe von Anregungen und verschafft Zugang zu weiterer Literatur. Ob es sich angesichts des Preises und der Tatsache, daß alle Artikel anderweitig und leicht zugänglich veröffentlicht sind, lohnt, sich das Buch anzuschaffen, muß bezweifelt werden. R. Bareiß und H.-G. Elias

Chemische Elementarprozesse. Herausgegeben von H. HARTMANN, in Zusammenarbeit mit J. HEIDBERG, H. HEYDTMANN und G. H. KOHLMAYER. XII + 487 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968. Gebunden DM 58,-. – Das Buch wurde durch die Konstanzer Internationalen Ferienkurse für theoretische Chemie (1965) inspiriert, es umfaßt aber durchaus nicht lediglich die dort zum Thema «Chemische Elementarprozesse» gehaltenen Vorlesungen. Der Herausgeber schreibt: «Das nunmehr vorliegende Buch, das nicht als Handbuch oder als eine Sammlung zusammenfassender Berichte gemeint ist, beabsichtigt, dem Studenten höherer Semester und dem ferner stehenden Wissenschaftler den Zugang zu dem vielgestaltigen, faszinierenden Gebiet der neueren Kinetik zu eröffnen.» Dieses Ziel wurde vollumfänglich erreicht, wenn auch die achtzehn einzelnen Beiträge nach Stil, Niveau, Standpunkt und Inhalt stark variieren und einen etwas heterogenen Eindruck erwecken. Wesentlicher ist die ausnahmslos gute Qualität der Beiträge, alle wurden von namhaften Spezialisten verfaßt und sind lebendig und sorgfältig geschrieben; die Balance zwischen theoretischen und experimentellen Beiträgen ist gut gewählt. Das Werk eignet sich aber weder als Lehrbuch noch als Handbuch, aber vorzüglich zur Sonntagslektüre für jeden an der Kinetik interessierten Chemiker. Die außerordentlich pessimistischen, aber wohl fundierten Bemerkungen von K. E. SHULER am Schluß seines Beitrages über die Theorie von Prozessen weit weg vom thermodynamischen Gleichgewicht sollten die Theoretiker endlich aufrütteln und zur Frage zwingen: Was passiert denn weit weg vom Gleichgewicht? Der Referent möchte vermuten: «etwas Interessantes». – Das schöne Werk kann wärmstens empfohlen werden, die Ausstattung ist hervorragend, der Preis angemessen. H. Primas

An Introduction to Chemical Nomenclature. Von R. S. CAHN. 3. Auflage. X + 117 Seiten. Butterworths, London 1968. Broschiert 18 s. – Daß diese Einführung in die chemische Nomenklatur schon in 3. Auflage erschienen ist, spricht deutlich dafür, für wie wichtig und notwendig eine einheitliche und systematische Benennung der chemischen Verbindungen gehalten wird. Die Brauchbarkeit und Güte z. B. eines Sachregisters hängt ja weitgehend von der verwendeten Nomenklatur ab. Im Jahre 1965 ist zudem eine Reihe von Regeln betreffend die Nomenklatur chemischer Funktionen von der IUPAC als «definitiv» erklärt worden. R. S. CAHN, langjähriger Redaktor der Chemical Society und Mitglied internationaler Nomenklaturkommissionen, hat es verstanden, in dieser Einführung die Grundzüge der IUPAC-Regeln in didaktisch klarer Weise darzustellen. So mußten in der 3. Auflage

nur wenige Abschnitte unter Berücksichtigung der neuesten Literaturquellen noch etwas prägnanter abgefaßt werden. In einem besonderen Kapitel wird auf die Verschiedenheiten zwischen den englischen und amerikanischen Nomenklatur-Gepflogenheiten hingewiesen, wobei aber gleichzeitig festgestellt wird, daß die noch vorhandenen Unterschiede glücklicherweise mehr und mehr verschwinden. Ein Kapitel über physiko-chemische Symbole sowie Übungsaufgaben mit erläuternden Antworten ergänzen das Büchlein wie in der vorherigen 2. Auflage. Angesichts des großen Anteils der englischsprachigen Chemieliteratur und der geschickten Art der Darstellung kann diese Einführung auch dem deutschsprachigen Chemiker sehr empfohlen werden. H. Zschokke

Reduction. Techniques and Applications in Organic Synthesis. Herausgegeben von R. L. AUGUSTINE. X + 242 Seiten. Verlag Dekker, New York 1968. Gebunden \$ 12.75. – Bücher über bestimmte Aspekte organischer Synthesemethoden sind für den Organiker willkommen, da sie ihn in seinen experimentellen Arbeiten auf ihm unbekannte Methoden oder Varianten von Methoden aufmerksam machen können. In der vorliegenden Monographie behandelt M. N. RERICK die Chemie von gemischten Hydriden, M. SMITH die Reduktionen durch gelöste Metalle und W. REUSCH die Reduktion von Carbonylverbindungen. Alle drei Kapitel enthalten ein großes und interessantes Tatsachenmaterial. Man kann sich jedoch fragen, ob dieses Buch seinen Zweck wirklich erfüllt: Ein Nachschlagewerk über das sehr große Gebiet der organischen Reduktionen kann auf 240 Seiten nicht genügend umfassend sein. Dem synthetisch tätigen Organiker wäre mehr mit einem umfassenden Standardwerk geholfen als mit den etwa sechs Monographien kleineren und mittleren Umfangs, die heute von verschiedener Seite veröffentlicht wurden. H. Zollinger

Progress in Physical Organic Chemistry, Vol. 6. Von A. STREITWIESER jr. und R. W. TAFT. VIII + 466 Seiten. Verlag Interscience-Wiley, New York/London 1968. Gebunden 160 s. – *Advances in Physical Organic Chemistry*, Vol. 6. Herausgegeben von V. GOLD. X + 349 Seiten. Academic Press, London/New York 1968. Gebunden 100 s. – Die beiden Serienwerke mit zusammenfassenden Darstellungen über Problemkreise der physikalisch-organischen Chemie haben sich sehr gut eingeführt; Forschern, die auf Gebieten, welche zwischen der physikalischen und organischen Chemie liegen, tätig sind, benützen diese beiden Serien nicht nur als willkommene Literaturzusammenstellungen, sondern auch als Anregung zur Benützung neuer Arbeitsmethoden. Gemäß der sich allmählich einbürgernden Unterscheidung zwischen theoretisch-organischer und physikalisch-organischer Chemie liegt das Hauptgewicht dabei meistens auf solchen Gebieten, bei denen Methoden der physikalischen Chemie (meist der klassischen physikalischen Chemie) benützt werden, um Reaktionen und Gleichgewichte organischer Verbindungen zu untersuchen. Im Band 6 der Serie *Progress in Physical Organic Chemistry* ist dies offensichtlich in den Kapiteln über nukleophile Substitutionen an Schwefel (E. CIUFFARIN und A. FAVA), über die Chemie von Radikalkationen (M. SZWARC) und in der Diskussion über Substituenteneffekte in Naphthalinderivaten (P. R. WELLS, S. EHRENSON und R. W. TAFT) eindeutig der Fall, während die Diskussionen der Drehung um Einfachbindungen (J. P. LOWE) und von Elektronegativitäten (P. R. WELLS) auch im Hinblick auf experimentelle Beobachtungen an speziellen bestimmten Reaktionen beschrieben sind. Im Band 6 der *Advances in Physical Organic Chemistry* schreiben E. K. FIELDS und S. MEYERSON über den Mechanismus der Bildung und Reaktionen von Arynen bei hohen Temperaturen, J. M. WILLIAMS und M. M. KREEVOY über A-S₂-2-Reaktionen in wäßriger Lösung, H. A. SCHERAGA über Methoden zur Berechnung von Konformationen in Polypeptiden und S. I. MILLER über die Stereospezifität in organischen Reaktionen, wobei erwartungsgemäß ein großer Teil dieses Kapitels der Besprechung der Woodward-Hoffmann-Regeln gewidmet ist. Eine eingehendere Besprechung der verschiedenen Kapitel dieser beiden Bände verbietet sich hier aus Platzgründen. Eine kritische Bemerkung ist jedoch gegenüber dem Preis des Bandes 6 von *Progress in Physical Organic Chemistry* am Platz: Abgesehen davon, daß man jede Gelegenheit benützen sollte, um gegen die Tendenz mancher Verlage vorzugehen, eine Großzahl von Büchern herauszubringen, die nur noch für Bibliotheken bezüglich ihres Preises erschwinglich sind, muß darauf hingewiesen werden, daß im erwähnten Band als an sich nützlicher Anhang zur Arbeit über Substituenteneffekte in der Naphthalinreihe vier wissenschaftliche Arbeiten aus leicht zugänglichen Zeitschriften in vollem Umfang wörtlich wiedergegeben werden; dieser Abdruck benötigt nicht weniger als 118 Seiten! Der an sich bereits höhere Seitenpreis der Progress-Serie gegenüber der von V. GOLD herausgegebenen *Advances*-Serie ist dadurch noch weniger gerechtfertigt! H. Zollinger

Photometrische Analyse anorganischer Roh- und Werkstoffe. Von A. DRAGOMIRECKÝ, V. MAYER, J. MICHAL und K. REŇIČA. Übersetzt aus dem Tschechischen. Bearbeitet von G. ACKERMANN. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1968. Gebunden DM 38,-. – Das vorliegende Werk enthält außer einer vorzüglichen Einführung in die Grundlagen der photometrischen Analyse eine systematische Besprechung der Methoden dieser Analysenart. Die Grundzüge wie auch die Geräte der Analyse sind verständlich und übersichtlich erklärt und dargelegt. – Die einzelnen Kapitel, gut gegliedert nach Metallen, sind ausgezeichnet aufgeteilt und vor allem im Inhaltsverzeichnis sofort aufzufinden. – Das Werk füllt eine Lücke in der bestehenden Literatur dieses Fachgebietes, besonders da es einen Überblick als auch eine verständliche Zusammenfassung bietet. Dazu tragen die ausführlichen Hinweise auf Literaturstellen bei. Die knappen, aber vollständigen Erläuterungen helfen mit, daß der Umfang des Buches einen erträglichen Rahmen nicht überschreitet. Darum bedeutet dieses Werk eine wertvolle Hilfe für die Chemiker verschiedener Fachrichtungen und Fachgebiete und wird mit der Zeit sicher zu einem unentbehrlichen Nachschlagewerk und Fachbuch in jeder Chemie- und Fachbibliothek werden. B. Walser

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. – Infolge vielfältiger, neuer technologischer Verwendungsmöglichkeit haben die seltenen Metalle im vergangenen Jahrzehnt enorm an Bedeutung zugenommen. Die Zahl der Monographien und Übersichtswerke, die die Chemie dieser Metalle im Zusammenhang behandeln, ist jedoch bis heute sehr gering geblieben, und das vorliegende Werk füllt daher in willkommener Weise eine Lücke aus. Die Beschränkung auf Halogenide, Oxohalogenide und deren komplexe Verbindungen ist insofern sinnvoll, als diese Stoffklassen bis zu einem gewissen Grade als repräsentativ für das gesamte chemische Verhalten dieser Übergangsmetalle genannt werden darf. – Einleitend wird die Chemie der Halogenide vergleichenderweise dargestellt. Die späteren Kapitel sind nach Metallen geordnet. Ein spezieller Abschnitt ist den als «Cluster»-Verbindungen bezeichneten, theoretisch interessanten mehrkernigen Metallhalogeniden gewidmet, deren Strukturen, die durch Halogenidbrücken und meist starke Metall-Metall-Bindungen charakterisiert sind, erst vor kurzem ermittelt werden konnten. Wo immer möglich, sind im Text die genauen Kristallgitterdaten verzeichnet, und viele Gitterstrukturen sind durch Strichskizzen illustriert. Ebenso finden sich in den einzelnen Abschnitten Hinweise auf besondere Bindungseffekte. Das am Ende jedes Kapitels angefügte Literaturverzeichnis enthält die bis Ende 1966 erschienenen Originalarbeiten. Neuere Literatur ist in verschiedenen Addenda berücksichtigt worden. Das sorgfältig und mühevoll erstellte Spezialwerk verdient Beachtung und wird zweifellos jedem auf dem Gebiete der seltenen Metalle tätigen Wissenschaftler nützlich sein. S. Fallab

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. – Das vorliegende Werk schließt sich in Zielsetzung und Ausstattung den ersten beiden in der Reihe erschienenen Bänden über die Halogenverbindungen der Elemente der 1., 2., und 3. Übergangsperiode an. Eines der bedeutendsten Ziele der chemischen Systematik ist wohl eine vergleichende Übersicht über die existierenden Verbindungen und die Korrelation ihrer Eigenschaften mit Molekülstruktur und Elektronenkonfiguration der Bindungspartner. In diesem Sinne ist der Versuch des Autors, Halogenide, Oxohalogenide und Halogenkomplexe der Lanthaniden und der Actiniden einer durchwegs parallelen Betrachtung zu unterziehen, besonders lobend zu erwähnen. Das teilweise chemisch ähnliche Verhalten valenzelektronengleicher Elemente, aber auch die Abweichungen von zu erwartenden verwandtschaftlichen Beziehungen kommen in dieser Darstellungsweise deutlich zum Ausdruck. Sinnvollerweise sind die Elemente Scandium, Yttrium, Lanthan und Actinium mit in die Betrachtung einbezogen. Im einführenden Kapitel wird kurz auf die beim Experimentieren und Transuranelementen, die nur in Submilligramm-Mengen hergestellt werden können, sich ergebenden arbeitstechnischen Probleme eingegangen. S. Fallab

Atomic Absorption Spectroscopy. Von W. SLAVIN. XIII + 307 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 125 s. – Wohl kaum eine analytische Technik hat eine so stürmische Entwicklung hinter sich wie die Atomabsorptionsspektroskopie. 1955 erschienen die ersten wissenschaftlichen Publikationen darüber; heute stehen in Laboratorien auf der ganzen Welt über 5000

Geräte im Betrieb. – Das vorliegende Buch informiert den analytischen Chemiker und den Spektroskopiker über die theoretischen Grundlagen der Methodik und orientiert ihn darüber, wann und wie sie vorteilhaft eingesetzt werden kann. Es bildet einen ausgezeichneten Führer durch die Fachliteratur und gibt bei der Beschreibung der einzelnen Analysenverfahren genügend Details, um sowohl für den Anfänger als auch für den erfahrenen Praktiker nützlich zu sein. Die theoretischen Grundlagen sind mit einem Minimum an Mathematik, aber dennoch leichtverständlich, klar und eindeutig dargelegt. T. Clerc

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie. Von H. R. CHRISTEN. 576 Seiten. Verlag Sauerländer, Aarau, und Salle, Frankfurt am Main 1968. Gebunden sFr. 56,-.

Organometallic Compounds of the Group IV Elements, Vol. I: The Bond of Carbon, Part I. Herausgegeben von A. G. MCDIARMID. XVI + 603 Seiten. Verlag Dekker, New York 1968. Gebunden \$ 36.50.

Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. Von R. BORS-DORF und M. SCHOLZ. Wissenschaftliche Taschenbücher, Band 21. 2., verbesserte Auflage. 178 Seiten. Akademie-Verlag, Berlin, Pergamon Press, Oxford, Verlag Vieweg, Braunschweig 1968. Paperback DM 6,80.

Physical Properties of Steroid Conjugates. Von S. BERNSTEIN, J. P. DUSZA und J. P. JOSEPH. XII + 212 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968. Gebunden DM 48,-.

L'analyse cinétique de la transformation chimique, Vol. II. Von J. C. JUNGERS und L. SAJUS unter Mitarbeit von I. DE AGUIRE und D. DECROQC. Collection «Science et Technique du Pétrole», Nr. 9, herausgegeben vom Institut Français du Pétrole. VIII + 162 Seiten 593–1253. Editions Technip, Paris 1968. Gebunden 162 F.

Organozinc Coordination Chemistry. Von J. BOERSMA und J. G. NOLTES. 120 Seiten. Herausgegeben von der International Lead Zinc Research Organisation, New York 1968. Broschiert \$ 2.00.

Aromatic Character and Aromaticity. Von G. M. BADGER. Cambridge Chemistry Texts. VIII + 133 Seiten. Cambridge University Press, 1969. Gebunden 35 s.

Introduction to the Thermodynamics of Charged and Polarized Layers. Von A. SANFELD. Monographs in Statistical Physics, Vol. 10, herausgegeben von I. PRIGOGINE. XXIV + 258 Seiten. Verlag Wiley, London/New York 1968. Gebunden 90 s.

Chimie organique. Par D. J. CRAM et G. S. HAMMOND. Traduit de l'anglais par P. L'ECUYER. Collection Enseignement de la chimie. VIII + 1152 pages. Gauthier-Villars, Paris, et Les Presses de l'Université Laval, Québec, 1968. Lié 96 F.

La chimie organique, par les exercices et les problèmes. Par R. BARIET et J.-L. Pierre. X + 532 pages. Collection Enseignement de la chimie. Edition Gauthier-Villars, Paris 1968. Broché 48 F.

Experiments in Physical Chemistry. Herausgegeben von J. M. WILSON, R. J. NEWCOMBE, A. R. DENARO und R. M. W. RICKETT. 2nd revised and enlarged Edition. XII + 394 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1968. Gebunden 35 s.

Synthetic Procedures in Nucleic Acid Chemistry, Vol. 1. Herausgegeben von W. ZORBACH und R. S. TIPSON. VI + 570 Seiten. Interscience-Wiley, New York/London 1969. Gebunden 159 s.

Maschinen und Apparate in der chemischen Industrie. 4., überarbeitete Auflage. Von einem Autorenkollektiv. 352 Seiten. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1968. Gebunden MDN 10,85.

Encyclopedia of Chemical Technology (Kirk-Othmer). 2nd Edition. Vol. 16: Polyamides to Quinones. Herausgegeben von A. STANDEN. XIV + 913 Seiten. Interscience-Wiley, New York/London 1969. Gebunden 470 s (Subskriptionspreis 350 s).

Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 9: Molding to Petroleum Resins. Herausgegeben von F. MARK, N. G. GAYLORD und N. M. BIKALES. XVI + 860 Seiten. Interscience-Wiley, New York/London 1969. Gebunden 470 s (Subskriptionspreis 350 s).

Topics in Stereochemistry, Vol. 3. Von E. I. ELIEL und N. L. ALLINGER. X + 379 Seiten. Interscience-Wiley, New York/London 1969. Gebunden 140 s.

Dyes and their Intermediates. Von E. N. ABRAHART. XVI + 335 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1968. Gebunden 45 s.

Analysis of Organoaluminium and Organozinc Compounds. Von T. R. CROMPTON. XIV + 354 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1968. Gebunden £ 6 6s.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

Dispergator PCC ist ein anionaktives Hilfsmittel für die Papierindustrie, insbesondere für die Fixierung basischer Farbstoffe, das Dispergieren von Streichpigmenten, Ruß und Farbkörpern sowie für die Verbesserung der Harzleimung. Das Produkt liegt in zwei Handelsformen vor, einerseits als weißes Pulver, andererseits als klare, gelbliche niedrigviskose Flüssigkeit. Die Pulvermarke ist dreimal stärker als die Flüssigmarke. Dispergator PCC ist in warmem Wasser leicht löslich, die flüssige Form mit kaltem und warmem Wasser beliebig verdünnbar. Beide Produkte sind mit den meisten gebräuchlichen Papierchemikalien sowie mit allen Weißpigmenten gut verträglich. Bei gleichzeitiger Verwendung kationaktiver Produkte, wie z. B. Naßfestmittel, muß auf eine zeitlich getrennte Zugabe geachtet werden. Im weiteren dient Dispergator PCC zur Erleichterung des Aufschlusses von Altpapier.

® **Uvitex EFT**, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein neuer optischer Aufheller für Polyesterfasern und Polyester-Mischartikel, besonders geeignet für das rationelle Foulard-Therm-Verfahren. Uvitex EFT ist hervorragend sublimatestabil und erzielt höchste Weißeffekte von ausgezeichneter Lichtechtheit. Die Entwicklung zur vollen Brillanz geschieht im gleichen Temperaturbereich von über 200°C, der für das Thermofixieren der Polyesterfaser (Typ Polyglykoltetraphthalat) am vorteilhaftesten ist. Uvitex EFT ist eine wäßrige, nichtionogene Dispersion und zeichnet sich durch gute Lagerbeständigkeit aus. Das Produkt läßt sich einbadig mit weiteren Appreturkomponenten applizieren und ist gegenüber den üblichen Färberechemikalien weitgehend beständig.

® = Registrierte Marke.

«beba»-Zwangsmischer vermengt auch zähflüssige Materialien

Eine neuartige Konzeption von Mischgeräten, die sich speziell zum Vermengen zähflüssiger, pastöser und klebriger Stoffe eignen, entwickelte die Firma Jürgen Bahnsen, Hamburg. Es handelt sich dabei um elektrisch oder pneumatisch betriebene Zwangsmischer, die für kleinere und mittlere Mischgutmenngen von 5 bis 30, 30 bis 60 und 60 bis 200 Liter ausgelegt sind. Durch die gegenläufige Bewegung der spiralförmig ineinandergreifenden Mischflügel wird das Mischgut intensiv vermengt und dabei ständig vom Behälterboden zur Oberfläche gefördert.

Als Anwendungsgebiete kommen die Bau-, Farben- und Lackindustrie, Chemie und Petrochemie, Pharmazie und kosmetische Industrie ebenso in Frage wie die Nahrungs- und Genußmittelindustrie, da die Mischflügelpaare auf Wunsch auch aus V2A- und V4A-Stahl geliefert werden.

Auch die Antriebe werden auf die verschiedenen Einsatzgebiete abgestimmt. So gibt es Antriebe für Wechselstrom und Drehstrom (zweitourig und ex-geschützt) und pneumatische Antriebe von 0,75 bis 2,1 PS und Spindeldrehzahlen von 114 bis 228 U/min.

Der «beba»-Zwangsmischer ist in drei verschiedenen Ausführungen lieferbar: als Handmodell, als Standmodell (mit verstell- und schwenkbarem Stativ) und als Stativmodell (mit motorgetriebenem Drehteller für größere Mengen und pastöse Materialien). Alle Geräte können ohne großen Aufwand von und zum Einsatzort transportiert werden (Tschäppät & Co, 8952 Schlieren).

Whatman-«advanced»-Ionenaustausch-Cellulosen

Whatman-«advanced»-Ionenaustausch-Cellulosen (AIEC) wurden speziell für die Trennung von Polyelektrolyten, wie Proteinen, Enzymen und Nukleinsäuren, entwickelt. Bessere Beherrschung der physikalischen Form und Substitution ergab neue Maßstäbe für Qualität und Reproduzierbarkeit. Es ist verständlich, daß man mit den neuen Materialien nur mit geeigneten Methoden zu den besten Ergebnissen kommen kann. Mitarbeiter der Firma Whatman haben die Erfahrungen bei den üblichen Laborarbeiten mit diesen Substanzen, soweit bekannt, zusammengetragen und in einem Handbuch veröffentlicht. Dieses *Advanced Ion-Exchange Cellulose Laboratory Manual* wurde nun von der deutschen Vertretung der Firma Whatman, der Firma L. Hormuth, Inhaber W. E. Vetter, Postfach 750, D-69 Heidelberg, ins Deutsche übertragen und steht Interessenten zur Verfügung.

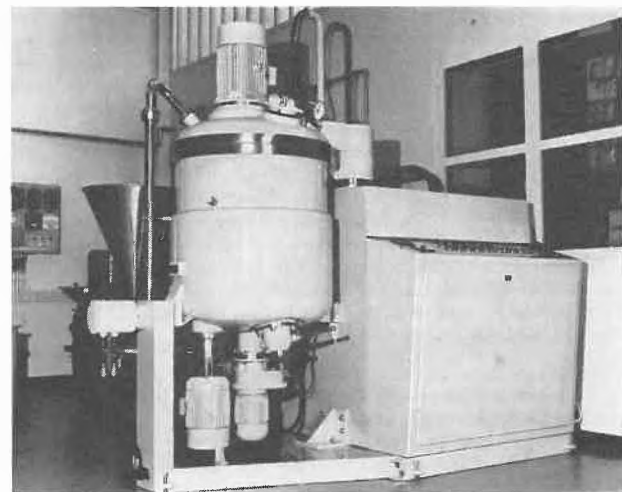
Ein neuer Synthesegaskühler

Die Firma Oschatz GmbH, Essen, hat einen neuen Synthesegaskühler entwickelt, in dem die unten genannten Forderungen erfüllt sind. Besonders bemerkenswert ist der innenliegende Bypass, der eine feinfühligke Teilbeaufschlagung einzelner Heizflächensysteme durch die Gase gestattet, ohne daß der Wassenumlauf gefährdet ist.

1. Die Gasaustrittstemperatur wird konstant gehalten – bei Lastschwankungen, bei starker Heizflächenverschmutzung und auch bei schwankenden Gasanalysen (die Anfahrzeiten können sich über viele Tage erstrecken).
2. Sämtliche Heizflächensysteme sind zu Reparatur- oder Reinigungszwecken demontierbar und leicht zugänglich.
3. Die Betriebstüchtigkeit und Betriebssicherheit des Synthesegaskühlers ist auch bei pulsierenden Gasdrücken gewährleistet.
4. Der Synthesegaskühler kann komplett ohne Ausmauerung hergestellt werden.
5. Aus Gründen der Betriebssicherheit sowie Wirtschaftlichkeit arbeitet dieser auch bei hohen Dampfdrücken im Naturumlauf.

Neuartige Prozeßanlage der Fryma-Maschinen AG, Rheinfelden

Die Fryma-Maschinen AG in Rheinfelden führte kürzlich eine neuentwickelte Prozeßanlage vor. In Anwesenheit von Beobachtern aus der Chemie-, Pharmazeutik-, Kosmetik und Lebensmittelbranche wurden auf dieser modernsten und auf dem Markt einmaligen Anlage etwa 6000 kg Zahnpasta von Grund auf hergestellt. Es handelt sich um eine automatische diskontinuierliche Maschine, welche im Prinzip aus einem vakuumdichten Arbeitsbehälter (heiz- und



kühlbar), einem Schnellmischer, einem Dünnschicht-Vakuumentlüftungssystem, einem Abstreifsystem und einer eingebauten Kollidmühle besteht. – Als absolute Neuheit ist ohne Zweifel die Vereinigung aller obengenannten Aggregate in einer Kompaktanlage zu bezeichnen, auf welcher z. B. Zahnpasta, Crèmes, Salben, Suspensionen, Mayonnaise, Saucen usw. abfüllfertig produziert werden können.

Erratum

In *Chimia* 22 (1968) 494 muß es im Autoreferat P. BESMER und D. ARIGONI (Laboratorium für Organische Chemie der ETH, Zürich), Stereochemische Untersuchungen mit chiraler markiertem Glycin, richtig heißen:

- Die Bestimmung des Chiralitätssinnes durch chemische Verknüpfung mit (–)-(S)-Glykolsäure- d_1^1 zeigt, ...

Moderne Methoden der Stofftrennung 3

Fachtagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 2. Schweizerischen Treffen für Chemie
12. und 13. September 1968, in Basel

Trennung biologischer Partikel durch Zentrifugation im Dichtegradienten*

Von W. EICHENBERGER

Institut für organische Chemie der Universität Bern

Summary

Density gradient centrifugation is a very effective procedure for both analytical and preparative separation of particles and macromolecules.

The principle is quite simple. The mixture of particles is suspended in a medium of light specific weight and layered on top of a preformed density gradient. Since the components form discrete zones, when centrifuged, the procedure is also called zonal centrifugation. Separation is primarily obtained according to the sedimentation rate (rate zonal separation), which depends predominantly on the particle size.

If a density gradient is used, which covers the complete density range of all fractions, particles reach level of equal density (buoyant density) after a sufficient period of time (isopycnic zonal separation).

In ultracentrifuges at sufficiently high speeds the density gradient does not need to be preformed, but is formed by the centrifugal field itself.

Unlike differential centrifugation, zonal methods allow the quantitative recovery of the separated constituents. Zonal separations in centrifuge tubes with swinging-bucket and fixed-angle rotors and in sector cells have been used for the determination of physical characteristics, such as molecular weight, sedimentation coefficients, density and heterogeneity. Because of the low capacity, however, such experiments have more analytical than preparative significance. For preparative work zonal rotors, consisting of a bowl-shaped vessel, are applied. With these rotors, which combine a large capacity with the freedom from mechanical disturbances and wall effects, a great number of biological particles and macromolecules have been isolated, such as nuclei, mitochondria, polysomes, ribosomes, viruses and macroglobulines. Zonal rotors for continuous flow operations allow the collection and purification of particles from very large quantities of medium.

1. Einleitung

Unter den Verfahren der Stofftrennung nimmt die Zentrifugation eine sehr wichtige Stellung ein. Ihre Bedeutung ist eine doppelte. Einerseits hat sich das Ver-

fahren zu einem wichtigen analytischen Hilfsmittel entwickelt und erlaubt, mit geringen Substanzmengen wichtige Stoffgrößen von Partikeln und Makromolekülen zu bestimmen. Andererseits ist es möglich, durch Zentrifugation große Mengen von Partikelgemischen zu zerlegen und die einzelnen Komponenten in präparativem Maßstabe anzureichern oder rein dazustellen.

Eine ganz besondere Bedeutung hat die Zentrifugation für die biologischen Arbeitsgebiete erlangt. Sie stellt nämlich den einfachsten und schonendsten Weg dar, um die Untereinheiten des lebenden Organismus, die Zellen, Zellorganellen und Enzyme, unter Erhaltung ihrer biologischen Aktivität zu gewinnen. Da der Wert solcher Präparationen in erster Linie an ihrer Menge und Reinheit gemessen wird, sind fortwährend Anstrengungen unternommen worden, um Trennwirkung und Kapazität der Zentrifugationsmethoden zu verbessern. Die Verwendung von Dichtegradienten hat in dieser Richtung sehr große Fortschritte gebracht, welche vor allem durch Biologie und Biochemie ausgenutzt worden sind.

Um die grundsätzlichen Unterschiede des Dichtegradientenverfahrens gegenüber den herkömmlichen Varianten zu verdeutlichen, sollen zuerst die allgemeinen Grundlagen der Zentrifugation kurz gestreift werden.

2. Grundlagen

Wie in Abb. 1 dargestellt ist, greifen an einem Teilchen vom Volumen V und der Dichte ρ' (= Masse pro Volumen) in einem gegebenen Zentrifugalfeld drei Kräfte an, nämlich die Zentrifugalkraft K_1 , der Auftrieb K_2 und die Reibung K_3 .

Es sind

$$\begin{aligned}K_1 &= \omega^2 r V \rho', \\K_2 &= \omega^2 r V \rho, \\K_3 &= S f.\end{aligned}$$

* Nach einem Vortrag, gehalten am 13. September 1968 anlässlich des 2. Schweizerischen Treffens für Chemie in Basel. Die Arbeit steht in Zusammenhang mit einem durch den Schweizerischen Nationalfonds unterstützten Projekt.

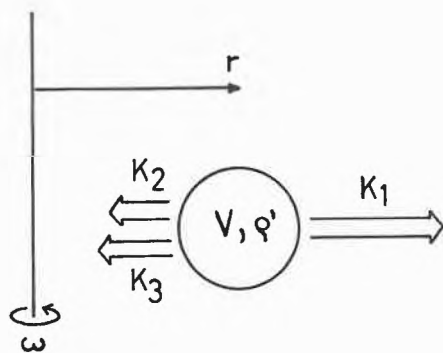


Abb. 1. Kräfte im Zentrifugalfeld

Darin bedeuten r Abstand vom Rotationszentrum,
 ω Winkelgeschwindigkeit des Rotors,
 ρ Dichte des Mediums,
 f Reibungsfaktor,
 S Sedimentationsgeschwindigkeit.

Im Kräftegleichgewicht gilt die Beziehung

$$K_2 + K_3 = K_1$$

oder

$$K_3 = K_1 - K_2$$

und

$$Sf = \omega^2 r V \rho' - \omega^2 r V \rho.$$

Daraus erhält man für die Sedimentationsgeschwindigkeit

$$S = \omega^2 r \frac{V(\rho' - \rho)}{f}. \quad (1)$$

Wird $\rho' < \rho$, so wird die Sedimentationsgeschwindigkeit negativ, und man erhält anstelle der Sedimentation eine Flotation.

Wenn ω , r und ρ gegeben sind, ist die Sedimentationsgeschwindigkeit nur noch abhängig von den Eigenschaften des Teilchens, nämlich von seinem Volumen (d.h. der Teilchengröße), seiner Dichte und seiner Form, welche im Reibungsfaktor enthalten ist.

Die Sedimentationsgeschwindigkeit, bezogen auf die Zentrifugalbeschleunigung¹, wird nach SVEDBERG und PEDERSEN² als Sedimentationskonstante s bezeichnet.

$$s = \frac{S}{\omega^2 r} = \frac{V(\rho' - \rho)}{f}. \quad (2)$$

Die Sedimentationskonstante stellt eine vom Zentrifugalfeld unabhängige, charakteristische Größe dar, welche die Gesamtheit der Teilcheneigenschaften einschließt. Sie wird in Svedberg-Einheiten (S) von 10^{-13} sec gemessen und kann zum Vergleich von Sedimentationsgeschwindigkeiten verwendet werden. Partikel besitzen um so höhere Sedimentationskonstanten, je schneller sie unter gegebenen Verhältnissen sedimentieren.

Zum Vergleich von Sedimentationskonstanten, die in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen worden sind, kann man die gemessenen Werte auf Wasser bei 20°C als Medium beziehen.

Bei kleinen Partikeln im molekularen Größenbereich interessiert in erster Linie das Molekulargewicht. Statt der Dichte verwendet man in diesem Falle das partielle spezifische Volumen $\bar{v}$, welches die reziproke Dichte in Lösung ausdrückt und abhängig ist vom Lösungsmittel und der Konzentration.

Ferner kann man nach dem Gesetz von EINSTEIN (Gleichung 3) den Reibungsfaktor f ersetzen. Dieser läßt sich nämlich anhand der Diffusion bestimmen, da ein Teilchen bei der Diffusion dieselbe Reibung erfährt wie bei der Sedimentation.

$$f = \frac{RT}{DN}. \quad (3)$$

Darin bedeuten R Gaskonstante,
 T Temperatur,
 D Diffusionskonstante,
 N Avogadro'sche Zahl.

Man erhält dann für die Sedimentationskonstante

$$s = \frac{MD(1 - \bar{v}\rho)}{RT}. \quad (4)$$

Wie dieser Ausdruck zeigt, lassen sich aus der Sedimentationskonstanten wichtige molekulare Größen berechnen.

3. Arten der Trennung

Wie aus Gleichung (1) hervorgeht, werden Sedimentationsgeschwindigkeit und -konstante in erster Linie durch das Teilchenvolumen bestimmt. Eine Trennung nach Sedimentationsgeschwindigkeit kommt daher im wesentlichen der Zerlegung eines Gemisches nach Teilchengröße gleich.

Gemische biologischer Partikel lassen sich grundsätzlich nach diesem Gesichtspunkte trennen, da sich ihre Größen, wie Tabelle 1 zeigt, über mehrere Zehnerpotenzen erstrecken.

Tabelle 1. Größe biologischer Partikel

	nm
Zellkerne	10 000
Chloroplasten	6 000
Mitochondrien	1 000
Viren	300 bis 10
Phagen	100 bis 50
Ribosomen	15
Hämoglobin	5
Saccharose	0,5

Die Trennung nach Sedimentationsgeschwindigkeit kann grundsätzlich auf zwei Arten durchgeführt werden:

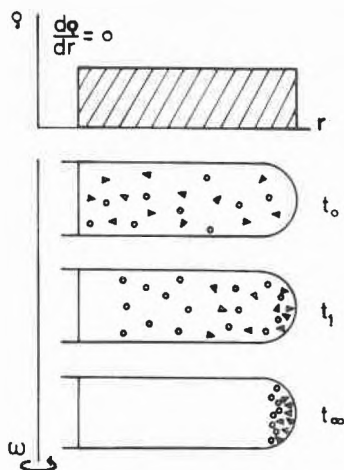


Abb. 2. Differentialzentrifugation

Bei der *Differentialzentrifugation*, welche in Abb. 2 schematisch dargestellt ist, wird das zu trennende Gemisch in einem homogenen Medium suspendiert, dessen Dichte überall die gleiche ist. Während der Zentrifugation setzen sich die verschiedenen Teilchen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit ab. Eine gute Trennung wird jedoch nur dann erhalten, wenn die Teilchengrößen der einzelnen Komponenten um etwa eine Größenordnung auseinanderliegen. Wie Tabelle 1 zeigt, ist dies etwa der Fall für Kerne, Mitochondrien und Ribosomen. Häufig ist diese Voraussetzung jedoch nicht erfüllt, was zur Folge hat, daß auf diesem Wege nur eine Grobfraktionierung erreicht werden kann. Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens liegt darin, daß alle Komponenten gleichzeitig zu sedimentieren beginnen und damit Anteile der langsameren Komponente ins Sediment der schnelleren gelangen. Eine quantitative Rückgewinnung der langsamen Komponente ist daher grundsätzlich nicht möglich.

Beim zweiten Verfahren, das in Abb. 3 dargestellt ist, wird das Partikelgemisch in einem spezifisch leichten Medium suspendiert und in dünner Schicht oben auf eine Säule dichteren Mediums geschichtet. Während der Zentrifugation sedimentieren dann die einzelnen Kom-

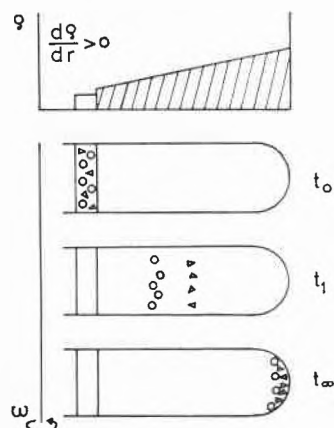


Abb. 3. Zonen-zentrifugation (rate zonal separation)

ponenten, ausgehend von derselben Startlinie, in der Form diskreter Zonen. Nach diesen ist das Verfahren als *Zonen-zentrifugation* bezeichnet worden.

Im Unterschied zur Differentialzentrifugation wird hier ein Medium verwendet, dessen Dichte von oben nach unten zunimmt und das infolgedessen einen *Dichtegradienten* $d\rho/dr$ aufweist. Dieser bewirkt, daß in der Flüssigkeitssäule unter jede Schicht eine solche höherer Dichte zu liegen kommt, und stabilisiert dadurch die Partikelzonen und die Flüssigkeitssäule während der Zentrifugation. Wie aus Abb. 3 hervorgeht, wird eine solche Trennung nach Sedimentationsgeschwindigkeit (rate zonal separation) zum Zeitpunkt t_1 , d.h. wenn die Zonen die gewünschte Lage erreicht haben, unterbrochen. Die einzelnen Zonen können darauf quantitativ zurückgewonnen werden. Für dieses Verfahren wird in der Regel ein flacher Dichtegradient mit einem engen Dichtebereich gewählt.

Ein wesentlicher Vorteil der Zonen-zentrifugation liegt nun aber in der Möglichkeit, ein Partikelgemisch nach einem weiteren Gesichtspunkt, nämlich nach der Dichte, zu zerlegen. Wird der Dichtebereich der Gradientenlösung so gewählt, daß er die Dichte der sedimentierenden Teilchen einschließt, dann wandern diese während der Zentrifugation nur so weit, bis sie in den Bereich gleicher Dichte gelangen. Bei dieser *isopyknischen Zonen-zentrifugation* (isopycnic zonal separation), die in Abb. 4 dargestellt ist, erfolgt eine Auftrennung des Partikelgemisches, unabhängig von den übrigen Teilcheneigenschaften, ausschließlich nach deren Dichte. Für diese Variante wird im allgemeinen ein Dichtegradient mit großem Dichtebereich und eine längere Zentrifugationszeit benötigt.

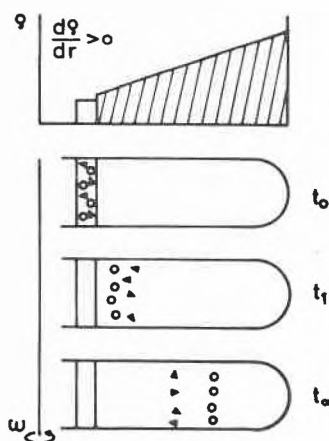


Abb. 4. Isopyknische Zonen-zentrifugation (isopycnic zonal separation)

4. Herstellung von Dichtegradienten

Dichtegradienten können auf verschiedene Weise dargestellt werden. Eine einfache Methode, die u.a. von KREUTZ und MENKE³ verwendet wurde, besteht darin, daß Lösungen verschiedener Dichte im Zentrifugenglas

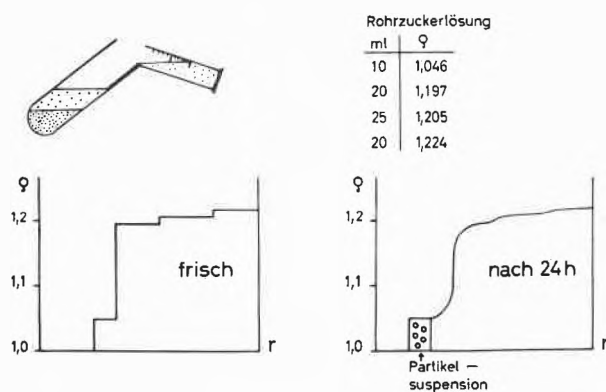


Abb. 5. Herstellung von Rohrzucker-Dichtegradienten durch Übersichten

sorgfältig übereinandergeschichtet werden, wie dies in Abb. 5 dargestellt ist.

Beim Stehen während 12 bis 24 Stunden glättet sich der anfänglich stufenförmige Gradient durch Diffusion. Soll der Dichteverlauf kontinuierlich sein oder eine bestimmte Form aufweisen, werden mit Vorteil andere Einrichtungen verwendet. Sehr nützlich ist eine Anordnung, wie sie schematisch in Abb. 6 dargestellt ist und die im Prinzip aus zwei kommunizierenden Gefäßen besteht, welche eine schwerere und eine leichtere Lösung enthalten. Die ausfließende schwerere Lösung wird dabei kontinuierlich mit der noch vorhandenen leichteren vermischt, wodurch die Dichte des ausfließenden Gemisches eine Funktion des ausgeflossenen Volumens wird. Sie wird durch eine Gleichung dargestellt, in der das Verhältnis der beiden Gefäßquerschnitte als Exponent vorkommt. Bei Gleichheit der Querschnitte entsteht ein linearer, bei Ungleichheit ein konvexer oder konkaver

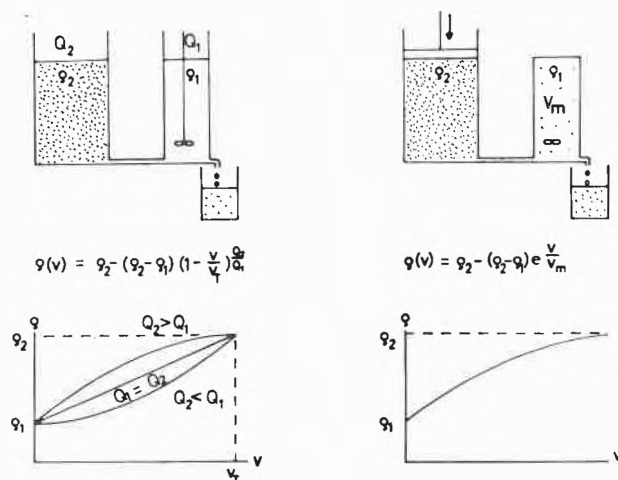


Abb. 6. Herstellung kontinuierlicher Dichtegradienten

ρ_1, ρ_2	Dichte der Ausgangslösungen
ρ	Dichte der Mischung
Q_1, Q_2	Querschnitt der Gefäße
V	Volumen der Mischung
V_T	Totalvolumen der Ausgangslösungen
V_m	Volumen des Mischgefäßes

Dichteverlauf. Wird das Volumen des Mischgefäßes konstant gehalten, so entsteht ein exponentieller Gradient. Solche Einrichtungen lassen sich mit den üblichen Glasgeräten improvisieren. Ferner gibt es im Handel eine Reihe von Geräten, die darauf beruhen, daß die beiden Lösungen gleichzeitig, aber mit unterschiedlicher Geschwindigkeit, aus zwei Pipetten ausgepreßt und in einem Mischelement gemischt werden. Im allgemeinen haben sich Dichtegradienten mit konvexem Dichteverlauf bewährt.

Für die Gradientenlösung wird eine geeignete Beimischung verwendet, die im Idealfall spezifisch schwer, sehr gut löslich, nicht toxisch, nicht viskös und osmotisch wenig wirksam sein sollte. Eine Auswahl häufig gebrauchter Stoffe ist in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2. Zur Herstellung von Dichtegradienten häufig verwendete Stoffe

	Dichtebereich	Osmotische Aktivität	Viskosität
Rohrzucker	1,0 bis 1,3	hoch	hoch
Glycerin	1,0 bis 1,26	hoch	hoch
Ficoll	1,0 bis 1,17	niedrig	hoch
Polyvinylpyrrolidon		niedrig	
Diodon	1,0 bis 1,36		niedrig
Urografin	1,0 bis 1,35		niedrig
D ₂ O	1,0 bis 1,1		niedrig
CsCl	1,0 bis 1,9	hoch	niedrig
Cs-Formiat	1,0 bis 2,3	hoch	niedrig
CCl ₄ -Hexan	0,66 bis 1,59	—	niedrig

Weitaus am häufigsten wird Rohrzucker verwendet, welcher gegenüber biologischen Strukturen keine nachteilige Wirkung zeigt. Häufig werden auch osmotisch weniger aktive Polysaccharide verwendet, die aber den Nachteil hoher Viskosität haben. Rb- und Cs-Salze finden vor allem in der Ultrazentrifuge Verwendung, weil sich mit diesen besonders hohe Dichten erreichen lassen. Neben wässrigen Gradientenlösungen werden auch solche aus organischen Lösungsmitteln, z.B. Tetrachlorkohlenstoff und Hexan, verwendet. Unabhängig voneinander haben BEHRENS und THALACKER⁴, HEBER⁵ und STOCKING⁶ auf diesem Wege verschiedene Organellen aus lyophilisiertem Pflanzenmaterial isoliert. Diese Medien bringen den Vorteil, daß die wasserlöslichen Bestandteile in den Strukturen verbleiben und nicht wie bei der wässrigen Isolierung ausgewaschen werden. Allerdings treten dafür Verluste an Lipiden ein, und die unphysiologischen Bedingungen führen zur Inaktivierung gewisser Enzymsysteme.

5. Zentrifugation mit herkömmlichen Zentrifugen

Solange die Partikel groß genug und die zu ihrer Bewegung nötigen Beschleunigungen gering sind, können solche Trennungen auf niedertourigen Zentrifugen durchgeführt werden. KREUTZ und MENKE³ haben nach

diesem Verfahren in präparativem Maßstab Chloroplasten aus höheren Pflanzen dargestellt. Der Dichtegradient wurde durch Übereinanderschichten von Rohrzuckerlösungen verschiedener Dichte hergestellt. Die durch Differentialzentrifugation angereicherten Chloroplasten wurden in halbmolarer Zuckerlösung suspendiert und oben auf die Gradientensäule geschichtet. Bei einer Beschleunigung von 3500 g erreichten die Partikel, wie in Abb. 7 dargestellt ist, nach 1 bis 2 Stunden die Gleichgewichtslage und konnten anschließend abpipettiert werden.

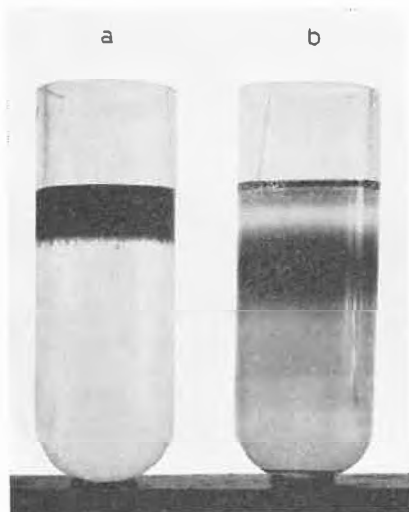


Abb. 7. Zentrifugation von Chloroplasten im Rohrzucker-Dichtegradienten, a) vor und b) nach der Zentrifugation

Neben Trennungen nach Dichte dieser Art wurden auf ähnlichem Weg Trennungen nach Sedimentationsgeschwindigkeit durchgeführt. BRAKKE⁷ hat diese Methode zur präparativen Darstellung pflanzlicher Viren verwendet. Wegen der Kleinheit der Partikel können solche Experimente nur in Ultrazentrifugen bei hohen Beschleunigungen durchgeführt werden. Zur Rückgewinnung der getrennten Zonen sind verschiedene Verfahren gebräuchlich. Kunststoffröhrchen können mit einer Injektionsspritze seitlich oder am Boden angestochen und der Inhalt auf diese Weise konvektionsfrei abgezogen oder durch leichten Überdruck ausgepreßt werden. Im ausfließenden Medium können die Komponenten photometrisch bestimmt werden. Wird der Leerungsvorgang vorher genau geeicht, so kann aus der Lage einer Substanz innerhalb der aufgefundenen Fraktionen und der Geometrie des Zentrifugenrohres die Verschiebung der Zonen berechnet werden, die während der Zentrifugation stattgefunden hat. Aus diesem Sedimentationsweg während eines bestimmten Zeitintervalls können Sedimentationskonstanten berechnet werden. MARTIN und AMES⁸ haben diesen Wert durch Vergleich mit einer im System mitzentrifugierten Substanz mit bekannter Sedimentationskonstante erhalten. ABELSON und THOMAS⁹ dagegen

haben aus dem Sedimentationsweg die Sedimentationsgeschwindigkeit berechnet und diese in Gleichung (2) eingesetzt.

Zur bloßen Lokalisierung von Zonen wurde von COLE und BROOKS¹⁰ ein Verfahren beschrieben, nach welchem dem Medium Acrylamid beigemischt wird, welches nach der Zentrifugation durch Belichtung zur Polymerisation gebracht wird. Dadurch verfestigt sich der Inhalt des Rohres zu einem Gel und kann nach dem Herausnehmen, ähnlich wie bei der Gelelektrophorese, in Lösungen spezifischer Farbstoffe eingelegt werden.

Die Verwendung von Ultrazentrifugen bringt zwar einerseits technischen Mehraufwand, andererseits aber methodische Vorteile mit sich. Bei Anwendung genügend hoher Beschleunigungen kann auf die vorgängige Herstellung eines Dichtegradienten verzichtet werden. Ein solcher bildet sich unter dem Einfluß des Zentrifugalfeldes in einer Salzlösung von selber aus. Infolge der Rückdiffusion entsteht nach einiger Zeit ein Sedimentationsgleichgewicht. HEARST, IFFT und VINOGRAD¹¹ haben berechnet, daß der Dichteverlauf sich in guter Näherung durch den folgenden Ausdruck beschreiben läßt:

$$\frac{d\rho}{dr} = \frac{\omega^2 r}{\beta_0} + \omega^2 r \kappa. \quad (7)$$

Dabei bedeuten ρ Dichte,
 r Abstand vom Rotationszentrum,
 ω Winkelgeschwindigkeit,
 β_0 Konstante,
 κ Kompressibilität.

Bei Vernachlässigung des zweiten Gliedes, das den durch die Kompression entstandenen Anteil enthält und das nur etwa 10% des Gesamten ausmacht, ist der Gradient proportional zum Abstand vom Rotationszentrum.

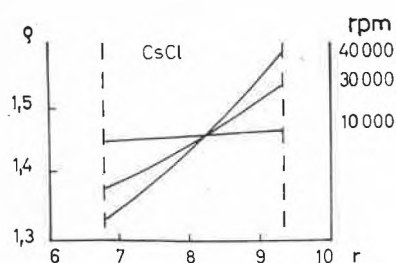


Abb. 8. Ausbildung des Dichtegradienten in CsCl-Lösungen in der Ultrazentrifuge bei verschiedenen Umdrehungszahlen (nach IFFT, VOET und VINOGRAD²⁴)

Dies bedeutet, daß die Dichte mit dem Radiusquadrat zunimmt. Bei genügendem Abstand vom Rotationszentrum ist diese Kurve, wie Abb. 8 zeigt, nur wenig von einer Geraden verschieden. Ihre Steilheit hängt jedoch sehr stark von der Umdrehungszahl ab.

Das zu trennende Gemisch kann der homogenen Salzlösung von Anfang an beigemischt werden. Wie Abb. 9

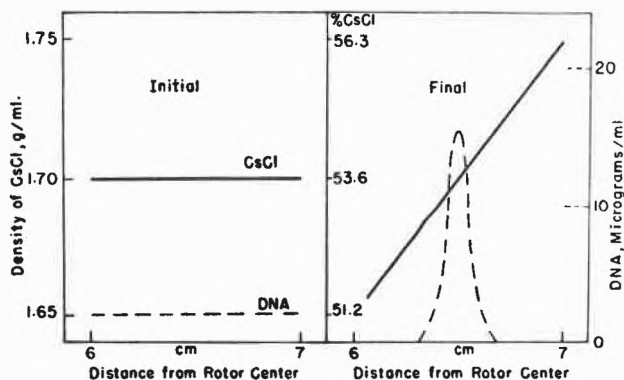


Abb. 9. Konzentrationsverteilung von CsCl und DNA vor und nach der Zentrifugation in der Ultrazentrifuge bei etwa 45 000 rpm (nach VINOGRAD und HEARST¹⁴)

zeigt, suchen die suspendierten Teilchen gleichzeitig mit der Ausbildung des Dichtegradienten den ihrer Dichte entsprechenden Bereich auf und sammeln sich da in einer Bande. Auf diese Weise können wertvolle Aufschlüsse über die Zusammensetzung eines Gemisches erhalten werden.

MESELSON und STAHL¹² haben auf diese Weise DNA-Gemische getrennt und damit die DNA-Replikation in Bakterien sehr schön veranschaulichen können. Einem Stamm von *E. coli* wurde längere Zeit Stickstoff ausschließlich in der Form des (schweren) ^{15}N -Isotops angeboten und damit erreicht, daß die DNA dieser Kultur nur ^{15}N enthält. Zu einem bestimmten Zeitpunkt wurde dann das Nährmilieu gegen ein solches mit normalem (leichtem) ^{14}N vertauscht und die Kultur veranlaßt, von da an nur DNA mit leichtem Stickstoff zu synthetisieren. Da die DNA-Einzelstränge zu Doppelsträngen vereinigt werden, ergeben sich insgesamt drei mögliche Formen von doppelsträngiger DNA. Zwei davon bestehen aus je zwei schweren oder leichten Einzelsträngen, während die dritte, eine hybride Form, einen leichten und einen schweren Einzelstrang enthält. Diese drei Formen unterscheiden sich in ihrer Dichte um etwa 0,5% und können in einem CsCl-Dichtegradienten voneinander getrennt und im UV-Licht photographiert werden. Wie Abb. 10 zeigt, entstehen dabei die drei erwarteten Banden. Die periodischen Analysen, angefangen im Zeitpunkt des Milieuwechsels, zeigen sehr anschaulich, wie die ursprünglich schwere DNA im Verlaufe der semikonservativen Replikation nach und nach durch die hybride und schließlich durch die normale Form ersetzt wird.

Gute Ergebnisse können auch mit präparativen Ultrazentrifugen erhalten werden. Eine bessere Trennung und gleichzeitig eine merkliche Steigerung der Kapazität haben FLAMM, BOND und BURR¹³ erzielt, indem sie statt eines Schwenkbecherrotors einen Winkelrotor verwendeten. Wie in Abb. 11 skizziert ist, verringert sich im schräg stehenden Zentrifugenrohr die Höhe der Flüssigkeitssäule in Richtung des Zentrifugalfeldes, wodurch die für die Einstellung der Gleichgewichte nötigen Lauf-

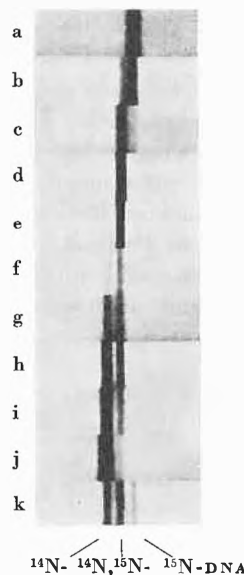


Abb. 10. Zentrifugation von Bakterien-DNS im CsCl-Dichtegradienten. Die auf einem ausschließlich ^{15}N enthaltenden Nährmilieu gezogene Kultur bildet anfänglich reine ^{15}N -DNA (a). Diese wird nach Vertauschung des Nährmilieus gegen ein solches mit normalem Stickstoff (^{14}N) nach und nach durch die hybride Form (b-e) und schließlich durch ^{14}N -DNA ersetzt (f-j). Probe k stellt ein Gemisch von a) und g) dar und enthält alle drei Komponenten (nach MESELSON und STAHL¹²)

zeiten verkürzt werden. Der größere Säulenquerschnitt erlaubt gleichzeitig eine stärkere Beladung. Da sich die Flüssigkeitssäule in Ruhestellung wieder in Richtung des Zentrifugenrohres dreht, werden die Zonen auseinandergezogen und können daher leichter isoliert werden. Auf diese Weise ließen sich in einem Winkelrotor ungefähr fünfmal mehr DNA als im gleichen Flüssigkeitsvolumen mit einem Schwenkbecherrotor gewinnen.

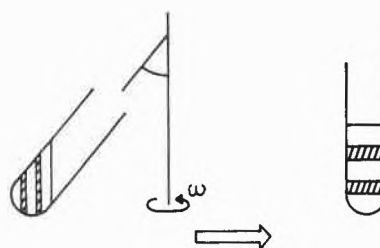


Abb. 11. Dichtegradientenzentrifugation im Winkelrotor

Zentrifugation	Isolation
geringe Säulenhöhe	flacher Gradient
kürzere Laufzeit	geringer Querschnitt
großer Säulenquerschnitt	größerer Abstand der Zonen
größere Beladung	größere Zonenbreite

Einen Überblick über die Dichtegradientenzentrifugation mit herkömmlichen Ultrazentrifugen gibt eine Arbeit von VINOGRAD und HEARST¹⁴.

Infolge der beschränkten Volumenkapazität sind die herkömmlichen Rotoren für viele präparative Zwecke ungeeignet, besonders, wenn es sich um die Isolierung von Stoffen aus großen Flüssigkeitsmengen im Liter- oder Zehnliterbereich handelt.

6. Zentrifugation in Zonalrotoren

In den fünfziger Jahren wurden am Oak Ridge National Laboratory in Tennessee von ANDERSON und Mitarbeitern ein neuer Rotortyp entwickelt, der speziell für die Zonenzentrifugation konzipiert und daher als Zonalrotor (zonal rotor) bezeichnet wurde. Wie Abb. 12 zeigt, besteht dieser aus einem zerlegbaren Gefäß mit zylindrischem Hohlraum, welcher durch vier Flügel in vier miteinander in Verbindung stehende Sektoren unterteilt ist. Ein typischer Arbeitsgang ist in Abb. 13 skizziert.



Abb. 12. A-XII-Zonalrotor (nach Measuring & Scientific Equipment, Ltd. [MSE], London)

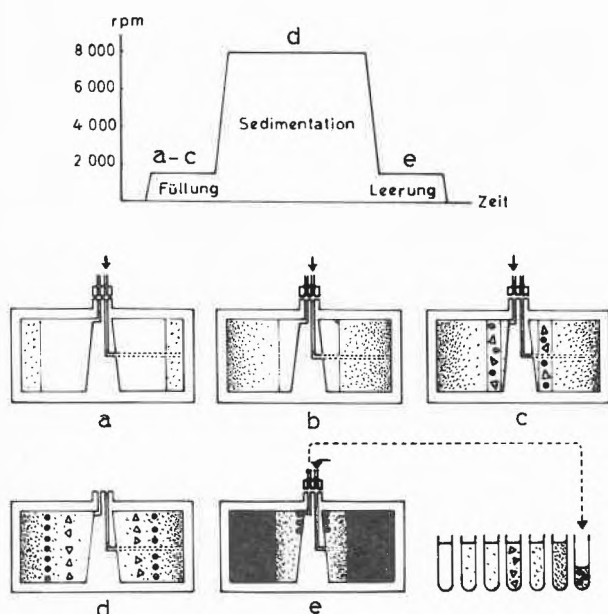


Abb. 13. Funktionsweise des Zonalrotors

Zuerst wird die Gradientenlösung mit dem leichten Ende voran durch eine im Zentrum eingeführte und durch die Flügel bis zuäusserst führende Zuleitung in den mit niedriger Umdrehungszahl laufenden Rotor eingefüllt (Abb. 13 a-b). Die nachfließende schwerere Lösung verdrängt dabei die leichtere in Richtung auf die Rotorachse zu. In diesem rotierenden und durch die Zentrifugalkraft stabilisierten Flüssigkeitszylinder nimmt die Dichte, wie im Zentrifugenrohr, von innen nach außen zu.

Zuletzt wird durch eine zweite Zuleitung, die direkt an der Achse in den noch frei gebliebenen Raum mündet, das Partikelgemisch eingeführt und mit einer spezifisch leichteren Lösung als Kissen überdeckt (c). Für die Trennung wird die Umdrehungszahl gesteigert, wobei die Partikelzonen in Form konzentrischer Kreise nach außen wandern (d). Nachdem diese die gewünschte Lage erreicht haben, wird der Rotor wiederum verlangsamt. Zur Leerung wird eine spezifisch schwere Verdrängungsflüssigkeit eingepumpt, die den Rotorinhalt von außen her durch die axiale Zuleitung nach außen drückt, wo er in Fraktionen aufgefangen werden kann (e). Die konische Gestalt der achsseitigen Wand des Rotors erlaubt dabei eine sehr scharfe Trennung der Zonen.

Der Zonalrotor bietet gegenüber den herkömmlichen Systemen ganz entscheidende Vorteile:

1. Die große Volumenkapazität, welche erlaubt, mit Flüssigkeitsmengen bis zu 1,6 Liter pro Lauf zu arbeiten.
2. Die Möglichkeit, den Aufbau des Gradienten, die eigentliche Zentrifugation und die Leerung unter steter Wirkung des Zentrifugalfeldes und damit unter Ausschluß mechanischer Störungen durchzuführen.
3. Die ungestörte Sedimentation, die hier, im Gegensatz zum Zentrifugenbecher, für jedes Teilchen gewährleistet ist.
4. Die Möglichkeit, je nach Wahl des Dichtebereiches der Gradientenlösung eine Trennung nach Teilchengröße oder nach Teilchendichte durchzuführen.

Für die verschiedenen Erfordernisse sind entsprechende Typen von Zonalrotoren entwickelt worden, welche von mehreren Firmen hergestellt und in den Handel gebracht werden. In Tabelle 3 sind die Daten einiger üblicher Vertreter aufgeführt.

Tabelle 3. Daten von Zonalrotoren (nach Measuring & Scientific Equipment Ltd. [MSE], London)

Rotor	Material	Radius cm	Volumen ml	Maximale Umdrehungs- zahl rpm	Maximale Beschleunigung g
A-XII	Al Plexiglas	17,2	1300	6000	7000
B-XIV	Al	6,6	650	30000	67100
	Ti	6,6	650	37000	102000
B-XV	Al	8,8	1670	21000	43800
	Ti	8,8	1670	26000	67200

Die A-Rotoren sind für niedrige Umdrehungszahlen bestimmt und können infolge der geringen mechanischen Beanspruchung teilweise aus durchsichtigem Material konstruiert werden. Diese Bauweise erlaubt, den Trennprozeß sichtbar zu verfolgen, zu photographieren oder zu messen.

Die B-Rotoren sind für hohe Beschleunigungen und daher aus Al oder Ti konstruiert.

Zonalrotoren sind in den letzten Jahren sehr vielseitig angewendet worden. Sie eignen sich hervorragend dazu, Trennungen nach Teilchengröße und nach Teilchendichte in wechselseitiger Ergänzung durchzuführen. Diese Kombination ist sowohl für analytische als auch für präparative Zwecke von großem Vorteil.

PRICE und HIRVONEN¹⁵ haben A-Rotoren dazu benutzt, um Sedimentationskonstanten und Dichten von Plastiden zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde, wie in Abb. 14 schematisch dargestellt ist, über dem durchsichtigen Rotor ein Binokular mit Mikrometer montiert, mit welchem die Verschiebung der Zonen während der Zentrifugation direkt gemessen werden konnte. Aus diesen Werten und aus der Entfernung vom Rotationszentrum, bei der die Messung durchgeführt wurde, konnte nach Gleichung (2) die Sedimentationskonstante berechnet werden. In einem zweiten Experiment mit demselben Rotor wurde auf einem entsprechenden Dichtegradienten bis zur Gleichgewichtslage zentrifugiert und dadurch die Dichte der Plastiden ermittelt.

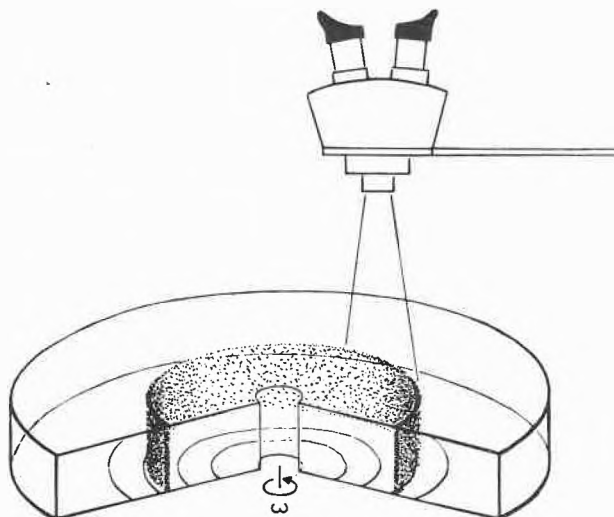


Abb. 14. Messung der Sedimentation in A-Rotoren (nach PRICE und HIRVONEN¹⁵)

Sedimentationskonstante und Dichte ergeben ein Wertepaar, welches für die betreffende Partikelsorte charakteristisch ist. In einem Diagramm, auf dessen Ordinate die Dichte und auf dessen Abszisse die Sedimentationskonstante dargestellt ist, kommt diesem Wertepaar die Bedeutung von Koordinaten zu. Man bezeichnet diese als s - ρ -Koordinaten und den zugehörigen Raum als s - ρ - oder Anderson-Space.

Die s - ρ -Koordinaten sind von einer Reihe von subzellulären Partikeln bestimmt worden. Wie aus Abb. 15 ersichtlich ist, findet man die verschiedenen Gruppen in ganz bestimmten Bereichen des Diagrammes.

Die s - ρ -Koordinaten lassen sich weiter dazu benutzen, um den physiologischen Zustand von Organellen zu

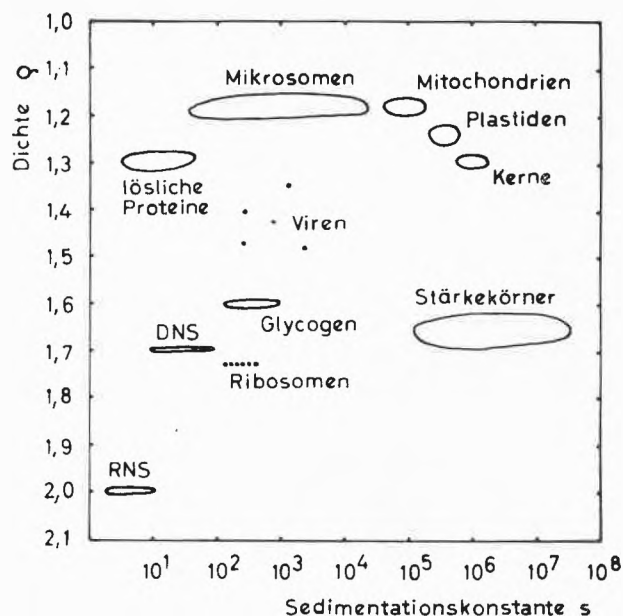


Abb. 15. s - ρ -Werte biologischer Partikel (nach PRICE und HIRVONEN¹⁵)

charakterisieren. KNIGHT und PRICE¹⁶ haben auf diesem Weg die lichtinduzierte Entwicklung der Plastiden in *Euglena* verfolgt. Diese Alge bildet, wenn im Dunkeln gezüchtet, nur pigmentfreie und zur Photosynthese nicht befähigte Plastiden aus. Unter zunehmender Belichtung entwickeln sich diese jedoch zu vollwertigen Chloroplasten. Wie Abb. 16 zeigt, nehmen dabei die s - ρ -Werte allgemein zu, was mit der Volumenvergrößerung der Plastiden und der Bildung von spezifisch schweren Assimilationsprodukten zusammenhängt.

Die Serie der B-Rotoren wird vor allem für kleinere Partikel im Größenbereich der Viren, Ribosomen und Proteine angewandt.

Mit Hilfe eines B-IV-Rotors haben REIMER¹⁷ et al. Influenza-Viren vom Molekulargewicht von etwa $3 \cdot 10^8$ und einer Sedimentationskonstante von 722 S isoliert.

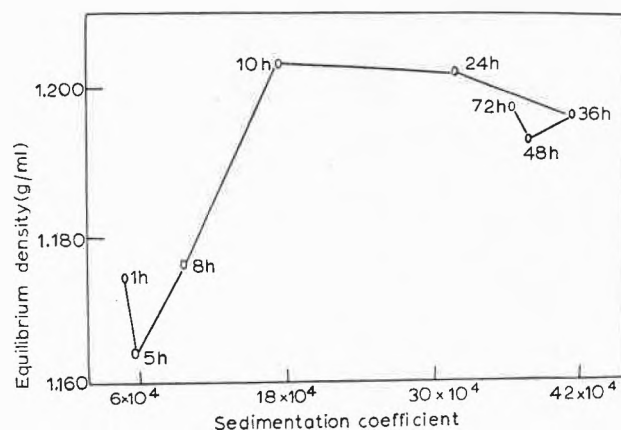


Abb. 16. s - ρ -Werte von Plastiden aus *Euglena* während der lichtinduzierten Entwicklung (nach KNIGHT und PRICE¹⁶)

Das auf Hühnerembryonen gezüchtete und zuerst durch Differentialzentrifugation angereicherte Virus wurde zunächst auf einem Rohrzuckergradienten niedriger Dichte (12 bis 34%) nach Teilchengröße und anschließend auf einem solchen höherer Dichte (34 bis 50%) nach Dichte zentrifugiert. Auf diesem Wege wurde eine reine Virusfraktion erhalten, die im Unterschied zur Ausgangsfraktion keine pyrogenen Verunreinigungen mehr enthielt.

KLUCIS und GOULD¹⁸ haben auf demselben Rotortyp die beiden Untereinheiten (30 S und 19 S) aus Retikulozyten-Ribosomen isolieren können. In einem Lauf konnten 300 mg reines Material gewonnen werden, gegenüber 2 mg im Schwenkbecherrotor, was deutlich die Überlegenheit des Zonalrotors hinsichtlich Kapazität demonstriert.

Dem hohen und schlanken B-IV-Rotor wird heute meist die gedrungene Bauweise der B-XIV- und B-XV-Rotoren vorgezogen. Mit diesem Typ hat CORBETT¹⁹ aus Rattenleber-Homogenaten Ribosomen, Lysosomen, Mitochondrien und Kerne isoliert.

Um noch größere Flüssigkeitsmengen zu verarbeiten, haben CLINE, NUNLEY und ANDERSON²⁰ Rotoren verwendet, welche kontinuierlich beschickt und damit im Durchlaufverfahren benutzt werden können. Wie Abb. 17 am Beispiel des B-XVI-Rotors schematisch zeigt,

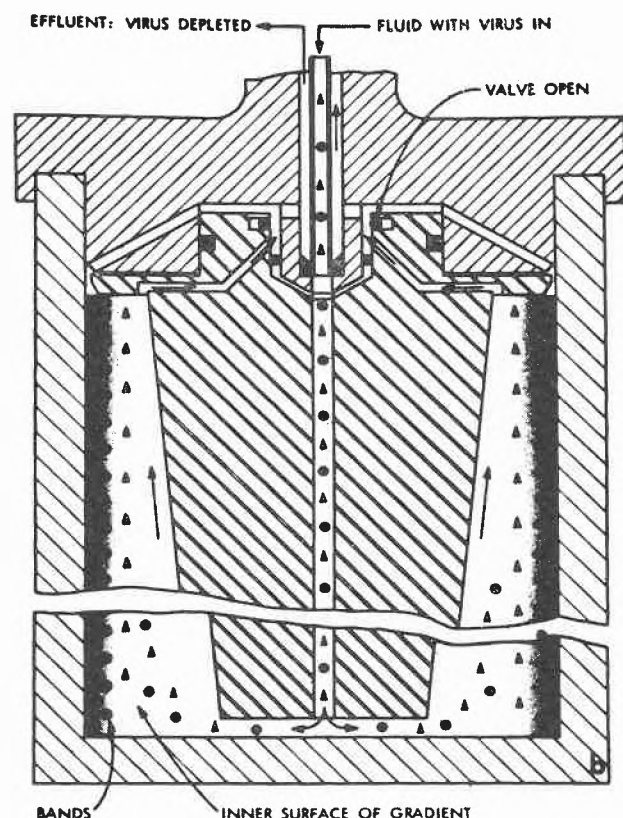


Abb. 17. Zonalrotor (B-XVI) für kontinuierlichen Betrieb (nach CLINE, NUNLEY und ANDERSON²⁰)

wird die Partikelsuspension durch eine bis auf den Boden des Rotors führende Zuleitung eingeführt. Sie strömt dann einem vorher eingefüllten und «eingeschlossenen» Dichtegradienten entlang, wobei die Partikel in die Gradientenlösung hineinsedimentieren, und verläßt oben den Rotor. Auf diese Weise sind mit einem CsCl-Dichtegradienten in einem Lauf aus 8 Litern Suspension T3-Bakteriophagen isoliert worden.

Die gegenwärtigen und künftigen Anwendungsmöglichkeiten von Zonalrotoren sind in zusammenfassenden Arbeiten von ANDERSON^{21, 22} und CHARLWOOD²³ beschrieben worden.

7. Schlußbetrachtungen

Wie aus den wenigen Anwendungsbeispielen hervorgeht, hat die Dichtegradientenzentrifugation wesentliche Fortschritte in der biologischen Arbeitsmethodik gebracht. Einerseits ist es möglich geworden, die Zusammensetzung kleinster Mengen von Partikelgemischen zu untersuchen und gleichzeitig die einzelnen Komponenten durch Messung wichtiger physikalischer Eigenschaften zu charakterisieren. Andererseits können nach demselben Prinzip auch Trennungen im großen Maßstab durchgeführt werden. Infolge der feineren Fraktionierung sind die erhaltenen Produkte allgemein reiner als die durch Differentialzentrifugation hergestellten. Die große Variabilität der Bedingungen macht es möglich, das Verfahren im einzelnen der Natur und dem Verwendungszweck des isolierten Materials anzupassen. Dadurch können Teilchen aus allen Größenbereichen isoliert werden, während ihre biologischen Eigenschaften weitgehend erhalten bleiben.

Die Einführung der Zonalrotoren hat der modernen Biologie ganz neue Möglichkeiten eröffnet. Mit diesen können im $s-\rho$ -Verfahren grundsätzlich beliebige Partikelgemische in ihre einzelnen Komponenten zerlegt werden, sofern sich diese in ihrer Teilchengröße oder ihrer Dichte unterscheiden. Auf Grund der heutigen Entwicklung darf damit gerechnet werden, daß kontinuierliche Verfahren entwickelt werden, welche die Isolierung von Substanzen in hoher Verdünnung aus großen Flüssigkeitsmengen möglich machen.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß die biologischen Wissenschaften in dieser Methode ein Mittel besitzen, mit dem sie einem ihrer wesentlichen Ziele, nämlich der Isolierung und Charakterisierung der strukturellen und funktionellen Bausteine des lebenden Organismus, näher rücken werden.

Literatur

1. Die Zentrifugalbeschleunigung wird normalerweise als Vielfaches der Erdbeschleunigung g ausgedrückt.
2. T. SVEDBERG und K. O. PEDERSEN, *The Ultracentrifuge*, Verlag Steinkopff, Dresden/Leipzig 1940.
3. W. KREUTZ und W. MENKE, *Z. Naturforsch.* 15b (1960) 402.

4. M. BEHRENS und R. THALACKER, *Naturwiss.* 44 (1957) 621.
5. U. HEBER, *Ber. deutsch. bot. Ges.* 70 (1957) 371.
6. C. R. STOCKING, *Plant Physiol.* 34 (1959) 56.
7. M. K. BRAKKE, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 1847.
8. R. G. MARTIN und B. N. AMES, *J. Biol. Chem.* 236 (1961) 1372.
9. J. ABELSON und C. A. THOMAS, *J. Mol. Biol.* 18 (1966) 282.
10. T. A. COLE und T. W. BROOKS jr., *Science* 161 (1968) 386.
11. J. E. HEARST, J. B. IFFT und J. VINOGRAD, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 47 (1961) 1015.
12. M. MESELSON und F. W. STAHL, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 44 (1968) 671.
13. W. G. FLAMM, H. E. BOND und H. E. BURR, *Biochem. Biophys. Acta* 129 (1966) 310.
14. J. VINOGRAD und J. E. HEARST, *Fortschr. chem. org. Naturstoffe* 20 (1962) 372.
15. C. A. PRICE und A. P. HIRVONEN, *Biochim. Biophys. Acta* 138 (1967) 531.
16. G. J. KNIGHT und C. A. PRICE, *Biochim. Biophys. Acta* 158 (1968) 283.
17. C. B. REIMER, R. S. BAKER, T. E. NEWLIN und M. L. HAVENS, *Science* 152 (1966) 1379.
18. E. S. KLUCIS und H. J. GOULD, *Science* 152 (1966) 378.
19. J. R. CORBETT, *Fed. Proc.* 25 (1966) 759.
20. G. B. CLINE, C. E. NUNLEY und N. G. ANDERSON, *Nature* 212 (1966) 487.
21. N. G. ANDERSON, *Science* 154 (1966) 103.
22. N. G. ANDERSON, *J. Nat. Cancer Inst. Monograph* Nr. 21 (1966).
23. P. A. CHARLWOOD, *Brit. Med. Bull.* 22 (1966) 121.
24. J. B. IFFT, D. H. VOET und J. VINOGRAD, *J. Physic. Chem.* 65 (1961) 1138.

Gelchromatographie, eine Methode zur Stofftrennung aufgrund von Molekulargewichtsunterschieden*

H. DETERMANN

Biotest-Serum-Institut GmbH, Frankfurt am Main

Summary

Gel chromatography, a method for the size separation of various kinds of molecules, is performed in an experimentally very simple way. A selection of analytical and preparative applications is summarized. Special stress is laid upon the industrial use.

Einteilung

1. Prinzip
 - 1.1. Gele
 - 1.2. Trennschema
 - 1.3. Volumenwerte
 - 1.4. Elutionsparameter
2. Versuchstechnik
 - 2.1. Materialien
 - 2.2. Geräte
 - 2.3. Kleinster Maßstab
3. Anwendung
 - 3.1. Präparativ
 - 3.1.1. Gelfiltration
 - 3.1.2. Gelchromatographie
 - 3.2. Analytisch
 - 3.2.1. Molekulargewichtsbestimmung
 - 3.2.2. Molekulargewichtsverteilung

Einleitung

Die Gelchromatographie ist an und für sich ein Spezialfall der Flüssigkeitschromatographie, die bereits auf TSWETT zurückgeht. Sie unterscheidet sich jedoch – wie

wir gleich sehen werden – in ganz wesentlichen Punkten von den anderen hierher gehörenden Techniken (Adsorption, Ionenaustausch, Verteilung), indem nämlich keine Anreicherung der gelösten Stoffe in der stationären Phase stattfindet. Nachdem die Flüssigkeitschromatographie durch einige neue Techniken (z. B. Gaschromatographie) zurückgedrängt worden war, hat sie durch die Einführung der «Gelfiltration» durch PORATH und FLODIN¹ vor nunmehr bald zehn Jahren einen enormen Aufschwung genommen².

1.1. Gele

Gele bestehen definitionsgemäß³ meist aus zwei Komponenten: der dispergierten Substanz (in unserem Fall dem Gelbildner) und dem Dispersionsmittel (dem Lösungsmittel). Beide durchdringen einander und sind in sich zusammenhängend. Die Kohärenz beider Systeme ist das wesentliche Merkmal eines Gels, d. h. man kann innerhalb des jeweiligen Systems von jedem Punkt aus jeden beliebigen anderen Punkt erreichen, ohne jemals das System verlassen zu müssen. Die Kohärenz des Dispersionsmittels zeigt sich darin, daß die Diffusion kleiner Moleküle praktisch mit der gleichen Geschwindigkeit vonstatten geht wie in der reinen Lösung. Das Gelgerüst besteht in der Regel aus Makromolekülen, die an Haftpunkten bzw. in Haftbereichen miteinander verbunden sind, je nachdem, welche Art energetischer Wechselwirkung zwischen den (meist) Fadenmolekülen besteht. Man spricht im ersten Fall von Hauptvalenzgelen: die Molekülketten sind durch homöopolare Bindungen zu

* Vortrag am 13. September 1968 anlässlich der ILMAC in Basel.

einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden (Beispiel: Polystyrol/DVB-Kopolymerisat). Im zweiten Fall liegt ein Nebenvale nzgel vor, das dadurch entsteht, daß lineare Polymerketten durch sekundäre Bindungskräfte verbunden werden (Beispiel: Gelatine). Es liegt in der Natur der Sache, daß die Gele vom zweiten Typ durch Veränderung der Umweltbedingungen in den Lösungszustand übergehen können, während die Hauptvalenzgele unter allen Bedingungen sehr stabil sind. Entfernt man aus einem solchen Gel das Lösungsmittel, besser: das Quellmedium, dann schrumpft es in den meisten Fällen (Xerogel), um beim Hinzufügen des Dispersionsmittels wieder zu quellen. Die Größe der Gelporen hängt damit vom Grad der Quellung und diese wiederum vom Lösungsmittel sowie von der Anzahl der Verknüpfungsstellen zwischen den Polymerketten ab. Eine Reihe von porösen Polymeren verlieren nicht oder nur sehr wenig ihre Struktur, wenn das Dispersionsmittel entfernt wird (Trocknung).

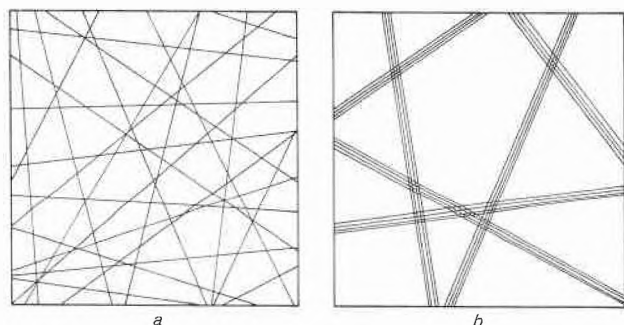


Abb.1. Schema für die Netzstruktur von Gelen. a) herkömmliche Gele, b) makroporöse Polymere. Die Anzahl der Striche symbolisiert die Polymerkonzentration; diese ist in beiden Fällen gleich. Der Unterschied in der Porengröße ist evident

Auf Abb.1 sind schematisch die beiden Geltypen – im Gleichgewicht mit dem Dispersionsmittel – dargestellt. Man kann sich vorstellen, daß Schnittpunkte der Linien im linken Bild (konventionelles Gel) die Bereiche der Vernetzung darstellen. Die Anzahl der gezeichneten Linien (Polymerketten) ist in beiden Fällen gleich, im rechten Bild ist ein (makroporöses) Aerogel schematisiert. Das Bündeln der Polymerfäden kann man entweder durch einen sehr hohen Vernetzergehalt bei der Polymerisation erreichen, oder sekundäre Bindungskräfte bewirken die Ausbildung solcher Haftzonen. Beide Geltypen werden als Trennmateriale für die Gelchromatographie herangezogen, worauf später noch eingegangen wird.

1.2. Trennschema

Wir betrachten nun eine Grenzfläche zwischen Gel und reinem Lösungsmittel. Das Lösungsmittel sei dabei mit dem Dispersionsmittel des Gels identisch. Enthält

nun das Lösungsmittel außerhalb des Gels einen gelösten Stoff, dessen Moleküle größer sind als die größten Poren im Gel, so bleibt die Diffusion aus. Nimmt man aber immer kleinere gelöste Moleküle, dann wird für sie schließlich ein Teil der Gelporen zugänglich. Die Verteilung der Moleküle hängt dann von der Porengröße (der Geldichte) ab. Ist das Molekulargewicht des gelösten Stoffes klein im Verhältnis zur Geldichte, so stellt die Gelphase für die Diffusion keinerlei Hindernis dar. Im Gleichgewicht befinden sich nun ebenso viele Moleküle im Gel wie in der überstehenden Lösung.

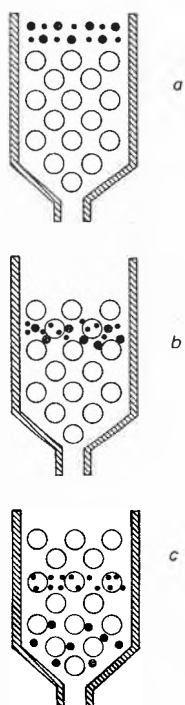


Abb.2. Schema der Gelchromatographie in drei Phasen

Theoretisch könnte man sich vorstellen, daß durch Vorbeiströmen von gelösten Molekülen verschiedener Größe an solchen Oberflächen eine Auftrennung zustande kommt. Sehr viel wirksamer muß die Trennung werden, wenn man das Gel granuliert und so die Grenzfläche vervielfacht, also auch die Zeit für die Einstellung des Diffusionsgleichgewichts enorm vermindert. Füllt man die Gelpartikel mit Lösungsmittel in ein senkrecht montiertes Glasrohr, so bewirken sie beim Durchsickern einer Lösung von verschiedenen großen Molekülen deren Auftrennung, wenn mit reinem Lösungsmittel nachgewaschen wird. In Abb.2 ist der Vorgang schematisch wiedergegeben, wobei der besseren Übersicht wegen nur zwei Molekülsorten (große und kleine Punkte) und die Gelpartikel (Kreise) wiedergegeben worden sind. Abb. 2a zeigt den Zustand unmittelbar nach Aufbringen der Zone auf die Packung aus Gelpartikeln (das Gelbett). Für die Diffusion der kleinen Moleküle ist das Gel kein Hindernis. Sie verbreiten sich gleichmäßig über den ganzen Querschnitt des Glasrohrs, während die großen Mole-

küle nicht in das Gel eindringen können, so daß ihnen nur das Lösungsmittel zwischen den Gelpartikeln (äußeres Volumen) zur Verfügung steht (Abb.2b). Beim Nachwaschen mit Lösungsmittel findet aber der Stofftransport nur in diesem äußeren Volumen statt, so daß die großen Moleküle rascher transportiert werden als die kleinen (Abb.2c), die ja durch zwischenzeitliche Diffusion in die (ruhende) Gelphase verlangsamt werden. Enthielte die Mischung noch mittelgroße Bestandteile, so würden diese – im Diffusionsgleichgewicht – nur einen bestimmten Teil der Gelphase aufsuchen. Die Komponenten unseres Gemischs werden also das mit Gelpartikeln gefüllte Rohr in der Reihenfolge abnehmenden Molekulargewichts verlassen, wie es ihrer – durch Diffusion bedingten – Aufenthaltsdauer in der ruhenden Gelphase entspricht.

1.3. Volumenwerte

Um die Ergebnisse einer Gelfiltration zu dokumentieren, bedient man sich in der Regel eines *Elutionsdiagramms*. Dazu zeichnen wir auf der Ordinate die Konzentration und auf der Abszisse das Volumen des Eluats auf (vgl. Abb.3)

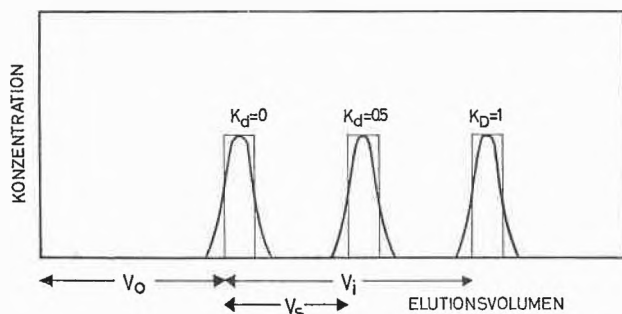


Abb.3. Konstruktion eines Elutionsdiagramms; V_o = äußeres Volumen; V_i = inneres Volumen; V_s = Separationsvolumen (die stark ausgezogenen Kurven geben das wirkliche Verhalten wieder, während die Kästen theoretisch zu erwarten wären)

Das Eluat, gemessen vom Aufbringen der Substanzen bis zur Elution der Komponente in maximaler Konzentration, bezeichnet man als *Elutionsvolumen* (V_e). An einer gegebenen Gelpackung wird eine bestimmte Substanz mit dem gleichen Elutionsvolumen eluiert. Ganz große Moleküle können nicht in die Gelkörner eindringen; sie sollten also mit dem zwischen den Gelkörnern befindlichen Lösungsmittelvolumen eluiert werden ($V_e = V_o$). Von den kleinen Molekülen kann man erwarten, daß sie alle Bereiche der Gelphase durchdringen, so daß man für ihre Elution die Summe aus äußerem und innerem Volumen benötigt ($V_e = V_o + V_i$).

Besonders wichtig und interessant ist nun aber das Verhalten von Substanzen, die weder ganz ausgeschlossen werden noch ganz frei diffundieren können. Ihnen steht für die Diffusion nur ein Bruchteil (K_d) des inneren

Volumens zur Verfügung, so daß ihr Elutionsvolumen sich nach

$$V_e = V_o + K_d \cdot V_i$$

berechnen läßt.

Das *Gesamtvolumen* der Gelpackung (V_t = total volume) setzt sich dem nach aus drei Anteilen zusammen: dem Volumen zwischen den Gelkörnern (V_o = outer volume), dem Lösungsmittelvolumen innerhalb der Gelpartikel (V_i) und dem Volumen der Gelmatrix (V_m).

$$V_t = V_o + V_i + V_m.$$

Das Gesamtvolumen der Gelpackung (V_t) ist natürlich leicht zu messen, indem man den Rauminhalt der Kolonne von der Auflage des Gelbetts bis zu seinem oberen Rand bestimmt. Das *äußere Volumen* ermittelt man einfach dadurch, daß man einen hochmolekularen Stoff (der nicht in die Gelkörner eindringen kann) an der Gelpackung chromatographiert. Das Lösungsvolumen, das zwischen dem Start und dem Erscheinen dieses Stoffs im Eluat die Säule verläßt, entspricht genau der Flüssigkeitsmenge, die sich zwischen den Gelpartikeln befindet. Für die Charakterisierung von wäßrigen Gelen eignet sich z. B. ein hochmolekulares gefärbtes Polysaccharid (Blue Dextran, Pharmacia, Uppsala). Man kann aber natürlich alle löslichen Substanzen verwenden, von denen man sicher weiß, daß ihr Molekulargewicht jenseits der Ausschußgrenze (M_{lim}) liegt. Bei der Chromatographie von homologen Polymeren manifestiert sich diese Grenze im Molekulargewicht desjenigen Stoffs, der gerade überhaupt nicht mehr in die Gelphase eindringen kann. Er hat dann das gleiche Elutionsvolumen (entsprechend dem äußeren Volumen V_o) wie alle höhermolekularen Stoffe. Für die im Handel befindlichen Gele ergibt sich die Ausschußgrenze in etwa aus den in den Broschüren der Hersteller^{4,5} tabellierten Trennbereichen.

Schwieriger ist es mit der Bestimmung der beiden anderen Volumina (V_i und V_m). Das *innere Volumen* (V_i) hängt natürlich mit der Porosität des Gels zusammen. Stark quellbare oder poröse Gele enthalten relativ viel Lösungsmittel und wenig Matrix, während Partikel aus wenig quellbaren Gelen natürlich mehr Festkörper und weniger Flüssigkeit enthalten. Für Xerogele, wie Sephadex, läßt sich V_i noch relativ einfach berechnen, wenn man das Lösungsmittelaufnahmevermögen (S_r = solvent regain) kennt. Man braucht dann nur die Einwaage an Trockengel (a) mit S_r zu multiplizieren und durch die Dichte (ρ) des Lösungsmittels zu dividieren:

$$V_i = \frac{a \cdot S_r}{\rho}.$$

Das Matrixvolumen (V_m) ist natürlich bei den starren Aerogelen deutlich höher, man kann hier V_i auch nicht so einfach berechnen.

1.4. Elutionsparameter

In der Papier- und Dünnschichtchromatographie hat sich der sogenannte R_f -Wert hervorragend zur Beschreibung des Elutionsverhaltens der Stoffe bewährt. Für die Gelchromatographie kann man verschiedene Stoffkonstanten definieren, die unabhängig von den Dimensionen für einen Stoff an einem bestimmten Gel charakteristisch sind. In Tabelle 1 sind die meßbaren Volumenwerte nochmals zusammen mit diesen Elutionskonstanten zusammengestellt. Natürlich kann man, ähnlich wie beim R_f -Wert, das Elutionsvolumen durch eines der konstanten Volumina der Gelpackung dividieren und dadurch normieren; die so gewonnenen Konstanten hängen aber bezüglich ihrer Genauigkeit von der absoluten Größe ab.

Obwohl der K_d -Wert von Anbeginn mit der «Gelfiltration an Sephadex» verbunden wurde⁶, hat er sich doch niemals zur Beschreibung von Versuchsergebnissen allgemein durchsetzen können. Das hängt mit der Unsicherheit in der Bestimmung von V_i zusammen.

Wegen dieser Schwierigkeiten hat man einen anderen Parameter gesucht, durch den man das Elutionsverhalten von Substanzen, denen nur ein Teil der Gelphase zugänglich ist, besser beschreiben kann. Besonders geeignet für eine allgemeine Anwendung erscheint die von LAURENT und KILLANDER⁷ definierte Konstante K_{av} (av = available), die sich vom K_d -Wert dadurch unterscheidet, daß anstelle des inneren Volumens (V_i) das gesamte Volumen der Gelphase ($V_g = V_t - V_o = V_i + V_m$) zu ihrer Berechnung verwendet wird. Hier sind alle Größen einfach zu messen. Der Unterschied zwischen K_d und K_{av} ist um so geringer, je poröser (stärker quellbar) das betrachtete Gel ist. Bei den Gelen mit hoher Polymerkonzentration besteht natürlich ein beträchtlicher Unterschied. Die in Tabelle 1 definierten Konstanten erlauben ein Urteil darüber, ob die Trennung zweier Stoffe an einer vorgegebenen Gelpackung überhaupt möglich ist oder nicht.

Tabelle 1. Elutionsparameter bei der Gelchromatographie

Parameter	Bemerkung
V_e	Vergleich nur an ein und derselben Gelpackung möglich
V_e/V_i V_e/V_o	empfindlich gegen Unterschiede in der Packungsdichte, größte Genauigkeit bei kleinem V_e
$K_d = \frac{V_e - V_o}{V_i}$	Unsicherheit in der Bestimmung von V_i , größte Genauigkeit bei großem V_e
$K_{av} = \frac{V_e - V_o}{V_t - V_o}$	alle Volumina einfach zu messen, größte Genauigkeit bei großem V_e

Man kann (bei Kenntnis von V_i und V_o einer Gelpackung) z. B. aus den K_{av} -Werten das sogenannte *Separationsvolumen* (V_s) berechnen, das ist das Lösungsmittelvolumen, durch welches die Maxima der beiden Sub-

stanzen (mit den K_{av} -Werten K'_{av} und K''_{av}) im Verlauf der Elution voneinander getrennt werden.

$$V_s = V'_e - V''_e = (K'_{av} - K''_{av})(V_t - V_o).$$

Wegen der – diffusionsbedingten – Verbreiterung der Banden muß das Separationsvolumen natürlich etwas größer (als hier berechnet) gewählt werden, damit eine einigermaßen vollständige Trennung gewährleistet ist. Nach der Gleichung ist aber V_s direkt V_t proportional, so daß man (bei konstanter Differenz der K_{av} -Werte) natürlich an einer größeren Gelpackung auch ein größeres Separationsvolumen erzielen kann.

2.1. Materialien

Ein für die Gelchromatographie geeignetes Gel sollte in Form kleiner, möglichst gleichmäßiger Kugeln hergestellt werden können, damit durch Diffusionsunterschiede keine Verbreiterung der Banden eintritt. Die meisten käuflichen Materialien erfüllen diese Forderung, indem mehr oder weniger enge Siebfraktionen für die verschiedenen Anwendungen angeboten werden.

Unter den Xerogelen, die durch Quellung im Lösungsmittel ihre poröse Struktur erst bekommen, ist das Dextrangel *Sephadex* der hervorragendste Vertreter. AB Pharmacia, Uppsala, hat durch die Entwicklung dieses Trennmediums die Gelchromatographie – zunächst Gelfiltration genannt – eigentlich begründet. Heute gibt es *Sephadex* in einer Vielzahl von Typen (vgl. Tabelle 2) mit sehr unterschiedlichen Trennbereichen. Über 90% der über 2000 Arbeiten, in denen die Gelchromatographie bisher eingesetzt wurde, sind unter Verwendung von *Sephadex* ausgeführt worden.

Tabelle 2. Eigenschaften der käuflichen *Sephadex*-Gele

Typ	Wasser- aufnahme (ml/g)	Gelbett- volumen (ml/g)	Trennbereich (Molekulargewicht von Dextranen)
G-10	1,0	2 bis 3	bis 700
G-15	1,5	2,5 bis 3,5	bis 1500
G-25	2,5	4 bis 6	100 bis 5000
G-50	5,0	9 bis 11	500 bis 10000
G-75	7,5	12 bis 15	1000 bis 50000
G-100	10	15 bis 20	1000 bis 100000
G-150	15	20 bis 30	1000 bis 150000
G-200	20	30 bis 40	1000 bis 200000

Während das Dextrangel durch Reaktion von vorgebildeten Dextranketten mit bifunktionellen Reagenzien entsteht, wird das Polyacrylamidgel durch Kopolymerisation von mono- und bifunktionellen Monomeren hergestellt. *Bio-Gel* ist das einzige Handelsprodukt, welches hier eine gewisse Verbreitung gefunden hat. In Tabelle 3 sind die verschiedenen Typen davon anhand ihrer Trennbereiche vorgestellt.

Tabelle 3. Eigenschaften der käuflichen Bio-Gele

Typ	Wasser- aufnahme (ml/g)	Gelbett- volumen (ml/g)	Trennbereich (Molekulargewicht globulärer Proteine)
P-2	1,6	3,8	200 bis 2000
P-4	2,6	6,1	500 bis 4000
P-6	3,2	7,4	1000 bis 5000
P-10	5,1	12	5000 bis 17000
P-30	6,2	14	20000 bis 50000
P-60	6,8	18	30000 bis 70000
P-100	7,5	22	40000 bis 100000
P-150	9,0	27	50000 bis 150000
P-200	13,5	47	80000 bis 300000
P-300	22,0	70	100000 bis 400000

Man kann nicht unbeschränkt für die Auftrennung immer größerer Moleküle immer porösere Xerogele herstellen, weil die anwendungstechnischen Eigenschaften dann immer schlechter werden. Bereits Sephadex G200 oder Bio-Gel P300 erfordern bei der Handhabung gewisse Kunstgriffe. Agarose hat sich zunächst empirisch als ein Gelbildner erwiesen, der aufgrund der Nebenvallenzen dieses Polysaccharids eine makroporöse Struktur ausbildet⁸. Dieses Material nimmt eine Art Zwischenstellung ein, denn die Perlen sind noch sehr weich, und sie schrumpfen auch enorm, wenn das Lösungsmittel entzogen wird. *Sagavac* und *Sepharose* heißen die in verschiedenen Typen auf dem Markt befindlichen Produkte für Trennungen bis hinauf zu Viren und Zellpartikeln.

Wesentlich bessere technologische Eigenschaften hat ein Gel aus Cellulose, das wir⁹ entwickelt haben. Man erhält es durch Ansäuern von einer Celluloselösung in Schweizers Reagens, suspendiert in einem organischen Lösungsmittel. Hierbei entstehen Partikel aus weitgehend amorphem Cellulose-Regenerat. Diese Partikel haben eine sehr starre Struktur; der Grad ihrer Porosität läßt sich durch die Konzentration der zum Regenerieren eingesetzten Celluloselösung regulieren. Wir haben das anhand eines Testgemisches aus *Coli*-Bakterien, hochmolekularem Dextran und Benzylalkohol⁹ zeigen können.

Alle bisher besprochenen Gele sind vorwiegend für wäßrige Systeme gedacht. Zur Verwendung in organischen Lösungsmitteln gibt es nicht eine solche Auswahl von Möglichkeiten. Alkyliertes Sephadex G25 besitzt in verschiedenen Lösungsmitteln molekülsiebende Eigenschaften, wenn man die hier besonders ausgeprägten Affinitätskräfte beherrschen kann¹⁰. Auf dem Markt ist lediglich Sephadex LH20, welches naturgemäß nur im unteren Molekulargewichtsbereich wirksam ist. Für die Untersuchung von Plastikmaterialien ist aber besonders der Bereich hoher Molekulargewichte interessant. Es scheint so, als ob die Weichheit stärker quellbarer Gele in organischen Lösungsmitteln noch mehr ausgeprägt ist. Daher hat hier das Prinzip der makroporösen Polymeren (Gele zweiter Art) mit dem *Styragel*, einem Kopolymeren aus Styrol mit viel Divinylbenzol, großen Erfolg gehabt¹¹. Es gibt dieses Material in sehr verschiedenen

Porositätsabstufungen mit ganz hervorragenden anwendungstechnischen Eigenschaften. Man kann, weil es nicht quellbar ist, in sehr vielen verschiedenen Lösungsmitteln damit arbeiten.

Nahezu universell verwendbar und auch technisch ideal zu handhaben ist ein neuerdings erhältliches makroporöses Kieselgel, *Porasil*, das sich gelegentlich schon als hervorragendes Trennmedium erwiesen hat¹². Hier sind allerdings die möglicherweise sehr starken Wechselwirkungskräfte zwischen der Kieselsäure und – namentlich bei biologisch interessanten Molekülen – den gelösten Stoffen noch nicht genügend untersucht.

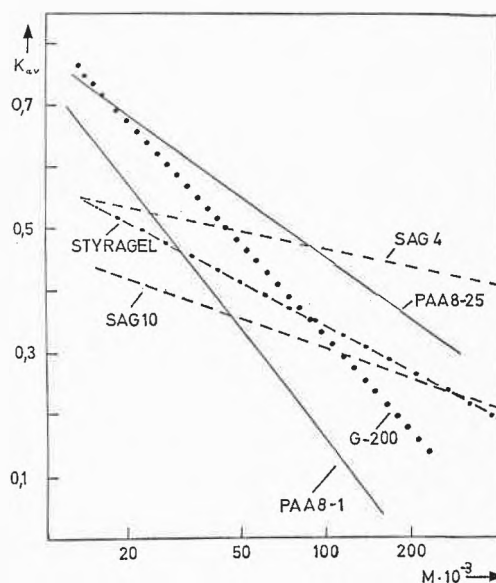


Abb. 4. Trenncharakteristik für verschiedene Gele: Polyacrylamid mit 1% Vernetzter (PAA 8-1) und mit 25% Vernetzter (PAA 8-25); Agarose 4% (SAG 4) und 10% (SAG 10); Sephadex G-200, Styragel $5 \cdot 10^4$ Å. Ordinate: Elutionsverhalten von Makromolekülen; Abszisse: Molekulargewicht

Man könnte sich fragen, ob in Anbetracht der hervorragenden Eigenschaften von makroporösen Polymeren die herkömmlichen Gele überhaupt noch eine Chance haben. Für die Beurteilung dieser Frage ist die Aufnahme der Trenncharakteristik entscheidend. In Abb. 4 ist für einige Materialien die Abhängigkeit des Elutionsverhaltens vom Molekulargewicht aufgezeichnet. Man erkennt, daß ein vorgegebener Molekulargewichtsunterschied sowohl sehr große als auch relativ kleine Unterschiede im Elutionsverhalten bewirken kann. Es ist also für die Beurteilung eines Gels als Trennmedium nicht allein entscheidend, wie weit man die Ausschlußgrenze in immer höhere Molekulargewichtsbereiche verschieben kann.

2.2. Geräte

Die für die erfolgreiche Ausübung der Gelchromatographie notwendige Geräteausstattung unterscheidet sich eigentlich in nichts von der für eine andere Flüssigkeits-

chromatographie sinnvollen. Immerhin hat aber wegen des Aufschwungs durch die Gelchromatographie die Industrie nun eine Reihe von wesentlichen Erleichterungen geschaffen.

Wie bereits mehrfach gesagt, gibt die Handhabung der weichen Gele oft große experimentelle Probleme auf. Daher ist es manchmal zweckmäßig, wenn man nicht nur ein einfaches verjüngtes Glasrohr mit Watte als Unterstützung des Gelbetts verwendet, sondern wenn man eines der vielfach angebotenen Chromatographierohre verwendet. Gleichwertige Konstruktionen werden hierzulande in den verschiedensten Abmessungen z. B. von den Firmen

Pharmacia
Whatman
Glenco-Serva
LKB

angeboten. Oft hat man ganze Chromatographiesysteme mit diversen Hähnen, Verbindungsstücken und anderen Erleichterungen entwickelt².

Das Detektorsystem ist auch hier von entscheidender Bedeutung. Ein enorm zuverlässiges und relativ einfaches Durchflußphotometer (LKB Uvicord) war jahrelang fast ausschließlich im Gebrauch. Inzwischen sind andere, empfindlichere, spezifischere oder universellere Meßprinzipien dazugekommen, die bisher jedoch nur relativ selten angewendet werden:

Brechungsindex
Adsorptionswärme
Flammenionisation
Leitfähigkeit

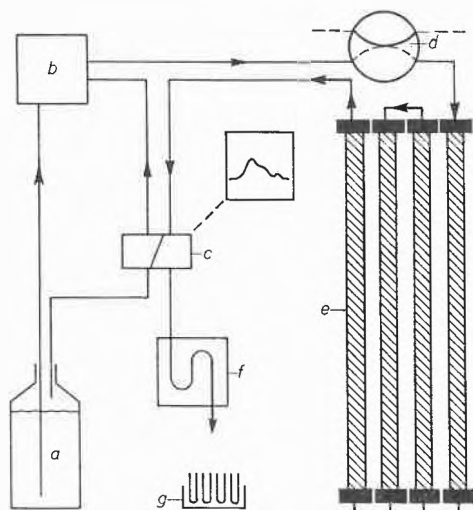


Abb. 5. Schematische Darstellung des Waters-Gelpermeationschromatographen. Aus einem Reservoir (a) wird mit einer Pumpe (b) Lösungsmittel über einen (nicht gezeichneten) Druckminderer durch die Referenzzelle des Differentialrefraktometers (c) gepumpt. Ein weiterer Strom geht durch einen Hahn (d), wo er eine gemessene Menge Lösung aufnehmen kann, durch die vier Trennsäulen (e) (je $0,95 \times 120$ cm) in die andere Zelle des Detektors. Von dort geht es über das Siphon (f) in den Fraktionensammler (g). Alle Verbindungen und die Kolonnen sind druckfest in Edelstahl ausgeführt

Es gibt ein komplettes Gerät für die sogenannte Gelpermeationschromatographie, das aus einer Anzahl von Styragel-Kolonnen, einer Pumpe und einem Differentialrefraktometer besteht. Das GPC von Waters Ass. (Abb. 5) ist mittlerweile in einigen hundert Exemplaren in den Untersuchungslaboratorien der Kunststoffindustrie in aller Welt verbreitet.

Inzwischen hat die Gelfiltration auch in den Bereich der industriellen Fertigung einen Durchbruch erzielt, seit es geeignete Geräte gibt, mit deren Hilfe man große Volumina beherrschen kann. Das *Sephomatic*-System erlaubt in seinen großen Ausführungsformen den Durchsatz von mehreren hundert Litern Lösung/Stunde.

Auch für eher technische Zwecke spielt die Korbzentrifuge (Abb. 6) bei der Handhabung sehr viskoser Lösungen eine Rolle¹³. Das Gelbett wird hier horizontal durchströmt, wobei die Probe mit einer künstlich erhöhten Schwerkraft durchgepreßt wird. In diesem Fall besteht die Packung nur aus den gequollenen Gelkörnern ohne umgebendes Lösungsmittel.

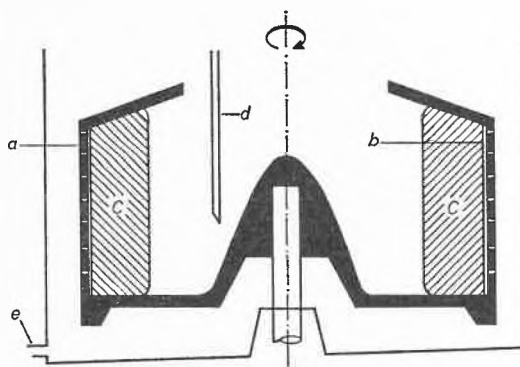


Abb. 6. Schematische Schnittzeichnung durch eine Korbzentrifuge; a) durchlöcherter Rotor; b) Filtriereinlage; c) Gelbett; d) Einlaßrohr; e) Auslauf

2.3. Kleinster Maßstab

Wir haben vorhin gesehen, daß man – mit Hilfe geeigneter Apparaturen – auch große Substanzmengen handhaben kann. Hierfür werden später auch noch Beispiele vorgestellt werden. Erwähnt werden soll hier nur, daß man für kleinste Mengen auch noch eine spezielle Technik heranziehen kann, die Dünnschicht-Gelchromatographie. Hierbei handelt es sich gewissermaßen um eine offene Säule, d. h. das feuchte Gel ist auf einer Glasplatte ausgebreitet. Dies hat den Vorteil, daß man mehrere Proben leicht nebeneinander auftragen kann. Natürlich handelt es sich hier ausschließlich um eine analytische Technik. Die Platte wird dann, wie das aus Abb. 7 ersichtlich ist, über ein Filtrierpapier mit einem Lösungsmittelreservoir verbunden. Sie wird während der chromatographischen Trennung in geringem Abstand mit einer zweiten Platte («Sandwich») bedeckt, um das Austrocknen zu verhindern.

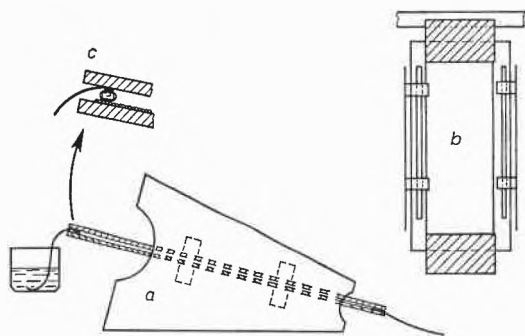


Abb. 7. Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zur Dünnschicht-Gelchromatographie; a) Längsschnitt; b) Ansicht von oben; c) Detail der Papierauflage

3. Anwendungsbeispiele

Die Einsatzmöglichkeiten der Gelchromatographie lassen sich im Grunde in zwei Hauptgruppen einteilen: Sie ist zunächst ein Verfahren, um sehr große von sehr kleinen Molekülen zu trennen. Das bedeutet, daß das Molekulargewicht der einen Molekülsorte außerhalb der Ausschlußgrenze des verwendeten Gels liegt, während das Gel von der anderen Molekülsorte gänzlich durchdrungen werden kann. Diese Anwendung ist noch am ehesten mit einem Sieben oder mit einer Filtration zu vergleichen. Daher soll hierfür die Bezeichnung «Gel-filtration» gewählt werden. Liegt aber ein Gemisch von Molekülen abgestufter Größe vor, so muß man ein Gel wählen, dessen Fraktionierungsbereich möglichst diese Spanne überdeckt. Naturgemäß müssen dann – wegen der geringeren Unterschiede im Elutionsvolumen – die Versuchsbedingungen sehr sorgfältig gewählt werden. Diese Art von Trennoperationen soll hier mit «Gelchromatographie» bezeichnet werden.

3.1.1. Gelfiltration

Im Sinne der gegebenen Definition handelt es sich bei den als Gelfiltration im engeren Sinne zu beschreibenden Beispielen immer um die Trennung von Stoffen mit erheblichen Molekulargewichtsunterschieden. Besonders in der «Gelfiltration» tritt die Stofftrennung durch Chromatographie an porösen Gelen in Konkurrenz zu der seit langem gebräuchlichen Dialyse. Die Gelfiltration hat gegenüber der Dialyse den ganz wesentlichen Vorteil der erheblich kürzeren Versuchsdauer. Diese ist bei geschickter Wahl der Versuchsbedingungen unabhängig von der Größe des Ansatzes. Das kann bei empfindlichen Naturstoffen von ganz entscheidender Bedeutung sein. Einer noch stärkeren Verbreitung der Gelfiltration – anstelle der Dialyse – steht oft das Argument entgegen, daß eine Verdünnung der hochmolekularen Komponente befürchtet wird. Dies ist aber nur dann der Fall, wenn das Volumen der Probelösung nicht im rechten Verhältnis zu dem der Gelpackung steht.

Falls man beim Fraktionieren einen geringen Verlust an den Komponenten in Kauf nimmt, kann man beide (große und kleine Moleküle) praktisch unverdünnt isolieren. Dies gelingt immer dann, wenn man das *Volumen des Gelbettes* dem Volumen der zu entsalzenden Lösung, das meist vorgegeben ist, optimal *anpaßt*:

Wenn die Makromoleküle von den Gelkörnern ganz ausgeschlossen werden ($K_{av} = 0$) und die Salze ganz frei diffundieren können ($K_{av} = 1$), so ist der Unterschied im Elutionsvolumen gleich dem inneren Volumen der Gelpackung. So groß sollte dann auch das für eine vollständige Trennung gerade noch tragbare Probevolumen sein. Wenn man noch in Rechnung setzt, daß eine ganz freie Diffusion der Salze selten gegeben ist ($K_{av} < 1$) und die Banden sich überdies im Verlauf der Chromatographie etwas verbreitern, dann kommt man zu dem Schluß, daß das Probevolumen etwa 75% vom inneren Volumen betragen kann. Für die Sephadex-Gele G-25 und G-50 bedeutet dies, daß man ein Volumen von 40% des *gesamten Gelbettvolumens* starten kann und noch eine vollständige Entsalzung erhält.

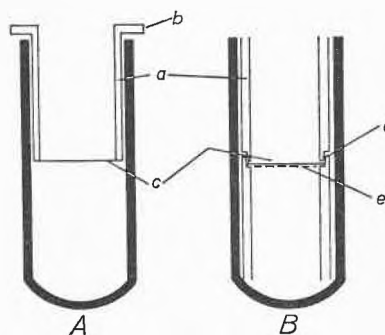


Abb. 8. Umrüstung eines gewöhnlichen Zentrifugenglases zu einer Korbzentrifuge; a) Plexiglasrohr; b) Haltering; c) Nylonnetz; d) Klebestelle; e) Unterstüzung

Bei Nichtbeachtung dieser Vorschrift muß man oft eine beträchtliche Verdünnung in Kauf nehmen. Mit Hilfe einer besonderen Technik gelingt es aber auch mit Sephadex, empfindliche Polymerlösungen zu konzentrieren. Man bringt trockenes Sephadex G-25 (coarse) in verdünnte Lösung ein, läßt dieses quellen und entfernt das gequollene Gel durch Zentrifugieren. Hierzu bedient man sich vorteilhaft einer Siebzentrifuge. Abb. 8 zeigt einen Adapter für gewöhnliche Zentrifugengläser. Man kann mit Hilfe einer solchen einfachen Einrichtung in einem Schritt eine vielfache Konzentrierung erreichen (vgl. Tabelle 4). Für größere Mengen eignet sich dann wieder die vorhin gezeigte Korbzentrifuge.

Im Gegensatz zu allen anderen chromatographischen Trennmethode ist die Gelfiltration weitgehend unempfindlich gegenüber der Konzentration in der Probelösung. Lediglich der Viskositätsunterschied zwischen Probe und Elutionsmittel beeinträchtigt das Trennergebnis.

Tabelle 4. Konzentrierungsversuche mit Sephadex G-25 (coarse)

	Pepsin	Dextran
Wäßrige Lösung (ml)	35	50
Gehalt (mg/ml)	4,2	2
Sephadex G-25 (coarse) (g)	8	10
Wäßrige Lösung (ml)	16,5	25,5
Gehalt (mg/ml)	8,4	3,92
Konzentrierungsfaktor	2,1	1,96
Ausbeute (%)	95	100

Hochkonzentrierte und daher recht viskose Polymerlösungen lassen sich aber mit Hilfe der vorhin angedeuteten Zentrifugentechnik dennoch entsalzen, indem die Schwerkraft für den Transport der Probelösung künstlich erhöht wird. Für größere Mengen bedient man sich mit Vorteil der Korbzentrifuge. Das Gel befindet sich als Kuchen in dem Zentrifugenkorb; man kann das Wasser zwischen den Gelkörnern (V_0) abschleudern, so daß beim nachträglichen Aufgeben der Probe keine Verdünnung auftritt. Tabelle 5 zeigt ein Beispiel für die Trennung zwischen 160 g Dextran und 32 g Kochsalz in 500 ml Wasser¹³.

Tabelle 5. Entsalzung einer hochviskosen Lösung mit Hilfe der Korbzentrifuge

Zentrifuge	MSE basket 3000
Auskleidung	1/32" Vyon (poröses Polyäthylen)
Gelbettvolumen	3 Liter
Typ	Sephadex G-25 (fine)
Probelösung	160 g Dextran + 32 g NaCl in 550 ml Wasser ($\eta_{rel} = 100$)
Zentrifugat	142 g Dextran + 1,7 g NaCl in 650 ml Wasser
Kapazität	110 min/Ansatz = 2 kg Dextran/24 Stunden

Bei den Substanzen, die durch Gelfiltration gereinigt oder untersucht werden sollen, handelt es sich meistens um Naturstoffe, die in Wasser löslich sind. Daher werden zu diesen Versuchen in Wasser quellbare Gele herangezogen. In der Mehrzahl aller Fälle wurde das Dextrangel Sephadex G-25 verwendet, das alle Stoffe mit Molekulargewichten größer als etwa 5000 im äußeren Volumen passieren läßt. Diesem entspricht etwa das Bio-Gel P-4 oder P-6. Oft haben die untersuchten Makromoleküle wesentlich höhere Molekulargewichte, so daß man ohne weiteres das z. B. stärker quellbare Sephadex G-50 heranziehen konnte. Dieses Gel hat gegenüber dem meist verwendeten zwei wesentliche Vorteile: Zum einen ergibt 1 g Trockengel bei der Quellung ein doppelt so großes Gelbettvolumen, wodurch das Verfahren viel wirtschaftlicher ist. Zum anderen befindet sich dann natürlich in der Säule nur halb soviel von der Matrix, wodurch eine etwa störende Wechselwirkung der Makromoleküle mit der Gelphase erheblich reduziert wird.

Die Versuchsanordnung kann bei der Gelfiltration denkbar einfach sein. Die hier verwendeten – relativ stark vernetzten – Gele werfen keine Probleme bezüglich ihrer Handhabung auf. Die Gelpackungen brauchen

nicht besonders lang zu sein. Meist hat sich ein Verhältnis von Durchmesser zu Höhe wie 1:5 bis 1:10 gut bewährt. Entscheidend ist lediglich das Volumen. Auch die Konzentration der Komponenten spielt keine wesentliche Rolle, es sei denn, die Viskosität der Probelösung würde zu hoch.

Anhand eines kürzlich publizierten¹⁴ aktuellen Problems bei der Gewinnung von Protein-angereichertem Milchpulver aus Molke soll die Verwendbarkeit der vorhin gezeigten industriellen Großanlagen demonstriert werden. Zucker und Salz sollen im Protein vermindert werden. Abb. 9 ist das Blockdiagramm des Sephamatic-Systems.

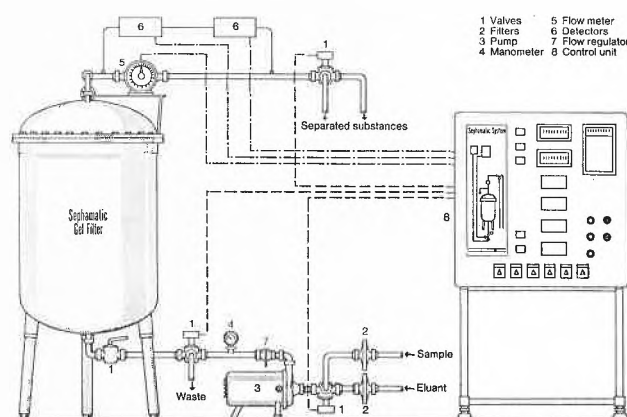


Abb. 9. Blockdiagramm für eine automatische Sephamatic-Anlage zur Gelfiltration im technischen Maßstab

Die Gelfiltration ist für das klassische Problem der «Entsalzung» von Kolloiden zur Methode der Wahl geworden. Daher wäre es sinnlos, hier auch nur die wesentlichsten Anwendungen alle referieren oder tabellieren zu wollen. Es sind bereits einige Möglichkeiten für Fehlerquellen aufgezeigt. Wenn die von Makromolekülen abzutrennenden niedermolekularen Stoffe keine Salze sind, so spricht man besser von einer «Gruppentrennung» aufgrund von Molekulargewichtsunterschieden. Hier kommen sehr viele verschiedene Möglichkeiten in Betracht. Oft resultiert ein solches Stoffgemisch aus Versuchen zur «Modifizierung von Makromolekülen». Dabei möchte man den Überschuss von Reagentien oder deren Umwandlungsprodukte nach der Reaktion wieder abtrennen. – Falls ein Polymeres mit niedermolekularen Stoffen in irgendeiner Wechselwirkung steht, so ermöglicht diese «Komplexbildung» in Verbindung mit der Gelfiltration bemerkenswerte präparative und analytische Möglichkeiten.

Chemische Umsetzungen an hochmolekularen Stoffen erfordern wegen der relativ geringen Reaktionsgeschwindigkeit erhebliche Reagentienüberschüsse. Diese Überschüsse müssen ebenso wie die möglichen Umwandlungsprodukte der Reagentien wieder entfernt werden. Besonders schonend kann dies wieder durch Gelfiltration erfolgen. Auch hier bewies die neue Technik der Gruppentrennung sehr bald ihre Überlegenheit über die

althergebrachte Dialyse. Das zeigen besonders die ausführlichen Versuche zur *Markierung* von Antikörpern mit *Fluorescein-Isothiocyanat*. Während man 5 bis 6 Tage dialysieren muß, um das angefärbte Protein wirklich frei von niedermolekularem Farbstoff zu bekommen, gelingt eine solche Reinigung an Sephadex G-25 oder G-50 in weniger als einer Stunde. Man kann sehr kleine Gelbettvolumina benutzen, weil die Trennung dadurch noch begünstigt ist, daß die niedermolekularen Farbstoffe von der Gelphase stark retardiert werden. Daher wird gelegentlich empfohlen, für jeden Versuch eine neue Säule zu verwenden.

3.1.2. Gelchromatographie

Wenn die Größenunterschiede zwischen den Komponenten eines Stoffgemischs nur gering sind, dann sind auch die zu erwartenden Unterschiede im Elutionsvolumen nicht groß. Hier würde man vielleicht besser von *Gelchromatographie* sprechen. Da das Separationsvolumen immer einen gewissen Bruchteil vom Gesamtvolumen des Gelbetts ausmacht, ist es klar, daß die Trennung – bei sonst gleichen Verhältnissen – um so besser wird, je länger die Säule ist. Natürlich muß auch die Porosität des verwendeten Gels dem Trennproblem optimal angepaßt sein. Man tut gut daran, die Wahl so zu treffen, daß möglichst nur eine der zu erwartenden Komponenten so groß ist, daß sie gar nicht in die Gelkörner eindringen kann. Streuen die Molekulargewichte über einen sehr großen Bereich, so wird man zweckmäßigerweise nach einer Vortrennung an einem Gel mit mittlerer Porosität die niedermolekulare Fraktion an einem engporigen und den hochmolekularen Anteil an einem weitporigen Gel erneut chromatographieren.

Die Chromatographie der Serumproteine an den verschiedenen Sephadex-Typen (Abb.10) illustriert diese Überlegung. Viele Enzymproteine neigen zu Assoziations- und Dissoziationserscheinungen, welche sich natürlich besonders einfach mit der Gelchromatographie nachweisen lassen.

Die Gelchromatographie spielt nicht nur bei der Reindarstellung von Makromolekülen, sondern auch bei der Ermittlung ihrer Struktur eine wichtige Rolle. So wur-

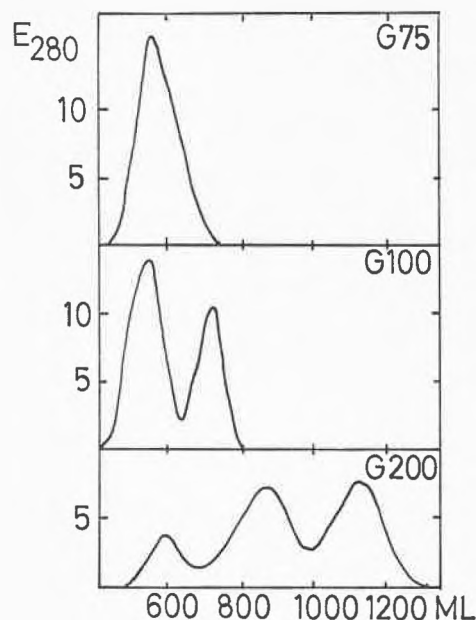


Abb.10. Schematische Darstellung der Auftrennung der Plasmaproteine an den verschiedenen Sephadex-Typen

den Oligopeptide vielfach an den dichteren Dextran-gelen fraktioniert. Ein besonders übersichtliches Beispiel stellt die sogenannte *Plasteinreaktion*¹⁵ dar (Tabelle 6), in deren Verlauf Oligopeptide unter Wasser-austritt (bei Pepsin-Katalyse) zu höhermolekularen Polypeptiden zusammentreten. Die verschiedenen Oligomeren lassen sich sehr schön an Sephadex G-25 trennen, wie in Abb.11 gezeigt ist. Ebenso sind natürlich Oligosaccharide, wie z. B. aus dem Abbau der Stärke, zu trennen und zu analysieren¹⁶.

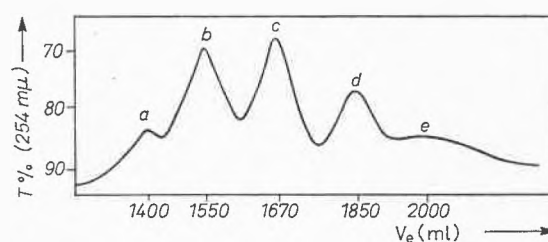


Abb.11. «Plasteins» aus Tabelle 6 an Sephadex G-25

Tabelle 6. «Plastein»-Kondensation eines Pentapeptids unter Pepsin-Katalyse

	H-Tyr-Leu-Pro-Glu-Phe-OH
	H-Tyr-Leu-Pro-Glu-Phe-OH
	H-Tyr-Leu-Pro-Glu-Phe-OH
	H-Tyr-Leu-Pro-Glu-Phe-OH
	H-Tyr-Leu-Pro-Glu-Phe-OH
(e)	H-Tyr-Leu-Pro-Glu-Phe-OH
(d)	H-Tyr-Leu-Pro-Glu-Phe-Tyr-Leu-Pro-Glu-Phe-OH
(c)	H-Tyr-Leu-Pro-Glu-Phe-Tyr-Leu-Pro-Glu-Phe-Tyr-Leu-Pro-Glu-Phe-OH
(b)	H-Tyr-Leu-Pro-Glu-Phe-Tyr-Leu-Pro-Glu-Phe-Tyr-Leu-Pro-Glu-Phe-Tyr-Leu-Pro-Glu-Phe-OH
(a)	H-Tyr-Leu-Pro-Glu-Phe-Tyr-Leu-Pro-Glu-Phe-Tyr-Leu-Pro-Glu-Phe-Tyr-Leu-Pro-Glu-Phe-Tyr-Leu-Pro-Glu-Phe-OH

3.2.1. Molekulargewichtsbestimmung

An ein und derselben Säule ist das von der Molekülgröße abhängige Elutionsvolumen einer bestimmten Substanz sehr gut reproduzierbar. Daher liegt es nahe, nun umgekehrt vom Elutionsvolumen auf das Molekulargewicht einer unbekannten Substanz zu schließen. Hierzu ist natürlich notwendig, die Säule zu eichen, d. h. die Elutionsvolumina von Testsubstanzen mit deren Molekulargewichten in eine Beziehung zu setzen. Es ist so gut wie sicher, daß bei der Gelchromatographie von Makromolekülen die Trennung durch Differenzen in der molekularen Ausdehnung zustande kommt. Bei dem sehr unterschiedlichen Bau, den die Makromoleküle aufweisen können, ist die Beziehung zwischen Molekülgröße und Molekulargewicht aber für jeden Typ eine andere. Daher müssen die *Eichsubstanzen* möglichst eng mit den zu untersuchenden Stoffen verwandt sein.

Unter allen Polymeren nehmen die Proteine deswegen eine Sonderstellung ein, weil sie mit einem genau definierten Molekulargewicht schon in der Natur vorkommen. Daher sind sie auch meistens zur Standardisierung von in Wasser quellbaren Gelen herangezogen worden. Dabei ist zu beachten, daß bezüglich der Angaben über das Molekulargewicht bei vielen Proteinen in der Literatur mehr oder weniger erhebliche Abweichungen bestehen. Man kennt bei den globulären Proteinen außer dem chemischen Molekulargewicht meist auch die Abmessungen. Daher kann man mit Hilfe einer durch Proteine geeichten Säule oft auch Aufschluß über den Wirksamkeitsradius von anderen Makromolekülen erhalten.

Tabelle 7. Eichproteine für Abb. 12

Nr.	Protein	Molekulargewicht
1	Cytochrom c	13000
2	Ribonuclease A	13600
3	Myoglobin	17800
4	Trypsin-Inhibitor (Soja-Bohne)	21500
5	α -Chymotrypsin	22500
6	Trypsin	24000
7	Chymotrypsinogen A	25000
8	Pepsin	35500
9	Eialbumin	45000
10	Serumalbumin (Rind, monomer)	67000
11	Glycerinaldehydphosphatdehydrogenase	117000
12	Serumalbumin (Rind, dimer)	134000
13	Aldolase (Hefe)	147000
14	γ -Globulin (human)	140000
15	Alkoholdehydrogenase (Hefe)	150000
16	Katalase	230000
17	Kallikreininhibitor	6500
18	Trypsin-Inhibitor (Lima-Bohne)	8400
19	Methämoglobin	17000
20	Peroxydase-1	40000
21	α -Hydroxysteroiddehydrogenase	47000
22	Phosphoglyceratmutase	64000
23	Malatdehydrogenase	79000
24	Enolase	80000
25	Kreatinphosphatkinase	81000

Wie bereits besprochen wurde, läßt sich das Elutionsverhalten eines Stoffes bei der Gelchromatographie durch verschiedene, von dem Elutionsvolumen (V_e) abgeleitete Größen beschreiben. In der Praxis wird in den meisten Fällen von der linearen Abhängigkeit des Elutionsvolumens vom Logarithmus des Molekulargewichts Gebrauch gemacht. Abb. 12 zeigt eine Schar solcher Eichgeraden für verschiedene Sephadex-Gele¹⁷ (Meßpunkte vgl. Tabelle 7).

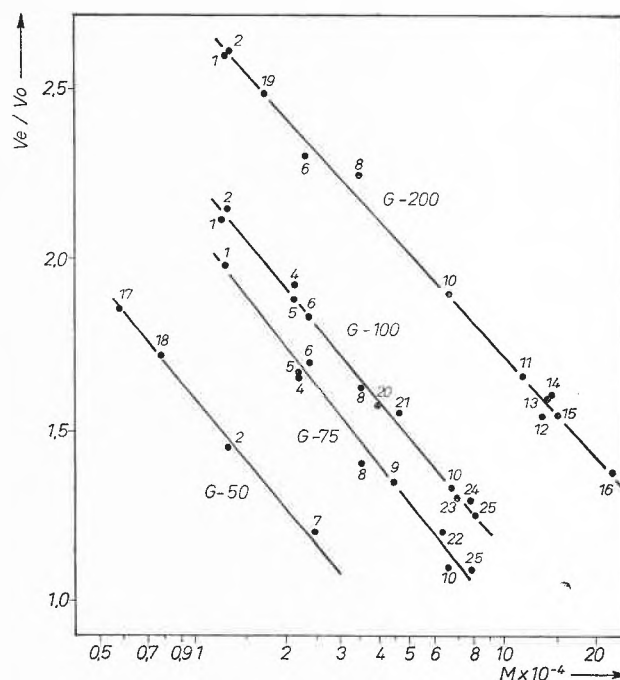


Abb. 12. Abhängigkeit des Elutionsvolumens vom Molekulargewicht für die Proteine aus Tabelle 7

Die Experimente dazu stammen aus ganz verschiedenen Laboratorien. In Anbetracht der trotzdem nur geringen Abweichungen von der durch Fehlerrechnung ermittelten Geraden kann man den *Gleichungen* dieser Geraden (Tabelle 8) eine allgemeine Bedeutung zusprechen. Man braucht also von einer Sephadex-Gelpackung lediglich das Volumen außerhalb der Gelpartikel (V_0) zu kennen (bestimmt durch das Elutionsvolumen einer vollständig ausgeschlossenen Substanz), um von unbekannten globulären Proteinen aus dem Elutionsvolumen mit Hilfe dieser Gleichungen das entsprechende Molekulargewicht auszurechnen.

Die Versuchstechnik ist bei der Molekulargewichtsbestimmung grundsätzlich die gleiche wie bei der Auftrennung von Stoffgemischen. Man hat lediglich *Elutionsvolumina* zu messen. Diese Messung wird um so genauer sein, je größer die Gelpackung ist. Wenn aber der Querschnitt groß ist, muß man (zum sicheren Nachweis im Eluat) eine entsprechend große Menge der Probelösung (bzw. der Eichsubstanzen) starten. Um dies zu vermeiden, wird man möglichst dünne, lange Säulen für die Molekulargewichtsbestimmung benutzen.

Tabelle 8. Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und Elutionsvolumen von globulären Proteinen an Sephadex-Gelen

Gel-Typ	Gleichung	Erklärung
G-75	$\lg M = 5,624 - 0,752 (V_e/V_o)$	M = Molekulargewicht
G-100	$\lg M = 5,941 - 0,847 (V_e/V_o)$	V_e = Elutionsvolumen
G-200	$\lg M = 6,698 - 0,987 (V_e/V_o)$	V_o = Ausschlußvolumen
Allgemein	$\lg M = M_0 - (6,062 - 5,00 \cdot d) (V_e/V_o)$	d = Dichte des gequollenen Gels

Die Gelchromatographie steht bei der Bestimmung von Proteinmolekulargewichten in Konkurrenz zur Bestimmung der Sedimentationstanten in der Ultrazentrifuge. Der erhebliche apparative Aufwand letzterer Methode liefert Ergebnisse, die sicher exakter zu reproduzieren sind.

3.2.2. Molekulargewichtsverteilung

Ganz anders ist die Situation bei der Analyse von polydispersen Polymergemischen, wie sie immer in den synthetischen Hochpolymeren vorliegen. Hier kann man mit der Ultrazentrifuge sehr wenig ausrichten. Das Polymere müßte vorher erst fraktioniert und dann analysiert werden. Die hierfür bis vor wenigen Jahren noch ausschließlich üblichen Techniken waren ungeheuer zeitraubend, mühevoll und ungenau. Mit Hilfe der Gelchromatographie an einer vorher geeichten Gelpackung kann man heute Auftrennung und Analyse ungleich viel schneller, sparsamer und vollständig automatisch bewerkstelligen. Das vorhin kurz skizzierte GPC von Waters löst eine solche Aufgabe innerhalb von 4 Stunden. Durch die Vielzahl der Analysen, die jetzt möglich werden, treten naturgemäß wieder neue Probleme auf: für die Eichung stehen im wesentlichen nur einigermaßen einheitliche Polystyrolfraktionen zur Verfügung. Ein gewisses Unbehagen verursacht die Übertragung deren Werte auf andere Polymere. Immerhin scheint die Elution weitgehend vom Lösungsmittel und von der Temperatur unabhängig zu sein, wie sich aus Abb. 13 ergibt, in der Werte aus drei verschiedenen Analysen (A: Toluol, 90°; C: THF, 55°; D: Tetralin, 125°) zu einer Eichkurve vereinigt sind!

Die Aufnahme der Molekulargewichtsverteilung für einen Kunststoff ist mit dieser Methode heute kein Problem mehr. Der Vergleich mit den herkömmlichen Methoden der Polymerfraktionierung ergibt eine sehr weitgehende Übereinstimmung. Die Zeit ist nicht mehr fern, wo auch der Kunststoffverarbeiter zur Charakterisierung seines Rohstoffes ein Gelchromatogramm verlangen kann, statt sich auf mehr oder weniger pauschale Viskositätswerte verlassen zu müssen.

Es war nicht möglich, in solch einer Zusammenfassung sämtliche Anwendungsformen der Gelchromatographie zu besprechen. Vor allem sind hier die Wege zur Sub-

stanztrennung *ohne* Molekulargewichtsunterschiede mit Hilfe dieser Gele ausgelassen worden. Ebenso mußten wir auf die Erörterung der für die Trennwirkung vorgeschlagenen Mechanismen verzichten und uns hier auf die eingangs erwähnten einfachen Modellvorstellungen beschränken. Wir haben hier – schon wegen des chemisch-technischen Anlasses – besonders auch Wert gelegt auf Hinweise zum Einsatz der neuen Methode in der chemischen Industrie.

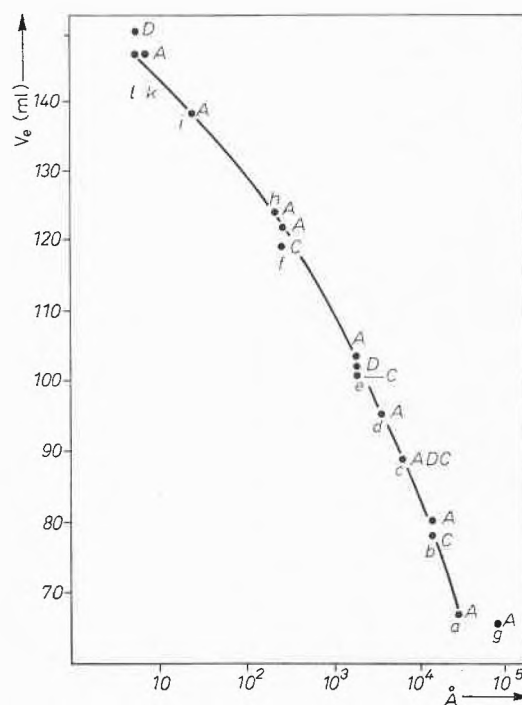


Abb. 13. Das Elutionsvolumen von Polystyrol-Standards (a-g), zwei Polyäthylenglykolen (h, i), (k) *ortho*-Dichlorbenzol und (l) Aceton an einem $5 \cdot 10^4$ -Å-Polystyrol-Gel in Abhängigkeit von der Kettenlänge des Polymeren in Å (Ordinate); Gelbett $0,775 \times 366$ cm = (172 ml)

4. Literatur

1. J. PORATH und P. FLODIN, *Nature* 183 (1959) 1657.
2. Vgl. H. DETERMANN, *Gelchromatographie*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967.
3. J. STAUFF, *Kolloidchemie*, S. 669 ff., Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1960.

4. Pharmacia Fine Chemicals AB, Uppsala (Schweden).
5. Biorad Laboratories, Richmond (Kalifornien, USA).
6. K. A. GRANATH und P. FLODIN, *Makromol. Chem.* 48 (1961) 160.
7. T. C. LAURENT und J. KILLANDER, *J. Chromatogr.* 14 (1964) 317.
8. A. POLSON, *Biochim. Biophys. Acta* 50 (1961) 565.
9. H. DETERMANN, H. REHNER und TH. WIELAND, *Makromol. Chem.* 114 (1968) 263.
10. E. NYSTRÖM und J. SJÖVALL, *J. Chromatogr.* 17 (1965) 574; *Anal. Biochem.* 12 (1965) 235.
11. K. H. ALTGELT und J. C. MOORE, Gel Permeation Chromatography, in CANTOW (Herausgeber), *Polymer Fractionation*, Academic Press, New York 1966.
12. A. J. DE VRIES, M. LE PAGE, R. BEAU und C. L. GUILLEMIN, *Anal. Chem.* 39 (1967) 935.
13. B. GELOTTE und A. EMNÉUS, *Chem.-Ing.-Techn.* 38 (1966) 445.
14. L. EK, *Proc. Biochem.* 3 (1968) 25.
15. H. DETERMANN und R. KÖHLER, *Liebigs Ann. Chem.* 690 (1965) 197.
16. P. FLODIN und K. ASPBERG, *Biological Structure and Function*, Band 1, S. 345, New York 1961.
17. H. DETERMANN und W. MICHEL, *J. Chromatogr.* 25 (1966) 303.
18. J. C. MOORE und J. G. HENDRICHSON, *J. Polymer Sci. (Part C)* 8 (1965) 233.

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

Complex dielectric constant of binary mixtures of polar and unpolar organic liquids at 24 GHz*

Abstract

For a number of binary mixtures of nonpolar and polar solvents the complex electric susceptibility has been measured at 24 GHz. Both real and imaginary parts of the susceptibility are given as a function of the molar fraction of the polar component for the following binary systems: cyclohexane-tetrahydrofuran, cyclohexane-carbondisulfide, benzene-tetrahydrofuran, benzene-dioxane, carbontetrachloride-tetrahydrofuran, carbontetrachloride-dioxane.

It is found that the real part of the susceptibility follows a simple linear additive law over the whole concentration range. For the imaginary part no simple additive property could be found, although at low concentrations the expected linear behavior is observed.

Some of the binary mixtures investigated may be of use in ESR spectroscopy at K-band frequencies.

Introduction

Complex electric susceptibility data of pure organic liquids at K band and higher frequency are rather limited at present; compilations of data have been given by HARVEY¹, MORENO², LANDOLT-BÖRNSTEIN³ and others. Much of the body of modern data has been published by SMYTH in an elaborate series of papers, most of which consider dielectric relaxation of polar molecules in dilute solutions. In a recent paper⁴ SMYTH has reported results

on the dielectric behavior of binary mixtures of polar nonassociative liquids, which were analysed in terms of two different Debye type relaxation processes attributed to the molecules of both components. The relative weight of the two relaxation processes were found to approximate the molar fractions.

In this paper we report results of the measurement of the complex susceptibility of binary mixtures of organic liquids at room temperature, with one component being polar. Measurements at a fixed frequency of 23.80 ± 0.04 GHz were made in order to study the dependence of the susceptibility on the concentration of the polar component.

Most of the binary mixtures, chosen for this study might be useful as solvents for ESR spectroscopy at K band frequency; in this band choice of a suitable solvent is rather critical with respect to dielectric losses, which strongly influence the spectrometer's sensitivity.

Experimental Section

The investigated mixtures are collected in Table I. The pure liquids used for preparation of the mixtures were analytical grade⁵.

Measurement of the electric susceptibility was made by a cavity-method described elsewhere⁶, using a high resolution ESR spectrometer⁷.

* Received January 21, 1969.

¹ A. F. HARVEY, *Microwave Engineering*, Academic Press, New York 1963, chapter 6, p. 233.

² TH. MORENO, *Microwave Transmission Data*, Dover Publications Inc., New York 1958, chapter 12, p. 201.

³ LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Zahlenwerte und Funktionen*, Teil 6: *Elektrische Eigenschaften*, Springer-Verlag, Berlin 1959.

⁴ E. FOREST, and C. P. SMYTH, *J. Physic. Chem.* 69 (1965) 1302.

⁵ Merck or Fluka manufacture.

⁶ Z. HANOTIS, and Hs. H. GÜNTHER, *J. Appl. Phys. Math. (ZAMP)*, submitted for publication.

⁷ P. SCHMID, and Hs. H. GÜNTHER, *J. Appl. Phys. Math. (ZAMP)* 17 (1966) 404.

In principle the method consists in a direct measurement of the resonance curves of the cavity loaded with the empty and filled sample tube. The complex susceptibility $\chi_e = \chi_e' + i\chi_e''$ is then obtained through a second order perturbation theory from frequency shift $\delta\omega/\omega$ and Q factor deterioration $\delta(1/Q)$ of the cavity resonance by a coaxial cylindrical sample contained in a thin walled quartz tube.

In most cases sample tubes of approx. 2 mm i.d. and 0.2...0.3 mm wall thickness were used in a silvered brass cavity with $2R = H = 16.2$ mm and $Q = 5000$. The frequency of the vfo (Hewlett Packard D608) was measured with a hp524C counter. Since the brass cavity was not thermostated any thermal drift effects on its resonance frequency were minimized by displaying the quadrature part of the microwave bridge output signal with 50 Hz sweep modulation on the cfo. The frequency difference of the extremal points of the cavity's dispersion curve was then measured directly by using the vfo's frequency marker pips. It should be pointed that the accuracy of the procedure used in these measurements critically depends on a tight and accurate adjustment of the sample tube in the cavity. Use of a brass cavity may introduce noticeable deterioration of precision of the measurement of $\delta\omega/\omega$ and therefore of χ_e' owing to thermal drift of ω . The measurement of Q and χ_e'' respectively is much less effected however. Relative errors of measurement are estimated 2% for the real and less than 5% for the imaginary part of the susceptibility.

Results

In table II both components $\chi_e' = \epsilon' - 1$ and $\chi_e'' = \epsilon''$ of the binary systems 1 to 6 (Table I) are represented as a function of the molar fraction x of the polar compo-

Table I. Binary mixtures

Nr.	Nonpolar component	Polar component	Max. x
1	cyclohexane	tetrahydrofuran (THF)	0.5
2	cyclohexane	carbon-disulfide (CS_2)	1.0
3	benzene	THF	0.5
4	benzene	1,4-dioxane	1.0
5	CCl_4	THF	0.4
6	CCl_4	dioxane	1.0

Table II. Complex electric-susceptibility of binary mixtures. 22°C, 23.80 GHz

Mixture	1		2		3		4		5		6	
x	χ_e'	$10^3 \chi_e''$	χ_e'	$10^3 \chi_e''$	χ_e'	$10^3 \chi_e''$	χ_e'	$10^3 \chi_e''$	χ_e'	$10^3 \chi_e''$	χ_e'	$10^3 \chi_e''$
0.000	1.04	0.7	1.04	0.7	1.28	2.1	1.28	2.1	1.24	6.8	1.24	6.8
0.030	1.18	20.2	—	—	1.50	22.01	—	—	1.36	54.5	—	—
0.050	1.29	37.0	1.06	4.8	1.63	128	1.29	9.4	1.45	95.0	1.26	10.6
0.060	—	—	—	—	1.67	142	—	—	1.57	116	—	—
0.070	1.30	67.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0.080	—	—	—	—	1.77	170	—	—	1.62	156	—	—
0.100	1.40	80.0	1.10	9.3	1.78	177	1.30	12.8	1.65	170	1.27	12.6
0.150	1.59	135	—	—	2.06	255	1.30	15.6	1.69	217	1.28	14.8
0.200	1.74	162	1.15	11.0	2.23	305	1.30	17.1	1.95	251	—	—
0.300	2.21	242	1.21	12.2	2.58	320	1.32	18.4	2.33	298	1.30	19.6
0.400	2.66	277	1.28	12.5	2.76	365	—	—	2.73	335	1.32	20.4
0.500	3.21	305	1.34	13.1	3.15	378	1.34	20.1	—	—	—	—
0.650	—	—	—	—	—	—	1.35	20.8	—	—	1.36	20.9
0.800	—	—	1.50	13.5	—	—	1.37	21.2	—	—	—	—
1.000	—	—	1.64	13.8	—	—	1.39	21.4	—	—	1.39	21.4

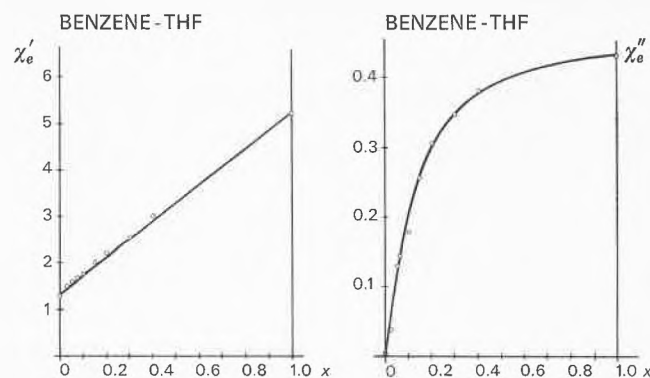


Fig. 1. Real and imaginary part of the electric susceptibility of the mixture Benzene-THF as function of the THF-concentration

nent. In some cases the measurements could not be extended throughout the whole domain, $0 \leq x \leq 1$, owing to high deterioration of the Q of the cavity at high concentrations of the polar component.

Fig. 1 as a representative example shows the dielectric behavior of the pair benzene-tetrahydrofuran in the concentration range $0 \leq x \leq 0.5$.

Discussion

As it may be seen, from the results, the real part of the electric susceptibility follows approximately a simple law of mixing of the type $\chi_e' = \sum x_i \chi_{ei}'$, where the χ_{ei}' are the real parts of the electric susceptibility, viz.

$$\chi_e'(x) = \chi_{e_1}' + (\chi_{e_2}' - \chi_{e_1}')x. \quad (1)$$

This relation allows extrapolation to very low x values, where the measurement may become inaccurate owing to increase of relative error of $\delta\omega$ and $\delta(1/Q)$.

For the imaginary part $\chi_e''(x)$ of the systems considered in this paper no simple law of mixing seems to exist. At

low molar fractions of the polar component χ_e'' increases nearly linearly with x but at higher concentration ($x > 0.10$) strong deviations from linearity occur as a rule. The linear part is predicted by theory⁸, but the behavior at higher concentrations is strongly influenced by molecular interactions in the liquid.

At first sight this difference of the concentration dependence of χ_e' and χ_e'' seems rather surprising. SMYTH *et al.*⁴ found that 1-bromo naphthalene-benzene and 1-chloronaphthalene-benzene mixtures admit a Debye type representation of the complex dielectric constant with a single relaxation time, however these workers did not investigate the concentration dependence of ϵ' and ϵ'' . If the method of interpretation of these authors for nonpolar-polar systems is applied to mixtures 1...6, one would like to represent the observed concentration dependence of ϵ' and ϵ'' by

$$\epsilon'(x, \omega) = 1 + \chi_e'(x, \omega) = \epsilon(x, \infty) + \frac{\epsilon(x, 0) - \epsilon(x, \infty)}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (2')$$

$$\epsilon''(x, \omega) = \chi_e''(x, \omega) = [\epsilon(x, 0) - \epsilon(x, \infty)] \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (2'')$$

If further on the linear mixing law observed for ϵ' is assumed to hold for $\epsilon(0)$ and $\epsilon(\infty)$, we obtain by comparison

$$\begin{aligned} \epsilon'(x, \omega) &= \epsilon_1(\infty) - [\epsilon_2(\infty) - \epsilon_1(\infty)] x \\ &+ \frac{\epsilon_1(0) - \epsilon_1(\infty) + [\epsilon_2(0) - \epsilon_2(\infty) - \epsilon_1(0) + \epsilon_1(\infty)] x}{1 + \omega^2 \tau^2} \\ &= \epsilon_2'(\omega) + [\epsilon_2'(\omega) - \epsilon_1'(\omega)] x, \end{aligned} \quad (3')$$

$$\begin{aligned} \epsilon''(x, \omega) &= \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} [\epsilon_1(0) - \epsilon_1(\infty) \\ &+ [\epsilon_2(0) - \epsilon_2(\infty) - \epsilon_1(0) + \epsilon_1(\infty)] x]. \end{aligned} \quad (3'')$$

If (3') is to hold, then $1 + \omega^2 \tau^2$ has to be constant in the full concentration range. From the nonlinear behavior i.e. of ϵ'' we are then lead to conclude that the relaxation time τ depends markedly on x . Similar con-

clusions may be derived from the results obtained by SMYTH⁴ for halonaphthalene-benzene mixtures.

No simple way could be found to explain the χ_e'' concentration dependence in the basis of a Debye model. In this case $\tau = 4\pi\eta a^3/kT$, from which a values $\leq 1.2 \text{ \AA}$ would follow. Such unphysically small relaxation radii are common in the Debye model. In addition none of the many empirical formulae for the viscosity of binary mixtures⁹ was found to give the qualitatively correct behavior of the x -dependence of τ . This finding supports SCHALLAMACH'S¹⁰ suggestion, that the relaxation process may involve relatively large clusters of polar molecules in the higher concentration ranges.

Acknowledgment

We wish to express our gratitude to Sandoz Inc., Basel, for generous financial support of this work. Furthermore one of us (Z.H.) acknowledges gratefully a stipend granted by the Swiss federal Government, Department of the Interior.

Zusammenfassung

Die komplexe elektrische Suszeptibilität von binären Mischungen polarer und unpolarer organischer Flüssigkeiten wurde bei 22°C und 24 GHz gemessen. Sowohl Real- als Imaginärteil der Suszeptibilität sind als Funktionen des Molenbruchs der polaren Komponente der Mischungen Cyclohexan-Tetrahydrofuran, Cyclohexan-Schwefelkohlenstoff, Benzol-Tetrahydrofuran, Benzol-Dioxan, Tetrachlorkohlenstoff-Tetrahydrofuran, Tetrachlorkohlenstoff-Dioxan.

Es wird gezeigt, daß der Realteil der Suszeptibilität über den ganzen Konzentrationsbereich ein einfaches lineares Additivitätsgesetz befolgt.

Dagegen ließ sich für den Imaginärteil keine einfache Additivität finden, obgleich bei niedrigen Konzentrationen der polaren Komponente des erwartete lineare Grenzgesetz beobachtet wird.

Einige der untersuchten binären Mischungen können als Lösungsmittel für ESR bei K-Bandfrequenzen verwendet werden.

Z. HANIOTIS and Hs. H. GÜNTARD

Physical Chemistry Laboratory, Swiss Federal Institute of Technology, 8006 Zürich (Switzerland)

⁸ C. P. SMYTH, *Dielectric Behaviour and Structure*, McGraw Hill, New York 1955, p. 63.

⁹ J. R. PARTINGTON, *Advanced Treatise of Physical Chemistry*, Longmans, London 1955, Vol. II, p. 119.

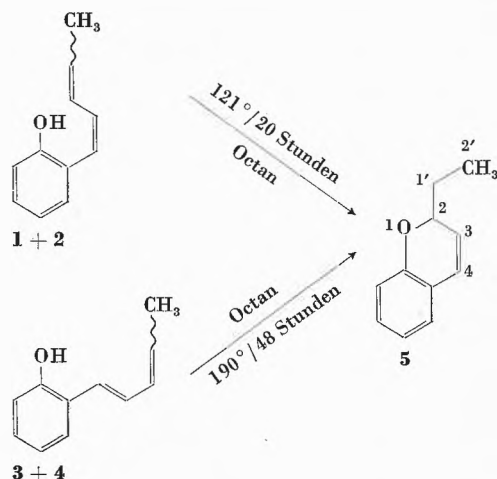
¹⁰ A. SCHALLAMACH, *Trans. Faraday Soc.* 42A (1946) 180.

Aromatische [1,7]-sigmatropische H-Verschiebungen in o-(Buta-1,3-dienyl)-phenolen¹

Summary

cis-o-(Penta-1,3-dienyl)-phenols (1 und 2) und their *trans*-isomers (3 und 4) on heating in octane at 121° and 190° respectively cyclise to 2-ethyl Δ^3 -chromene (5). *cis-o*- and *trans-o*-(Buta-1,3-dienyl)-phenols show the same behaviour and give 2-methyl Δ^3 -chromene. It is shown by deuterium labelling that the cyclisation of the phenols is induced by aromatic [1,7] and [1,5] sigmatropic H-shifts.

Umsetzung des Natriumsalzes von Salicylaldehyd mit Triphenylcrotylphosphoniumbromid (*trans-cis*-Gemisch) in Dimethylformamid bei 0° nach E. E. SCHWEIZER *et al.*² liefert ein Gemisch von *cis,trans*-, *cis,cis*-, *trans,trans*- und *trans,cis-o*-(Penta-1,3-dienyl)-phenol (1, 2, 3, 4). Durch Chromatographie an Kieselgel lassen sich zwei Isomerengemische (A und B) erhalten, wobei A aus 1 und 2 im Verhältnis 7 : 3 und B aus 3 und 4 im Verhältnis 7 : 3 besteht. Das A-Gemisch zeigt im IR-Spektrum eine schwache Bande bei 985 cm⁻¹, wohingegen das B-Gemisch eine starke Bande bei 985 cm⁻¹ (*trans*-R-CH=CH-CH=CH-R)³ aufweist*. Bei 20stündigem Erhitzen auf 121° in der 100fachen Menge Octan lagert sich das Gemisch A quantitativ in 2-Äthyl- Δ^3 -chromen (5) (M⁺ 160 [13%], M⁺ - 28 [11%], M⁺ - 29 [100%]) um, wohingegen das *trans*-Gemisch B erst bei 48stündigem Erhitzen auf 190° in der 100fachen Menge Octan quantitativ in 5 umgewandelt wird**.



* Alle beschriebenen Verbindungen zeigten korrekte IR-, NMR- und MS-Spektren.

** Nach E. E. SCHWEIZER *et al.*² soll 5 bei 110° Basen-katalysiert, in einer Michael-artigen Zyklisierung nur aus *cis-o*-(Penta-1,3-dienyl)-phenol (1 und/oder 2) gebildet werden. Die entsprechenden *trans*-Verbindungen (3 und/oder 4) sollen keine Reaktion zeigen.

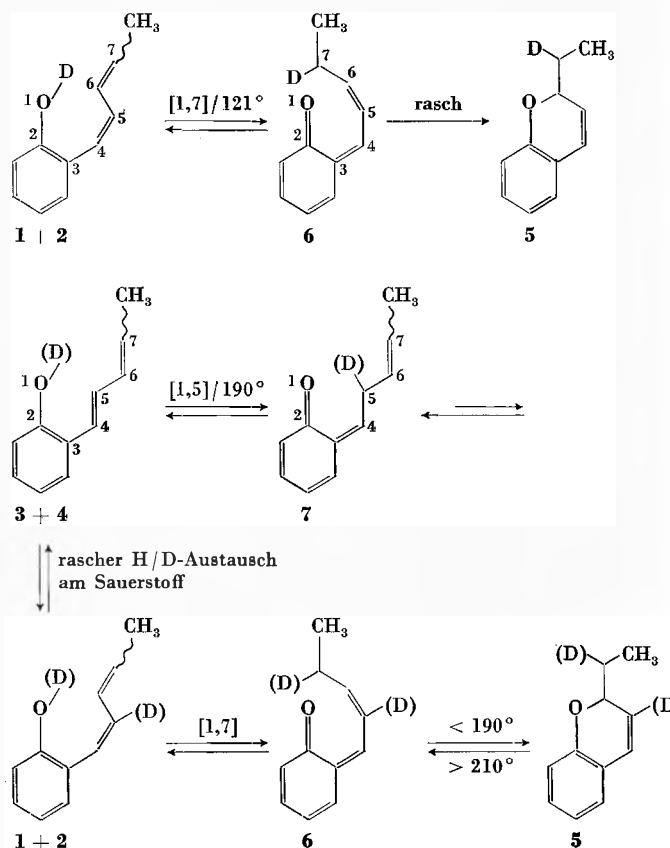
¹ Teilweise vorgetragen am Symposium über «Orbital Symmetry Correlations in Organic Reactions», Cambridge, 7. bis 9. Januar 1969, und an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, Neuenburg, 15. Februar 1969.

² E. E. SCHWEIZER und C. J. BERNINGER, *Chem. Comm.* 1965, 92; E. E. SCHWEIZER, E. T. SHAFFER, C. T. HUGHES und C. J. BERNINGER, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 2907.

³ L. J. BELLAMY, *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*, Methuen, London 1962.

Dasselbe thermische Verhalten zeigen *cis*- und *trans*-(Buta-1,3-dienyl)-phenol, die 2-Methyl- Δ^3 -chromen bilden.

Zur Abklärung des Mechanismus dieser neuartigen, aromatischen Zyklisierungsreaktion wurden die O-deutierten Phenole in Octan erhitzt. Das *cis*-Gemisch A ergibt hierbei 5, das laut NMR-Spektrum spezifisch 1 D in der 1'-Stellung der Äthylseitenkette enthält (MS: M⁺ + 2 [3%], M⁺ + 1 [7%], M⁺ 160 [5%], M⁺ - 28 [11%], M⁺ - 29 [100%]). Das *trans*-Phenolgemisch B liefert beim Erhitzen auf 190° in Octan 5, das 0,5 D in 1'-Stellung der Äthylseitenkette und 0,4 D in 3-Stellung des Chromenringes inkorporiert hat (MS: M⁺ + 2 [6%], M⁺ + 1 [11%], M⁺ 160 [10%], M⁺ - 28 [57%], M⁺ - 29 [100%]).



Das Chromen 5, erhalten aus dem deuterierten *cis*-Phenolgemisch A, zeigt unter den Umlagerungsbedingungen des B-Gemisches keine D-Verteilung. Erst 66stündiges Erhitzen auf 210° in Octan führt zu einer spezifischen D-Verteilung zwischen der 1'-Stellung der Seitenkette und der Stellung 3 des Chromenringes. Die Versuchsergebnisse stehen mit dem aufgeführten Reaktionsschema im Einklang, das durch aromatische [1,5]-

und [1,7]-sigmatropische H-Verschiebungen und Elektrozyklisierungen gekennzeichnet ist.

Aromatische [1,5]-sigmatropische H-Verschiebungen wurden in unserem Laboratorium auch an *o*-Vinylphenolen^{1,4} beobachtet. Die Zyklisierung 6 → 5 ist durch Beispiele an aliphatischen^{5,6} und aromatischen Systeme

⁴ H.-J. HANSEN und H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta*, in Vorbereitung.

⁵ E. N. MARVELL, G. CAPLE, TH. A. GOSINK und G. ZIMMER, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 619.

⁶ P. SCHIESS, H. L. CHIA und CHR. SUTER, *Tetrahedron Letters* 1968, 5747.

men⁷ belegt. Die beschriebenen Reaktionen werden von uns weiter untersucht.

Die Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds unterstützt. Wir danken Frau cand. chem. H. REGEL-WILD für experimentelle Mitarbeit.

R. HUG, H.-J. HANSEN und H. SCHMID

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

⁷ J. B. FLANNERY jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 5660, Fußnote 46.

Untersuchungen zur Photochemie von 2-Methylindazol*

Summary

The photochemical isomerization of 2-methylindazole to 1-methylbenzimidazole is investigated with respect to the dependence of the quantum yield from wavelength of excitation, solvent, temperature and concentration. Theoretical considerations based on the change of bond orders upon excitation lead us to the assumption that the reaction starts from the lowest excited singlet-state. This is compatible with the results of experiments using sensitizers and quenchers.

Die Photoisomerisierung von 2-Methylindazol zu 1-Methylbenzimidazol wurde von H. TIEFENTHALER, W. DÖRSCHELN, H. GÖTH und H. SCHMID¹ erstmals beschrieben. Wir haben uns zur Aufgabe gestellt, den Mechanismus dieser Reaktion näher zu untersuchen.

Das Photoprodukt, 1-Methylbenzimidazol, entsteht in hoher Ausbeute, und sein Absorptionsspektrum unterscheidet sich deutlich vom Absorptionsspektrum des 2-Methylindazol (Abb. 1). Im Bereich zwischen 300 und 325 mμ kann der Reaktionsverlauf sehr gut durch Messung der optischen Dichte der bestrahlten Probe verfolgt werden. In Abb. 2 ist die Veränderung der Absorptionskurve einer 2-Methylindazolprobe im Laufe der Bestrahlung mit einer Quecksilberlampe (Philips HPK 125 W im Abstand 35 cm) dargestellt. Wir bestimmten die Quantenausbeute, definiert als die Zahl der 2-Methylindazolmoleküle, die auf irgendeine Weise reagiert haben, dividiert durch die Zahl der vom 2-Methylindazol absorbierten Lichtquanten, in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen. Die Zahl der eingestrahnten Lichtquanten wurde mit dem Ferrioxalat-Aktinometer bestimmt.

Die Quantenausbeute der Reaktion von 2-Methylindazol in Cyclohexan ist innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig von der Wellenlänge (Tabelle 1). Mit Stickstoff-, Argon- oder Sauerstoffgas gesättigte Lösungen reagieren

Tabelle 1. Quantenausbeute für die Abnahme von 2-Methylindazol in Cyclohexan bei Bestrahlung mit monochromatischem Licht (Raumtemperatur)

Wellenlänge mμ	265	297	302
Quantenausbeute φ	0,15 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,16 ± 0,01

praktisch gleich, d. h. der gelöste Sauerstoff beeinflusst die Reaktion nur unwesentlich. Auch bei zehnmal größerer Konzentration von 2-Methylindazol und gleicher optischer Dichte der Probe verläuft die Reaktion gleich. Dies deutet auf eine monomolekulare Reaktion hin.

Tabelle 2 enthält die Resultate bezüglich der Lösungs-mittelabhängigkeit der Reaktion. Während in n-Hexan, Cyclohexan, Diäthyläther und Dioxan die Reaktion fast gleich schnell verläuft, ist sie in Äthanol und Wasser rund zweimal langsamer. In sauren wässrigen Lösungen (pH-Wert ≤ 3) ist die Isomerisierung nicht mehr zu beobachten. Es findet hier beim Bestrahlen eine andere Reaktion statt, deren Produkt oder Produkte wir nicht kennen.

Tabelle 2. Photoreaktionsgeschwindigkeit von 2-Methylindazol während der ersten zwei Minuten der Reaktion bei Raumtemperatur, bezogen auf die Lösung in n-Hexan (Fehler ± 5%)

	1-mm-Küvette $c \sim 10^{-3} \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$	10-mm-Küvette $c \sim 10^{-4} \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$	
		Lösung mit N ₂ oder Ar gesättigt	Lösung mit O ₂ gesättigt
n-Hexan		1,00	
Cyclohexan	1,05	1,00	1,09
Diäthyläther	0,99	0,96	
Dioxan		1,02	1,16
Äthanol	0,52	0,52	
Wasser		0,58	

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, 15. Februar 1969, Neuchâtel.

¹ H. TIEFENTHALER, W. DÖRSCHELN, H. GÖTH und H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 2244–58.

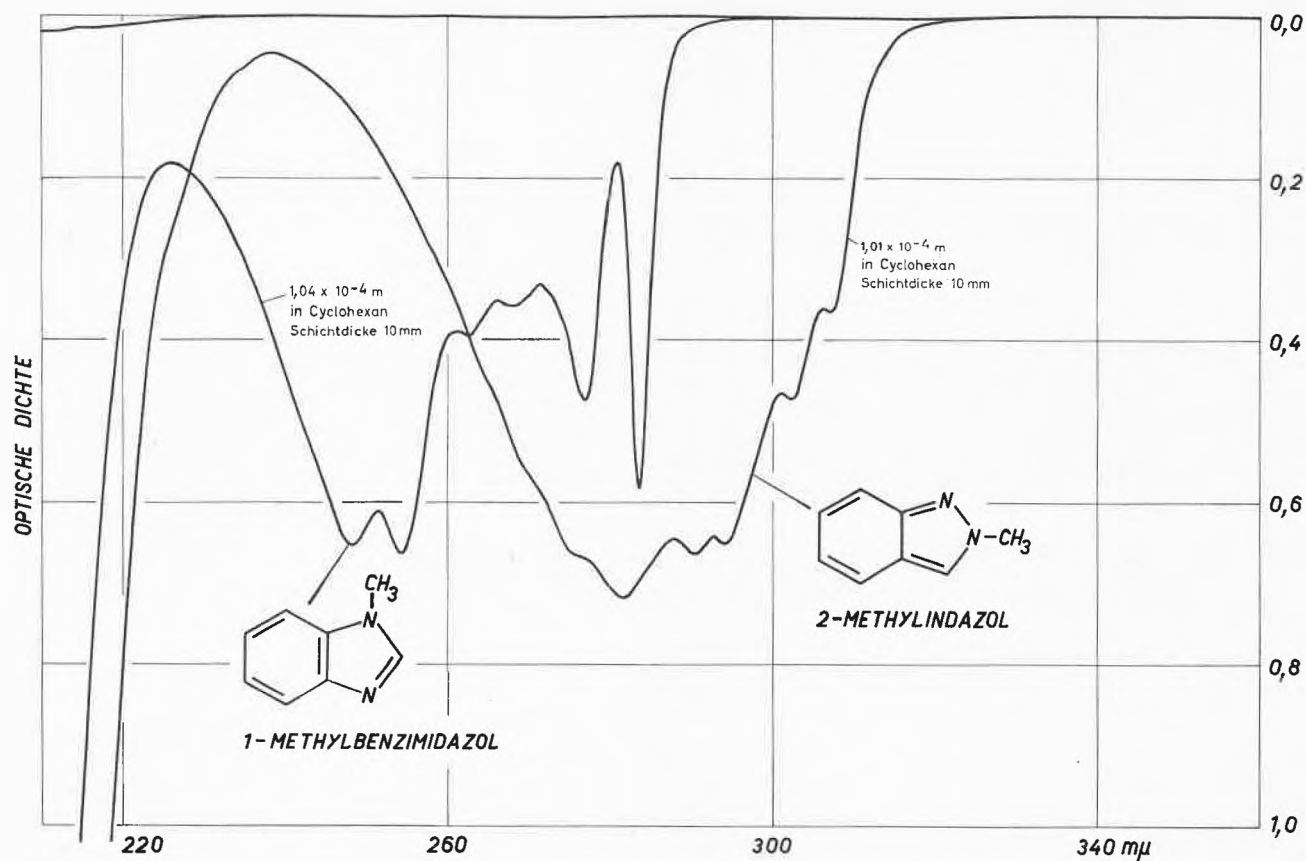


Abb. 1

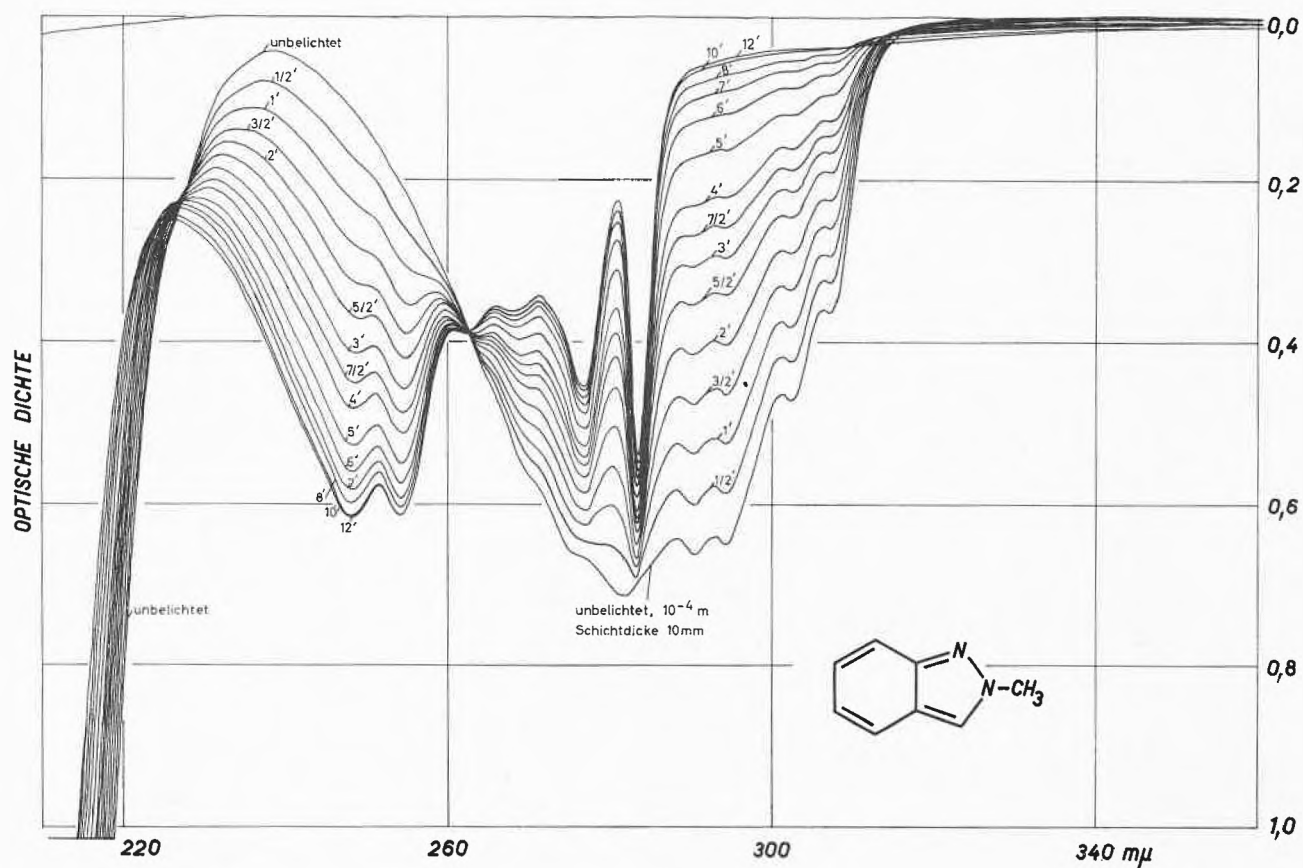


Abb. 2. Photoisomerisierung von 2-Methylindazol in Cyclohexan

Die Quantenausbeute ist auch von der Temperatur der bestrahlten Probe abhängig (Abb.3). Da die Reaktion in kristallisiertem Cyclohexan bei 0°C noch gut zu beobachten ist, kann der Einfluß der Viskosität nicht wesentlich sein. Bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff findet in Gläsern keine Isomerisierung mehr statt. Man findet aber auch nur sehr wenig Phosphoreszenzemission (deutlich unter 1%), welche unter Umständen auch von einer Verunreinigung herkommen könnte.

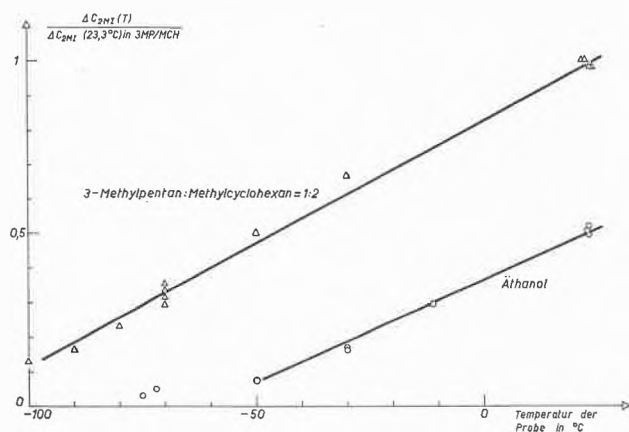


Abb.3. Temperaturabhängigkeit der Photoreaktionsgeschwindigkeit von 2-Methylindazol während der ersten Minute der Reaktion

Ob die Reaktion vom ersten angeregten Singulett- oder Triplettzustand ausgeht, ist immer noch ungewiß. Versuche, die Reaktion zu sensibilisieren oder zu quench, verliefen bisher ohne Erfolg. Allerdings kann das Molekül möglicherweise vom ersten Triplettzustand aus so schnell reagieren, daß die Begegnung mit einem Quencher-Molekül, auch bei hohen Konzentrationen, im Mittel wesentlich später erfolgt als die Reaktion aus dem Triplettzustand.

Wir haben die Bindungsordnungen im Grundzustand und im ersten angeregten Singulett- und Triplettzustand nach der Methode von PARISER, PARR und POPLE berechnet. Dabei sind auch die Resonanzintegrale zwischen nicht benachbarten Atomen berücksichtigt worden. Wird eine Bindungsordnung zwischen zwei Atomen größer, so kann das Molekül im ersten Moment nach der Anregung Energie gewinnen, wenn sich die beiden Atome nähern. Der Energiegewinn bei einer gegebenen kleinen Verrückung ist proportional dem Produkt aus der Änderung der Bindungsordnung und dem Betrag des Resonanzintegrals zwischen den beobachteten Atomen. Diese Produkte sind in Abb. 4 für den tiefsten angeregten Singulettzustand und in Abb. 5 für den tiefsten Triplettzustand eingezeichnet. Im ersten angeregten Singulettzustand von 2-Methylindazol wird Energie frei, wenn die Bindungen 2-8, 2-9 und 1-3 kürzer, die Bindungen 2-1 und 2-3 länger werden. Das ist aber nur

möglich, wenn die planare Struktur des Fünfrings gestört wird. Über einen solchen nicht mehr ebenen Übergangszustand könnten dann die Atome Nr.1 und 3 sowie die Atome Nr.2 und 9 miteinander gebunden werden.

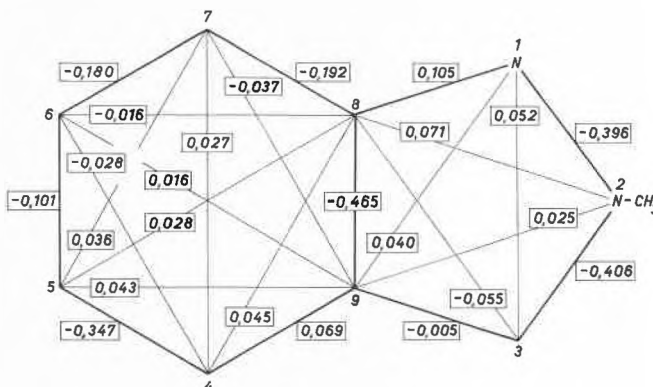


Abb.4. Änderung der Bindungsordnung $\Delta P_{ij}(S_0 \rightarrow S_1)$, multipliziert mit dem Betrag des Resonanzintegrals $|\beta_{ii}|$

Im tiefsten Triplettzustand nimmt die Energie auch ab, wenn die Bindungen 2-8, 2-9 und 1-3 kürzer werden. Die N-N-Bindung wird dagegen nicht geschwächt. Die Erklärung der Atomumstellung aus dem Triplettzustand aufgrund unserer Vorstellungen und Rechnungen ist dabei nicht möglich.

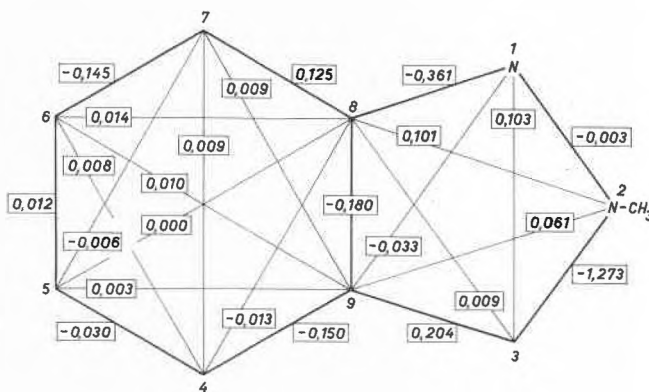


Abb. 5. Änderung der Bindungsordnung $\Delta P_{ij}(S_0 \rightarrow T_1)$, multipliziert mit dem Betrag des Resonanzintegrals $|\beta_{ij}|$

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds für die Unterstützung dieser Arbeit.

J. P. DUBOIS und H. LABHART

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

Versamlungsberichte

Berner Chemische Gesellschaft

13. Dezember 1968

G. SEMENZA (Biochemisches Institut der Universität Zürich),
*Auf dem Wege zur Molekularbiologie des Membrantransportes:
 Saccharase und Zuckertransport im Dünndarm*

Nach einer Einführung über die Struktur biologischer Membranen werden die gegenwärtigen Hypothesen über den Mechanismus des Zuckertransportes im Darms sowie die Beziehung der Darmsaccharase (ein membrangebundenes Enzym) zum Zuckertransportsystem dargelegt.

Der Glucoseteil der Saccharose wird besser resorbiert als die freie Glucose (MILLER und CRANE, 1961). Dieser kinetische Vorteil beruht nicht auf einer hypothetischen Identität der durch die Saccharase aus der Saccharose freigesetzten anomeren Form der Glucose (*alpha*) mit derjenigen Form, die durch den Dünndarm resorbiert wird: beide anomere Formen der Glucose und anderer Monosaccharide werden in der Tat beinahe gleich gut resorbiert. Alle anderen Erklärungen für den vorgenannten kinetischen Vorteil des Glucoseteils der Saccharose setzen eine enge Nachbarschaft zwischen Saccharase und Zucker-Carrier voraus.

Außerdem wird die Darmsaccharase auf die gleiche Weise und mit beinahe gleichen Michaelis-Konstanten wie das Zuckertransportsystem durch Natrium aktiviert und durch andere einwertige Kationen gehemmt. Diese Beobachtung weist darauf hin, daß die Natriumstelle (oder -stellen) der Saccharase und des Zucker-Carriers ähnliche chemische Eigenschaften haben oder daß sie der Saccharase und dem Zucker-Carrier gemeinsam sind. Die Substratstellen der Saccharase und des Carriers sind jedoch nicht identisch, denn sie können durch verschiedene Hemmstoffe gehemmt werden, und sie befinden sich unter verschieden biologischer Kontrolle.

Der Saccharase-Isomaltase-Komplex ist daher solubilisiert und in reinem Zustand hergestellt worden. Wegen der vorerwähnten Nähe zwischen Saccharase und Carrier wurde jetzt untersucht, ob dieser Komplex neben der Saccharase und der Isomaltase auch eine carrier-ähnliche Zuckerhafterstelle besitze. Dies scheint tatsächlich der Fall zu sein, denn der isolierte Saccharase-Isomaltase-Komplex ist fähig, ^{14}C -Glucose reversibel zu binden. Diese Fixation findet nicht an der Substratstelle der Saccharase oder der Isomaltase statt; sie ist Na-abhängig; sie wird durch die meisten Zucker gehemmt, deren Resorption im Darms Na-abhängig ist; sie wird durch andere Zucker nicht gehemmt; sie weist immunologische Verwandtschaft mit einem Bestandteil des Zuckertransportes im Darms auf. Alle diese Beobachtungen weisen also darauf hin, daß entweder a) ein Teil des Zuckerträgers (vielleicht in einer etwas veränderten Form) im solubilisierten Saccharase-Isomaltase-Komplex vorhanden ist; oder b) ein Teil des Saccharase-Isomaltase-Komplexes eine ähnliche Struktur aufweist wie die Substrathafterstelle des Zucker-Carriers.

Autoreferat

Photographisches Kolloquium der ETH, Zürich

16. Januar 1969

E. MOISAR (Agfa-Gevaert AG, Leverkusen), *Kinetik und photographische Wirkung der Ag_2S -Bildung bei der chemischen Reifung*

Die Empfindlichkeit photographischer Silberhalogenid-Dispersionen kann bekanntlich durch eine Dotierung der Kristalloberflächen mit Fremdzentren, z.B. aus Ag_2S , Ag oder gemischten Gold-Silber-Sulfiden (den bei der sogenannten

chemischen Reifung entstandenen «Reifkeimen») beträchtlich erhöht werden. Erst in den letzten Jahren gelang ein Einblick in den Chemismus der Bildung der Reifkeime; der Mechanismus jedoch, mit dem die Reifkeime in den bei der Belichtung ablaufenden photographischen Elementarprozeß eingreifen, ist noch immer Gegenstand sich zum Teil widersprechender Theorien. Prinzipiell sind folgende Ursachen für die Funktion der Reifkeime denkbar:

1. Sie unterbinden die Rekombination der bei der Belichtung gemäß



gebildeten Elektronen und Defektelektronen durch Wegfangen der letzteren. Dadurch erhöhen sie die effektive Quantenausbeute.

2. Sie begünstigen direkt die Bildung stabiler Silberkeime aus Elektronen und Zwischengitter-Silberionen,



3. Sie beeinflussen die Dispersität und Topographie der nach Gl. (2) gebildeten Silberkeime.

An einfachen photographischen Modellemulsionen mit strukturell weitgehend ungestörten, versetzungsfreien und homodispersen AgBr-Kristallen wurde versucht, zu Aussagen über den Wirkungsmechanismus der Reifkeime zu gelangen.

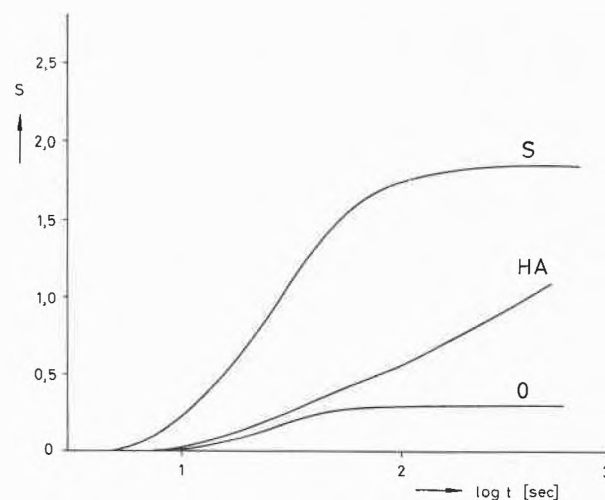


Abb. 1. Schwärzungskurven $S = S(\log t)$ einer homodispersen AgBr-Modellemulsion von $0,3 \mu$ Korngröße

Kurve O: ungereift

Kurve S: nach Thiosulfatreifung

Kurve HA: ungereift; mit Halogenakzeptor vergossen

Die Schwärzungskurven (S gegen $\log t$) solcher (ungereifter) Emulsionen zeigen einen eigentümlichen Verlauf insofern, als daß mit zunehmender Belichtungszeit bei konstanter Intensität rasch ein Grenzwert der Schwärzung erreicht wird, der – je nach Intensität – zum Teil weit unter dem Wert der Maximalschwärzung bei vollständiger Durchentwicklung der Schicht liegen kann (Abb. 1, Kurve O). Phänomenologisch läßt sich diese Form der Schwärzungskurve deuten durch die Einstellung eines Gleichgewichtes von Reaktionen, die zum Aufbau einer Silberphase führen [z.B. die Hinreaktion von Gl. (2)], und solchen, die einen Abbau der Silberphase bewirken. Als

letztere kommt neben der Rückreaktion der Gl. (2) z. B. eine Oxydation der Silberkeime durch Defektelektronen



in Betracht. Im Prinzip ähnliche Schwärzungskurven werden an der schwefelgereiften Emulsion beobachtet (Abb. 1, Kurve S), nur liegt hier bei gleicher Belichtungsintensität der Schwärzungsgrenzwert bei höheren Schwärzungswerten. Die Dotierung der AgBr-Kristalle mit Ag_2S hat demnach zwar eine allgemeine Empfindlichkeitserhöhung bewirkt, während der prinzipielle Verlauf der Schwärzungskurve, der aus einer Gleichgewichtseinstellung von Aufbau- und Abbaureaktionen resultiert, offenbar der gleiche wie bei der reifkeimfreien Emulsion ist.

Abweichend hiervon steigen die Schwärzungskurven der ungeriffen, aber mit einem Halogenakzeptor vergossenen Emulsion mit zunehmender Belichtungszeit monoton bis zum maximal möglichen Schwärzungswert an (Durchentwicklung aller Kristalle der Schicht; Abb. 1, Kurve HA). Eine Gleichgewichtseinstellung unterbleibt hier offenbar, weil die Abbaureaktionen – z. B. gemäß Gl. (3) – durch Wegfangen der Defektelektronen unterbunden werden. Daraus kann der Schluß gezogen werden, daß die Funktion der Reifkeime nicht primär in einer Fallenwirkung für Defektelektronen besteht.

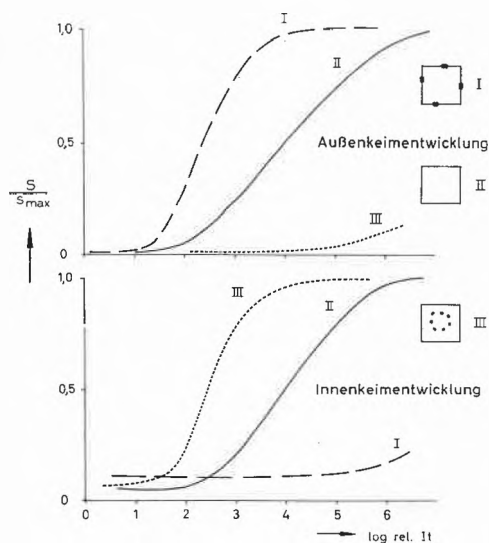


Abb. 2. Schwärzungskurven von AgBr-Modellemulsionen nach Oberflächenentwicklung (oben) oder Innenentwicklung (unten)

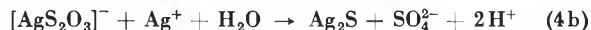
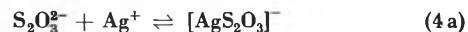
- I: AgBr-Kristalle mit Reifkeimen an den Kristalloberflächen
- II: AgBr-Kristalle ohne Reifkeime
- III: AgBr-Kristalle mit Reifkeimen im Kristallinneren

Weitere Versuche an Modellemulsionen mit definiert entweder im Kristallinneren oder an der Kristalloberfläche eingebauten Reifkeimen zeigten, daß bei Dotierung der AgBr-Kristalloberflächen mit Ag_2S nur ein Oberflächenbild, bei Dotierung im Kristallinneren nur ein latentes Bild im Kristallinneren entsteht (Abb. 2). Das heißt, die Topographie der latenten Bildkeime wird durch die vorgegebene topographische Verteilung der Reifkeime bestimmt. Zwanglos läßt sich diese Beobachtung nur dann erklären, wenn man annimmt, daß die Reaktion gemäß Gl. (2) vorzugsweise am Ort der Reifkeime abläuft und daß die Reifkeime mithin als Elektronenfallen wirken (vgl. ¹⁻²).

¹ E. MOISAR und S. WAGNER, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 67 (1963) 356.

² E. MOISAR, *Mitt. Forschungslabor Agfa-Gevaert AG IV* (1964) 123.

Die Bildung der Reifkeime im Verlauf der Thiosulfatreifung



zeigt im Falle der homodispersen Modellemulsionen charakteristische Unterschiede, je nachdem, ob AgBr-Kristalle mit kubischer oder oktaedrischer Kristalltracht als Substrat vorliegen^{3,4}: An (111)-Flächen verlief die Reaktion rasch und entsprechend einer Reaktion 1. Ordnung; an (100)-Flächen erfolgte die Ag_2S -Bildung wesentlich langsamer und phänomenologisch nach einem autokatalytischen Prozeß (Abb. 3). Die offensichtlichen Unterschiede in der Reaktivität der (100)- und (111)-Flächen wurden durch eine Erweiterung der klassischen Vorstellungen von STRANSKI und KAISCHEW für homogene Kristallwachstumsvorgänge auf die hier vorliegenden heterogenen Wachstumsprozesse (Aufwachsen von Ag_2S auf AgBr) erklärt. Danach erfolgt eine ungehemmte Ag_2S -Anlagerung an die zahlreichen Wachstumsstellen der (111)-Flächen: die Ag_2S -Keime müssen hier in hochdisperser Form vorliegen.

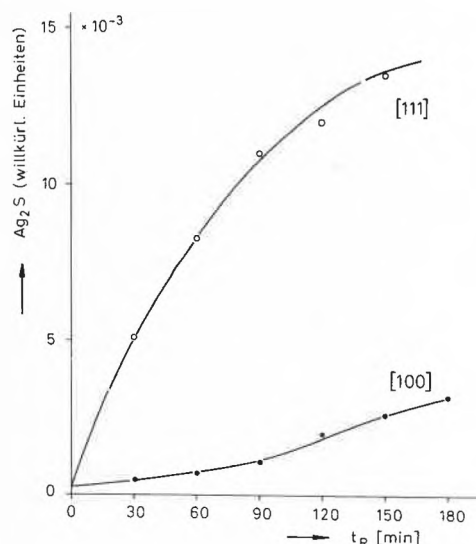


Abb. 3. Bildung von Ag_2S (Ordinate, relative Einheiten) als Funktion der Reaktionsdauer an homodispersen AgBr-Dispersionen mit kubischer (Kurve [100]) oder oktaedrischer Kristalltracht (Kurve [111])

An (100)-Flächen ist ein Aufwachsen von Ag_2S nur an wenigen durch statistische Konzentrationsschwankungen entstandenen Flächenkeimen zu erwarten; der Dispersitätsgrad sollte hier gering sein⁵. Diese zunächst *a priori* angestellten Überlegungen konnten quantitativ durch Übereinstimmung der experimentell bestimmten Kinetik der Ag_2S -Bildung mit einem theoretisch abgeleiteten Reaktionsschema sowie durch elektronenmikroskopische Bestimmung des tatsächlichen Dispersitätsgrades der Ag_2S -Abscheidung an (100-) und (111)-Flächen bestätigt werden^{6,7}.

Die unterschiedliche Dispersität der Ag_2S -Reifkeime an (100)- und (111)-Flächen bedingt auch ein verschiedenes photogra-

³ H. FRIESER und E. RANZ, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 68 (1964) 389.

⁴ E. MOISAR, *J. Photogr. Sci.* 14 (1966) 181.

⁵ E. MOISAR, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 72 (1968) 467.

⁶ E. MOISAR, *J. Photogr. Sci.* 16 (1968) 102.

⁷ W. PEELERS und F. H. CLAES, *Photogr. Korresp.* 103 (1967) 101.

phisches Verhalten: Eine Thiosulfatreifung bewirkt an homodispersen AgBr-Kristallen mit (100)-Flächen stets eine Empfindlichkeitserhöhung. An oktaedrischen AgBr-Kristallen tritt jedoch oft eine Abnahme der Schwellenempfindlichkeit auf, die durch die Konkurrenz der zahlreichen Ag_2S -Keime beim Einfang der Photoelektronen gedeutet werden kann^{4,6}.

Autoreferat

23. Januar 1969

A. G. TULL (Technicolor Ltd., London), *The Technicolor Process and its Chemistry*

As it stands to-day, the "Technicolor" dye transfer process depends on the photographic sequence: three-colour original negative from the camera, optically-printed colour separation positives in the form of gelatin relief images (termed "matrices"), and clear film, with sound track incorporated, to receive yellow, cyan, and magenta dye transfers in register from the appropriate matrices. This receiving film is called the "blank" and becomes the saleable product, the matrices being re-used many times. For the colour negative, the familiar "Eastman Color Negative" stock is mainly employed by the film producers of to-day and need not be described here. Processes essential to the "Technicolor" system will now be discussed.

Preparation of Relief Images

This is a subject which has already been dealt with at considerable length by the author (*J. Photogr. Sci.* 11 [1963] 1-26) and only certain features will be reviewed on this occasion.

Matrix emulsions are specially manufactured to ensure that a highly compact latent image is obtained. After tanning development and removal of unhardened gelatin in hot water a relief image must be left which is self-coherent and which has a maximum thickness which will provide the desired shadow density when dyed. Some means to limit the penetration of exposing light is evidently required and consequently the emulsion is dyed yellow if blue light is to be used for printing, or it can be loaded with carbon black if light of all colours is to be used.

The distribution of the latent image in depth will be a linear function of the logarithm of the exposure because of the light absorber present in the layer and an increase in the degree of development has the effect of involving the next layer of grains, increasing the photographic speed of the potential relief image rather than its contrast. The tanned image envelope extends beyond the latent image envelope and has higher contrast, of a value depending on the developing agent. It will also be understood readily that exposures must be made through the film support if the resulting relief is to adhere to its base, and this means optical printing is invariably used.

Tanning development can be likened to colour coupling development, especially to that variety where the couplers are non-diffusible so that coupling occurs away from the actual site of development. Gelatin is hardened by the cross-linking of its molecules and this is the function of the tanning developer oxidation product which couples with gelatin in the close proximity of latent image development. Since the developer residue is to form the bridge, it must have the capability of reaction in two positions in which respect it differs from colour coupling development. As pointed out in the original paper it can be clearly shown that the couplings in the two positions can be separated into distinct stages of reaction, especially with certain developing agents (like alkaline metol) which have produced no tanning at the conclusion of development. Latent tanning is present in these cases, consistent with the stage of single linkage, since the item so developed may be washed and then by an after-treatment with either strong alkali or with an oxidiser, a tanned image is obtained. Some developing agents

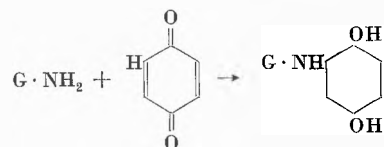
like the preferred pyrogallol are able to form complete cross-links during the stage of photographic development, but even then an increment of relief is obtained if one of the post-treatments mentioned is applied. Equations were previously given to represent the various stages of coupling.

Assuming that post-treatment is given where necessary, that a suitable developer concentration and pH is adopted, and that little or no sulphite is present, the author found that when a wide range of developing agents was tested only three appeared incapable of cross-linking gelatin. These were glycine, Phenidone (Registered Trade Mark), and unsubstituted *p*-phenylenediamine. Normal colour coupling developers were found to couple with gelatin in the absence of colour coupler—a noteworthy point.

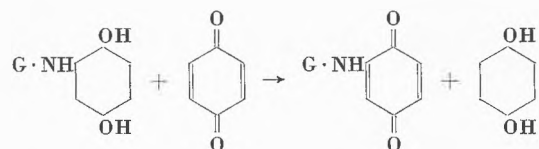
If tanning is to be regarded as a two-stage process, it seems inevitable that the conditions for the second linkage are even more stringent than for the first, since a bridging molecule tied at one end will not be so free to react. Steric conditions must play an important role.

Before further conclusions are pronounced, certain other features of tanning development need to be considered. Two questions arise: Why is the contrast of the tanned envelope different with different developers? Why is it constant with any one developer independently of degree of development? The answers must accord with the fact that diffusion limited by progressive tanning is not a controlling factor since the same situation prevails for those developing agents which require after treatment for cross-linkage. A possible explanation is the following: Some tanning products diffuse further than others before coupling is effective because:

1. The rate of gelatin coupling varies with different developers.
2. Some agents require a more favourable orientation of gelatin reactive groups than others.
3. Some oxidation products have an ephemeral existence. The resulting contrast would be a reflection of the degree of diffusion before coupling based on the above circumstances.
4. The first linkage² leaves a developer residue attached to gelatin in a reduced form throughout the envelope of tanning:



any additional benzoquinone subsequently generated in the latent image envelope will be expended on these residues in the envelope of tanning:



Only benzoquinone liberated at the envelope's boundary will be free to set up new linkages and since the latent image boundary moves forward parallel to itself with degree of development, so also does the tanning envelope move parallel to itself. Put another way, the volume product from the latent image envelope has a reaction equivalence in the volume of the envelope.

¹ The latent image envelope is fixed in contrast, being determined by light absorption in the emulsion.

² See original paper on evidence for the gelatin image.

lope of tanning but new layers on the latent image yield an additional area product the effect of which appears at the boundary of the tanning envelope as a new layer there.

This explanation may satisfy the requirements apart from the disconcerting recollection that LUMIÈRE and SEYEWETZ (1927) found alkaline benzoquinone took many hours to harden gelatin; tanning development is immediate. To this may be added the fact that if the layer is impregnated with hydroquinone and this is oxidised *in situ* with alkaline ferricyanide there is immediate hardening. The position is therefore still obscure.

Colour developer oxidation products are notoriously ephemeral but the mechanism for their conversion to a mono-imine, followed by diffusion to a new site and the re-generation of the original di-imine, as demonstrated by TONG for colour development, must be equally valid here for gelatin coupling. If di-imine is the coupling species for these developers, then it may be supposed correct that the holo-quinone is the coupling species in general.

In every case of tanning development, stain images (pink to brown in colour) are also produced, but these do not necessarily bear a quantitative relationship to the tanning and are probably produced by self-coupling of oxidation products in competition with gelatin coupling.

Dyeing the Matrix

Anionic dyes (the coloured ion is the anion) provide the widest range of types and although gelatin is amphoteric and could be used with basic dyes (cationic) the use of the former dyes is preferred. For the gelatin to absorb the dye anion it must be given a positive charge and consequently the dyes are applied from acid dye baths, acetic acid being commonly employed. An elementary statement of mechanism is the following:

1. $\text{Na}^+\text{Dye}^- + \text{CH}_3\text{COO}^-\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}^+\text{Dye}^- + \text{CH}_3\text{COONa}$
2. $\text{Gel.} + \text{H}^+\text{Dye}^- \rightarrow (\text{Gel.H})^+\text{Dye}^-$

This simple statement ignores a large part of dyeing technology. For instance, it provides no reason why there is a preferential absorption of dye anion rather than acetate ion, but this is a question common to the whole field of dyeing practice and must be referred to the science of the dyestuff chemist. For the purpose of this summary a few statements only can be made:

1. The combining capacity of gelatin, like all proteins, is a function of its net ionic charge and this, in turn, is a function of pH. Thus, anionic dyes require an acid dye bath whose pH should be controlled.
2. Under strongly acid conditions anionic dyes combine with gelatin in accordance with their equivalent weights, providing equilibrium is reached and no interfering factors are present (di-, tri-, and tetravalent dyes are used).
3. It is inconceivable that all suitable polyvalent dyes have spatial distributions of their ionic charges which match the charge distribution on the gelatin, yet affinity of dye for the substrate is much greater than that of simple ions. Probably amide groups on the gelatin acquire some positive charge under strongly acid conditions (e.g. free dye-acid) and also it seems only necessary to achieve electrical neutrality in the dyed layer as a whole, and it has been suggested that only one pair of negative and positive charges is in close proximity for each dye molecule bound.

There are classical papers on the dyeing of photographic layers, but these often depend on rather simple, highly purified monodisperse dyes and long dyeing times. "Technicolor" during a year's operation buys dyes by the ton and they are necessarily of commercial quality. They inevitably contain by-

products in varying amounts and with differing degrees of aggregation and with a salt content that can affect matrix swell. The complexity is such as to make quantitative studies of dye sorption rather academic, though useful nevertheless when trying to understand the basic mechanisms at work. In the circumstances, empirical methods of testing new dyes, or new dye batches, provide the only practical approach. Academic tests follow later and can still be invaluable for control and for subsequent improvements. For instance, it has been found that molecular size of the dyestuff (including aggregation of molecules) is important in relation to matrix swell. By using a cold dye bath instead of a hot one certain dye species can be prevented from entering the matrix because the swelling of the gelatin is inadequate to admit the size of the species in question. The Kinetics of dyeing can also be a profitable academic study.

Dyes which are serviceable for matrix dyeing and transfer must be chosen in relation to the operating conditions demanded of them; thus the "Technicolor" system requires its matrices to be fully dyed in about 80 seconds and for transfer to be complete in about half of this time. This limits the choice, but nevertheless there are dyes which would be serviceable in several classes of colours, notably azo, disazo, trisazo, diphenyl and triphenylmethane, anthraquinone, and phthalocyanine, with molecular weights from about 800 upwards. All have sulphonic acid groups, one to four in number but frequently four. Experience is valuable in selection, but so often aggregation is unpredictable (it may be of an order that is unimportant in textile dyeing) and practical tests are essential. Aggregation can cause matrix blocking and low contrast effects.

Other requirements of the dye are a) it must have good solubility in the presence of acid; b) it must dye the matrix reversibly to permit both density control by washing and subsequent speedy migration to the blank film—but it must not be so loosely bound that it washes out immediately; c) it must have sufficient staining power to provide proper image contrast for three-colour reproduction—extinction coefficient and combining power with gelatin are both involved; d) it must be capable of giving good optical resolution when transferred to the special blank. To find commercial yellow, cyan, and magenta dyes to meet all the conditions is a difficult undertaking, and "Technicolor" now uses dyes manufactured to its own specifications.

Dye Transfer

Dyes will transfer from a matrix into a plain, hardened, gelatin layer but the equilibrium result is a sharing of the dye between the respective masses of matrix gelatin and blank gelatin. This leads to flat, weak shadows because in this region the gelatin masses are more nearly equal. A picture made this way is also very unsatisfactory for definition and the rate of transfer is slower too. A mordant is therefore incorporated in the receiving layer. Many mordants have been described in the patent literature, the most common being polymeric quaternary bases. These carry strong positive charges over a wide pH range and consequently only the dye anion migrates to the mordant in exchange for the gegenion on the mordant, which must now proceed to the matrix (still retaining its positive charge). Dye taken up by plain gelatin swollen in water at pH 7 must carry a proton with it (as in equation 2 above), and in this case the matrix will be left uncharged. Experimental proofs of these points still remain to be presented. With a mordant in the blank, transfer goes to completion but it must be completely fast to diffusion as otherwise it will migrate and "poison" the matrix.

The lecture on the "Technicolor" process, of which the above is a much condensed summary, was given at a Colloquium of the Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich, on January 23rd, 1969 by kind permission of Technicolor Incorporated of U.S.A.

Chemische Gesellschaft Freiburg

Sitzung vom 21. Januar 1969

Basler Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 6. Februar 1969

Prof. Dr. H. ZOLLINGER (Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich), *Stereochemie von Zwischenprodukten und Übergangszuständen bei Azokupplungsreaktionen*

Bei einer Substitutionsreaktion läßt sich nur dann exakt beweisen, daß ein Zwischenprodukt durchlaufen wird, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit dem sogenannten Stationaritäts-(steady state)-gesetz von M. BODENSTEIN folgt. Dies ist bei einer elektrophilen aromatischen Substitution dann der Fall, wenn das Zwischenprodukt sich nicht anreichert, d.h. metastabil ist und die 2. Stufe (Protonübertragung an eine Base) reaktionsgeschwindigkeitslimitierend wird. In Fällen, bei denen sich ein Additionsprodukt der beiden Edukte anreichert, kann grundsätzlich nicht bewiesen werden, ob dieses Addukt ein Nebengleichgewichtsprodukt oder ein Zwischenprodukt auf dem Weg zu den Endprodukten ist. Im Sinne einer Näherungslösung läßt sich dieses Problem jedoch mit der sogenannten Methode der kleinen Analogieschritte lösen, bei der man von einer Reaktion, die der Bodenstein-Kinetik streng folgt, ausgeht und durch kleine Veränderungen am elektrophilen Reagens oder an den Reaktionsbedingungen (pH-Wert), aber gleichbleibendem aromatischem Substrat von einem metastabilen zu einem anreicherbaren («stabilen») Zwischenprodukt übergeht.

Auf diese Weise läßt sich zeigen, daß bei Azokupplungen mit 2-Naphthol-6,8-disulfosäure in mittlerem pH-Bereich ein metastabiles Zwischenprodukt auftritt, das die Struktur eines σ -Komplexes hat, während sich bei pH-Werten zwischen -0,7 und +1,3 ein sich anreichernder π -Komplex mit Hilfe der Ultraviolett-, Infrarot- und NMR-Spektren nachweisen läßt. Im π -Komplex dient nicht nur der elektrophile Stickstoff der Diazoniumgruppe, sondern das ganze aromatische System als Elektronenakzeptor. Elektronendonator und -akzeptor liegen nicht senkrecht, sondern parallel aufeinander (Sandwich-Struktur).

Die sogenannten stabilisierten Diazosalze, die mit Hilfe von aromatischen Sulfosäuren hergestellt werden, sind deshalb nicht Diazosulfonate, wie allgemein in der Literatur angenommen wurde, sondern π -Komplexe.

Mit Hilfe der Brönstedtschen Beziehung für allgemeine Basenkatalysen läßt sich zeigen, daß bei einer Reihe von Azokupplungen und Halogenierungen von Naphtholderivaten das Proton im Übergangszustand der Protonübertragungsstufe je nach Art des Substrates, des elektrophilen Reagens und der verwendeten Katalysatorbase in der Nähe des Substrates, ungefähr in der Mitte zwischen beiden Partikeln oder in der Nähe des Protonakzeptors (Aminbase) sich befindet. Auf Grund dieser Untersuchungen konnten an Stelle der bei präparativen und technischen Azokupplungen als Katalysator verwendeten Pyridinbasen neue Katalysatoren gefunden werden. Darunter ist besonders 1,4-Diaza-[2,2,2]-bicyclo-octan vorteilhaft.

Es läßt sich durch Vergleich der in Wasser und aprotischen unpolaren Lösungsmitteln gemessenen Basisitätskonstanten einer Reihe von Aminen zeigen, daß bei sterisch gehinderten Azokupplungen die Solvation des Protonakzeptors für die Stereochemie des Übergangszustandes der Protonübertragung von wesentlicher Bedeutung ist. Damit zusammen hängt die Abhängigkeit der numerischen Größe der kinetischen Wasserstoffisotopeneffekte, die man mit deuterierten aromatischen Substraten findet.

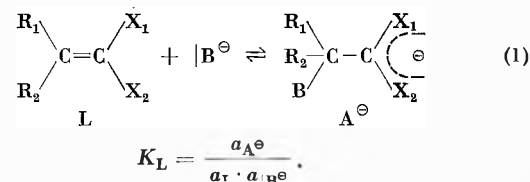
Autoreferat

Basler Chemische Gesellschaft

23. Januar 1969

O. E. POLANSKY (Institut für Theoretische Chemie der Universität Wien, und Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, Mülheim an der Ruhr), *Stabile organische Lewis-Säuren*

Äthylene der Struktur $R_1R_2C = C^{(\beta)}X_1X_2$ (I), in welchen X_1 und X_2 starke Elektronenakzeptorgruppen darstellen, welche zur C=C-Doppelbindung voll konjugiert sind, während R_1 und R_2 Gruppen mit keinen oder nur geringen Akzeptor- oder Donatorwirkung bedeuten, verhalten sich in der Regel als elektrisch neutrale, reversibel titrierbare organische Lewis-Säuren: Sie binden Basen am β -C-Atom unter Polarisierung der C=C-Doppelbindung, wobei die Elektronenladung über die Zentren von X_1 und X_2 verteilt wird, so daß im Anbänd A nur eine geringe Partialladung am β -C-Atom resultiert.



Stellt $|B^{\ominus}$ die dem Lösungsmittel HB konjugierte Base und $K_{HB} = a_{H^{\oplus}} \cdot a_{|B^{\ominus}}$ das Ionenprodukt des Lösungsmittels dar, gestatten die üblichen Methoden, den scheinbaren pK'_L -Wert der Lewis-Säuren zu bestimmen:

$$K'_L = K_L \cdot K_{HB} = \frac{a_{H^{\oplus}} \cdot a_{A^{\ominus}}}{a_L} \quad (2)$$

bzw.

$$pK'_L = pK_L + pK_{HB}$$

In wäßrig-methanolischer Lösung wurden so von einer größeren Anzahl Lewis-Säuren die pK'_L -Werte erhalten (optische Methode: 9,1 Vol.-% MeOH; potentiometrische Titration: 80 bzw. 99 Vol.-% MeOH). Der Einfluß der Substituenten R auf den pK ist bei den Lewis-Säuren stärker ausgeprägt als bei den Carbon- und Ammoniumsäuren (Tabelle 1); den Einfluß von X_1 und X_2 deutet Tabelle 2 an.

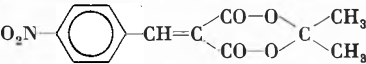
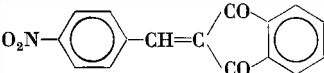
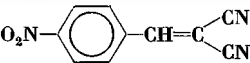
Tabelle 1. pK -Werte

R	$\text{RCH}=\text{C} \begin{array}{l} \text{COO} \\ \text{COO} \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$				RCOOH	$\text{RNH}_3^\oplus$
	Vol. % MeOH					
	9,1	80	99	abs.		
Me ₂ CH—	5,6	6,0	8,2	9,4	4,86	3,37
EtMeCH—	—	5,6	8,7	—	4,81	3,44
	—	6,4	8,5	—	4,88	3,36
Me ₃ C—	3,8	4,8	7,3	8,4	5,05	3,55

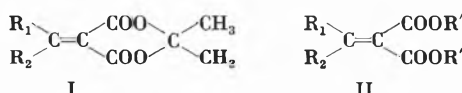
Die relativ niedrigen pK'_L -Werte der Derivate der Methylenmaldrumsäure (I) im Vergleich mit denen der Methylenmalonester (II) ist gemäß den von SCHWARZENBACH und FELDER¹ entwickelten Vorstellungen als Effekt der positiveren Reaktionsentropie bei der Reaktion von Basen mit I zu verstehen: Durch die Isopropyliden-Brücke werden in I die beiden COO-Gruppierungen koplanar fixiert, in II führen vermutlich die Abstoßungskräfte zwischen den O-Atomen der beiden COOR'-

¹ G. SCHWARZENBACH und E. FELDER, *Helv. Chim. Acta* 27 (1944) 1701.

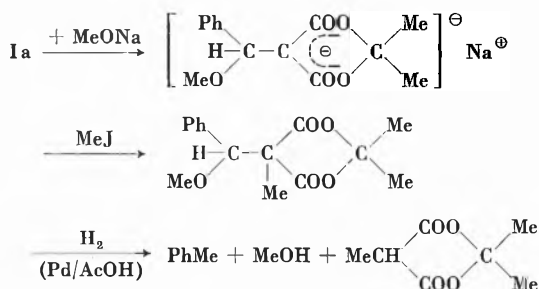
Tabelle 2. pK'_L -Werte in 99 Vol.-% MeOH, 25°C

	6,0
	8,7
	10,6

Gruppen zu einer Konformation, die etwa durch die Koplanarität einer COOR'-Gruppe und Entkopplung der anderen charakterisiert ist. Dementsprechend liegt die K-Bande von Ia ($R_1 = \text{Ph}$, $R_2 = \text{H}$; $\nu' = 31600 \text{ cm}^{-1}$) bathochrom zu der von IIa ($R_1 = \text{Ph}$, $R_2 = \text{H}$; $\nu' = 36000 \text{ cm}^{-1}$); letztere entspricht tatsächlich mehr der K-Bande des Zimtsäuremethylesters ($\nu' = 36500 \text{ cm}^{-1}$) als der von Ia.

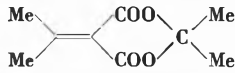
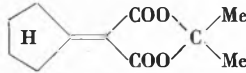
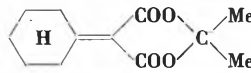


Die Struktur des Anbadons $\text{A}^\ominus$ kann spektroskopisch und präparativ sichergestellt werden: Die UV-Spektren von $\text{A}^\ominus$ stellen eine Superposition der isolierten Chromophore R_1 , R_2 [X_1CX_2] dar; das NMR-Signal von $\text{R}_2 = \text{H}$ in Ia ($\delta = 8,40 \text{ ppm}$) wird 1-n $\text{NaOCD}_3/\text{DOCD}_3$ -Lösung zu $\delta = 5,48 \text{ ppm}$ verschoben; der Umsatz des Na-Methylat-Salzes von Ia mit MeJ weist die Fixierung von MeO am β -C-Atom aus:



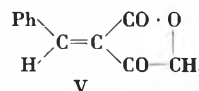
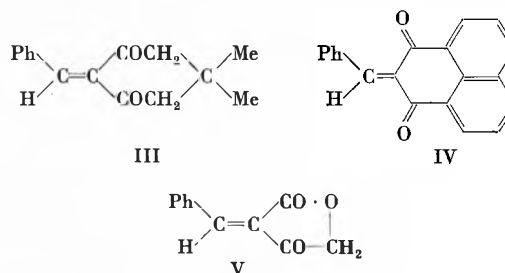
Die Stabilität der beschriebenen Lewis-Säuren wird durch die hydrolytische Spaltung der C=C-Doppelbindung (Retro-Knoevenagel-Reaktion) begrenzt. Die Hydrolyse läuft über einen komplexen mehrstufigen Mechanismus nach einem Bruttogeschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung ab. Der Wert der Brutto- r_{CK} ist pH-abhängig und durchläuft bei $\text{pH} \approx pK'_L$ ein Maximum. Bei der pK'_L -Bestimmung wird der Retro-Knoevenagel-Reaktion durch Extrapolation auf die Zeit $t = 0$ Rechnung getragen.

Tabelle 3. Lewis-Säure- und Brönsted-Säure-Charakter

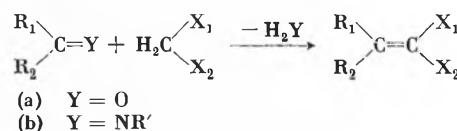
			
pK' (80 Vol.-% MeOH)	8,8	8,6	8,7
Anlagerung von $\text{OD}^\ominus$ (Lewis-Säure-Charakter)	50%	—	70%
Abspaltung von $\text{H}^\oplus$ (Brönsted-Säure-Charakter)	50%	100%	30%

Der Lewis-Säure-Charakter der Olefine L wird gelegentlich durch acide H-Atome oder durch Acidifizierung von H-Atomen in den Gruppen R_1 und R_2 beeinträchtigt: *p*-Hydroxybenzaldehyd (Ib; $\text{R}_1 = \text{p-HOC}_6\text{H}_4$, $\text{R}_2 = \text{H}$) reagiert z.B. ausschließlich als Brönsted-Säure; der Acidifizierung unterliegen vorzugsweise γ -H-Atome (vgl. Tabelle 3).

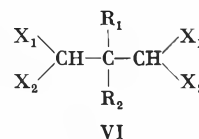
Die experimentell bestimmten pK'_L -Werte lassen sich gut mit den mittels der einfachen HMO-Methode berechneten π -Elektronenenergiedifferenzen $\Delta E_\pi = E_\pi(\text{A}^\ominus) - E_\pi(\text{L})$ linear korrelieren. Für die bisher nicht dargestellten Lewis-Säuren III, IV und V lassen sich aus dieser Korrelation pK'_L -Werte (99 Vol.-% MeOH) von etwa 3,5 (III), 4,5 (IV) bzw. 5,5 (V) erwarten. Ferner stehen die pK'_L in guter linearer Korrelation mit den σ^+ -Hammett-Konstanten.



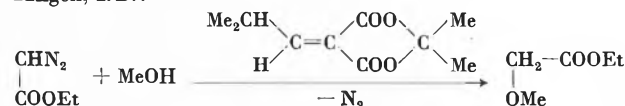
Die Synthese der beschriebenen Lewis-Säuren gelingt entweder durch direkte Kondensation im Wasserabscheider (a) oder durch Umsatz der entsprechenden N-Alkylimine im Glasautoklaven (b):



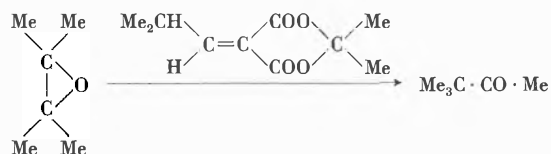
Die Synthese ist zweifach limitiert: 1. Aldehyde der Konstitution RCH_2CHO lieferten bisher stets harzige Produkte; 2. starke Lewis-Säuren (wie vermutlich III, IV und V) setzen sich offenbar sofort mit $\text{X}_1\text{CH}_2\text{X}_2$ zu den Michael-Additionsprodukten VI weiter um.



Entsprechend ihrem Lewis-Säure-Charakter katalysieren die Olefine L die Verätherung von Alkoholen durch Diazoverbindungen, z.B.:



und die Umlagerung von Epoxyden zu Carbonylverbindungen, wie z. B.:



Mit Diazoalkanen reagieren sie bei tieferen Temperaturen zu im allgemeinen thermisch labilen Δ_1 -Pyrazolinen. Bei Zimmertemperatur hingegen ist der Umsatz im allgemeinen durch spontane N_2 -Entwicklung gekennzeichnet; als Reaktionsprodukte werden hier je nach der Substitution Cyclopropane, Dihydrofurane, Alkylierungs- oder Umlagerungsprodukte isoliert.

Autoreferat

Société Vaudoise des Sciences Naturelles

Lausanne, 22. Februar 1969

H. ELIAS (Lehrstuhl für Kernchemie der Technischen Hochschule Darmstadt), *Studies on isotopic exchange reactions*

Isotopic exchange reactions



(AX, BX = chemical species; X, $^*\text{X}$ = isotopes)

are of interest for many fields. Therefore, the basis for studies on isotopic exchange reactions can be very different:

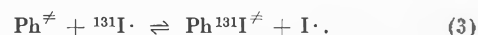
1. Equilibrium isotope effects associated with isotopic exchange reactions are relatively high for isotopes of the light elements. Since there is only little information on isotope effects of heavier elements, a study was made on nickel

isotope effects. The equilibrium distribution of the radioisotopes ^{57}Ni and ^{65}Ni , respectively, between complexed Ni-ions, $[\text{Ni}(\text{en}')_2]^{2+}$ (en' = tetramethyl ethylene diamine), and hydrated Ni-ions was determined at 45°C in aqueous solution. The equilibrium constants were found to be $K(^{57}\text{Ni}) = 0.9937 \pm 0.0018$ and $K(^{65}\text{Ni}) = 1.0061 \pm 0.0022$. So, only a very small isotope fractionation occurs for a relative mass difference of 14% between ^{57}Ni und ^{65}Ni .

2. Isotopic exchange reactions can be applied to labelling of molecules. Labelling by isotopic exchange in gas chromatographic columns offers several advantages. Organic compounds with labile hydrogen atoms can be easily tritiated and deuterated *via* isotopic exchange by injecting them into a gas chromatograph, the column of which contains tritiated or deuterated sorbitol as stationary phase. Gas chromatographic exchange labelling of aliphatic halides can be achieved conveniently by applying tetrabutyl ammonium halides ($[(n\text{-butyl})_4\text{N}]^+\text{X}^-$; $^*\text{X}$ = labelled Cl, Br, I) as stationary phases.
3. Radiation induced isotopic exchange occurs, when organic halides are irradiated in the presence of the labelled halogens. So, this is a way of introducing radioiodine into aromatic iodides of medical interest. A kinetic study on the radiation induced isotopic exchange in the system iodobenzene/ $^{131}\text{I}_2$ /benzene led to the rate law:

$$R_{\text{exch}} = \frac{\alpha \cdot [\text{I}_2]^{1/2}}{1 + \beta \cdot [\text{I}_2]/[\text{PhI}]} \quad (2)$$

(2) is compatible with a mechanism in which the rate determining exchange step is:



$\text{Ph}^\ddagger$, excited iodobenzene, is formed by energy transfer from excited benzene.

Autoreferat

Chronik

Ehrungen

Preise der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft. An der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft erhielten drei jüngere Schweizer Forscher für hervorragende Leistungen einen Preis zugesprochen: Dr. H. HESSE, Universität Zürich, für Arbeiten auf dem Gebiet der Massenspektroskopie; Dr. H. WEHRLI, ETH Zürich, für Arbeiten über Photochemie; Dr. H. WYLER, Universität Lausanne, für Arbeiten über Pflanzenfarbstoffe, speziell den Farbstoff der Randen.

Otto-Warburg-Medaille. Die Deutsche Gesellschaft für Biologische Chemie hat Prof. Dr. C. MARTIUS, Ordinarius für Biochemie an der ETH, Zürich, in Anerkennung grundlegender Untersuchungen über den biologischen Aufbau und Abbau der Citronensäure und weiterer wissenschaftlicher Leistungen die Otto-Warburg-Medaille verliehen.

Roebing Medal. Prof. Dr. FRITZ LAVES, Ordinarius für Mineralogie und Petrographie an der Universität Zürich, erhielt von der Mineralogical Society of America die Roebing Medal für das Jahr 1968.

Die naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Göttingen verlieh Prof. Dr. WALTER HEITLER, Ordinarius für Theoretische Physik an der Universität Zürich, den Titel eines Ehrendoktors.

Universität Basel. Mit Lehraufträgen betraut wurden: Prof. Dr. med. OSWALD WISS für Physiologische Chemie, speziell Vitaminologie; Prof. Dr. HUGO BEIN für Pharmakologie; PD

Dr. HERMANN RUDIN für Experimentalphysik. – PD Dr. PETER HEMMERICH ist von seinem Lehrauftrag über spezielle Probleme aus der Systematik der *p*- und *d*-Elemente zurückgetreten.

Universität Bern. Es haben sich habilitiert: Dr. EBERHARD SCHMIDT für Physikalische Chemie, insbesondere chemische und elektrochemische Kinetik; Dr. HANS RUDOLF VON GUNTEN für Radiochemie; Dr. ANDREAS LUDI für anorganische Chemie, insbesondere Strukturchemie; Dr. Gerd HERZIGER für angewandte Physik (Umhabilitierung von der Technischen Universität Berlin an die Universität Bern).

Universität Freiburg. Nach einer Bauzeit von dreieinhalb Jahren haben in zwei Neubauten der Universität Freiburg die Institute für Experimentelle Physik, Theoretische Physik, Mathematik, Physiologie und Physiologische Chemie den Betrieb aufgenommen. Es handelt sich um die ersten schweizerischen Universitätsbauten, die mit Hilfe von Bundesmitteln finanziert und eingerichtet wurden. Die Baukosten beliefen sich auf 21 Millionen Franken.

Universität Zürich. Dr. HANS CHRISTOPH CURTIUS hat sich für das Gebiet der Klinischen Chemie habilitiert.

ETH Zürich. Der Bundesrat hat beschlossen, den bisherigen Lehrstuhl für «Mathematische Methoden der Betriebswissenschaften» an der ETH Zürich in einen solchen für «Operations Research» umzubenennen und die außerordentliche Professur in ein Ordinariat umzuwandeln. In diesem Zusammenhang ist der bisherige Extraordinarius für mathematische Methoden der Betriebswissenschaften, Dr. sc. techn. FRANZ WEINBERG, zum ordentlichen Professor für Operations Research gewählt

worden. – Dr.sc.techn.ROLF HÜTTER, Assistenzprofessor für Mikrobiologie, wurde zum Ordinarius ad personam für das gleiche Lehrgebiet befördert.

ÉPF Lausanne. Der Bundesrat hat Dr.phil.ERIC PLATTNER zum außerordentlichen Professor für Verfahrenstechnik an der Ecole Polytechnique Fédérale in Lausanne ernannt. Er wird nebst seiner Aufgabe als Dozent gewisse Forschungsarbeiten im neu installierten technischen Laboratorium der ÉPFL leiten. Professor PLATTNER ist Vizedirektor der J.R.Geigy AG

und leitet dort die Abteilung Chemie-Ingenieur-Technik im Rahmen des Ressorts Chemische Verfahrensentwicklung.

Abteilung für Wissenschaft und Forschung des Eidgenössischen Departements des Innern. Der Bundesrat hat den bisherigen Delegierten für Fragen der Atomenergie, Prof.Dr.URS HOCHSTRASSER, zum Direktor der neu geschaffenen Abteilung für Wissenschaft und Forschung des Eidgenössischen Departements des Innern gewählt. Professor HOCHSTRASSER hat sein Amt am 1. März 1969 angetreten.

Informationen

Schweizer Mustermesse. Die diesjährige, 53. Schweizer Mustermesse in Basel findet vom 12. bis 22. April 1969 statt.

Strahlenschutzprobleme bei der Freisetzung und Inkorporation radioaktiver Stoffe. Der Fachverband für Strahlenschutz e.V., in dem die deutschen und schweizerischen Mitglieder der International Radiation Protection Association (IRPA) zusammengeschlossen sind, veranstaltet vom 28. bis 30. Mai 1969 in Berlin eine Tagung über das Thema «Strahlenschutzprobleme bei der Freisetzung und Inkorporation radioaktiver Stoffe». Insbesondere wird über neue Methoden, Ergebnisse und Erfahrungen bei der Überwachung radioaktiver Stoffe in Luft und Wasser und bei der Bestimmung der Aktivitäts- und Dosisverteilung im menschlichen Körper berichtet werden. Daneben sollen Vorträge über neue Methoden der Dosimetrie und ihre Ergebnisse gehalten werden. Interessenten für diese Tagung sind gebeten, ihre provisorische Anmeldung an folgende Adresse einzusenden (das Formular für die endgültige Anmeldung wird zusammen mit dem Tagungsprogramm zugestellt): Dr.J.HACKE (FS), Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin, Abteilung Strahlenphysik, Glienicke Straße 100, D-1 Berlin 39.

Veranstaltungen der Europäischen Föderation Korrosion 1969. 10. April in Düsseldorf: Tagung über «Mechanismus der Korrosion durch Salzsäuremelzen»; Adresse: Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Breite Straße 27, D-4 Düsseldorf (BRD). – 24. April in Stockholm: International Symposium on Corrosion Risks in Connection with Fire in Plastics; Adresse: Swedish Corrosion Institute, P.O.B. 43037, S-10072 Stockholm (Schweden). – 22. und 23. Mai in Liège: XXII^e Journées Internationales d'Etude des Eaux, Thema: Phénomènes de Corrosion et d'Anticorrosion; Adresse: CEBÉDEAU-Journées 1969, rue A.-Stévant 2, Liège (Belgique). – 22. und 23. Mai in Stuttgart: Tagung über «Galvanotechnik in der Elektrotechnik bzw. Elektronik»; Adresse: Deutsche Gesellschaft für Galvanotechnik e.V., Oststraße 162, D-4 Düsseldorf (BRD). – 10. bis 13. Juni in Madrid: 2^e Assemblée Générale du Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM); Adresse: Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, Ciudad Universitaria, Madrid 3 (Espagne). – 7. bis 14. September in Amsterdam: IVth International Congress on Metallic Corrosion, gleichzeitig, IV. Kongress der Europäischen Föderation Korrosion; Adresse: IVth International Congress on Metallic Corrosion, Postfach 7205, Amsterdam (Niederlande). – 25. bis 27. September in Essen: Große Schweißtechnische Tagung und Sondertagung «Auftragsschweißen»; Adresse: DVS, Schadowstraße 42, D-4 Düsseldorf (BRD).

LABEX. In Earls Court, London, findet vom 25. bis 29. März 1969 die LABEX, Internationale Ausstellung für Instrumente, Geräte, Apparaturen und Material für wissenschaftliche Laboratorien, statt. Adresse: UTP Exhibition Ltd., Racquet Court, Fleet Street, London E.C.4 (England).

VIth International Symposium on the Chemistry of Natural Products. Die Internationale Union für Reine und Angewandte Chemie (IUPAC) veranstaltet das obengenannte Symposium in der Zeit vom 21. bis 25. April 1969 in Mexico City. Das

Hauptthema lautet: Steroide und Terpene. Anfragen sind zu richten an IUPAC-SQM Symposium, Sociedad Química de Mexico, Apartado Postal 4-875, Mexico 4, D.F. (Mexico).

Studientagung über aktuelle Probleme der Atomenergie und Kerntechnik in der Schweiz. Die Schweizerische Vereinigung für Atomenergie führt am 28./29. Mai 1969 im Verkehrshaus in Luzern eine Großtagung durch, um sich mit aktuellen Problemen der Atomenergie und Kerntechnik in der Schweiz zu befassen. Die meisten Themen werden in Form von Gesprächen am runden Tisch, sogenannten Panels, behandelt werden. Interessenten melden sich bei der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie, Postfach 2613, 3001 Bern.

Pro Aqua 69. In den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel findet vom 29. Mai bis 4. Juni 1969 die Pro Aqua 69, Internationale Fachmesse für Wasser, Luft und Müll, statt, in Verbindung mit einer Internationalen Fachtagung über «Wasser und Luft in der Industrie» (28. bis 31. Mai 1969) und dem 4. Internationalen Kongreß der Internationalen Arbeitsgemeinschaft für Müllforschung, IAM (2. bis 5. Juni 1969). Programme für diese Veranstaltungen sind bei der Schweizer Mustermesse, Basel, erhältlich.

XXIIth International Congress on Pure and Applied Chemistry and XIIth International Conference on Coordination Chemistry. Diese beiden Veranstaltungen werden erstmals gemeinsam abgehalten. Sie finden vom 20. bis 27. August 1969 in Sydney (Australien) statt. Damit wird ein IUPAC-Kongreß auch erstmals außerhalb Europas oder Nordamerikas durchgeführt. Das Programm kann angefordert werden beim Chairman, Organizing Committee, Box 2249 U, G.P.O. Melbourne (Australia) 2001.

29. Internationaler Kongreß der Pharmazeutischen Wissenschaften. Das Programm für diesen Kongreß, der vom 7. bis 12. September 1969 in London stattfindet, kann mit allen Unterlagen für die Anmeldung bezogen werden bei Mr. E.L. ROBINS, 29th International Congress of Pharmaceutical Sciences, Pharmaceutical Society of Great Britain, 17, Bloomsbury Square, London W.C.1 (England).

4. Internationaler Kongreß über Metallkorrosion. Das wissenschaftliche Programm dieses Kongresses, der vom 7. bis 14. September 1969 in Amsterdam stattfindet, behandelt die folgenden Themen: Korrosionsprozesse und Korrosionsschutz. Auskunft und Anmeldung: Organisatie Bureau Amsterdam N.V., Postfach 7205, Amsterdam (Niederlande).

Angewandte Elektrochemie. Die Fachgruppe «Angewandte Elektrochemie» der Gesellschaft Deutscher Chemiker wird am 6. und 7. Oktober 1969 in Bonn eine Tagung zum Thema «Organische Elektrochemie» veranstalten. Behandelt werden die organische Elektrosynthese und die Stromerzeugungsprozesse auf organischer Basis. Auskunft und Anmeldungen bei der GDCh-Geschäftsstelle, Dr. W. FRITSCH, Postfach 119075, D-6 Frankfurt am Main.

NUCLEX 69. Vom 6. bis 11. Oktober 1969 wird in Basel die NUCLEX 69, 2. Internationale Fachmesse und Fachtagungen für die kerntechnische Industrie, durchgeführt. Es werden sich Aussteller aus folgenden Ländern beteiligen: Belgien, Bundes-

republik Deutschland, Dänemark, England, Finnland, Frankreich, Kanada, Italien, Israel, Niederlande, Norwegen, Österreich, Rumänien, Schweden, Schweiz, Tschechoslowakei, USA. Die Ausstellungsfläche hat sich gegenüber 1966 um 30% von 8000 auf 11000 m² erhöht.

Abwasserbiologischer Herbstkurs 1969. An der Bayerischen Biologischen Versuchsanstalt in München findet vom 6. bis 10. Oktober 1969 ein Abwasserbiologischer Kurs statt mit dem Thema «Probleme bei der Aufstellung von Bemessungsgrundlagen und Einleitungsbedingungen bei Abwässern, die in Kanalisationen, Kläranlagen und Vorfluter eingeleitet werden». Auskunft erteilt Prof. Dr. H. LIEBMANN, Bayerische Biologische Versuchsanstalt, Demoll-Hofer-Institut, Kaulbachstraße 37, D-8 München (BRD).

Europäisches Treffen für Chemische Technik und Achema 1970, 16. Ausstellung für chemisches Apparatewesen. Die Einladung zu diesem Kongreß, der in der Zeit vom 17. bis 24. Juni 1970 in Frankfurt am Main stattfindet, ist in deutscher, englischer und französischer Sprache erschienen. Interessenten erhalten die 20seitige, reich bebilderte Druckschrift im Format DIN A4 auf Wunsch von der Dechema, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen e.V., Postfach 970146, D-6 Frankfurt am Main, kostenlos zugesandt.

4. Genfer Atomkonferenz. Die Generalversammlung der Vereinten Nationen ist dem Vorschlag ihres «Scientific Advisory Committee» und des Generalsekretärs gefolgt und hat die Durchführung einer vierten großen Atomkonferenz in Genf beschlossen. Diese wird 1971 durchgeführt. Im Prinzip war man sich darüber einig, daß die Konferenz bescheidener und billiger sein solle als ihre Vorläuferinnen; die nationalen Delegationen sollten um 20 bis 30 Personen kleiner sein als bei der Konferenz im Jahre 1964, und es sollen weniger und kürzere wissenschaftliche Beiträge eingereicht werden. Die Themen sollen im übrigen vermehrt auf die praktischen Nutzenanwendungen ausgerichtet werden.

Lebensmittel-Wissenschaft + Technologie. Eine internationale Zeitschrift für Chemie, Biochemie, Mikrobiologie und Technologie der Lebensmittelverarbeitung, ist im ersten Jahrgang im Verlag Forster, Zürich, erschienen. Hauptschriftleiter ist Dr. A. T. TEMPERLI, Wädenswil. Dem wissenschaftlichen Beirat gehören zahlreiche Wissenschaftler aus nahezu allen europäischen Ländern an. Die zweimonatlich erscheinende Zeitschrift enthält Übersichtsaufsätze sowie Kurz- und vorläufige Mitteilungen in deutscher, französischer und englischer Sprache. Der Abonnementspreis für 6 Hefte pro Jahr beträgt Fr. 78.—. Preis der Einzelnummer Fr. 14.—.

Wirtschaft

Schweizerische chemische Industrie

Gesamtschweizerische Ausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Dezember 1968, kumulativ für Januar bis Dezember 1968, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres (Beträge in 1000 Franken)

Warengruppen	Dezember 1968	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan. bis Dez. 1968	Dezember 1967	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan. bis Dez. 1967
Maschinen und Apparate	387 453	24,7	3 808 116	355 356	24,5	3 390 721
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	97 849	6,2	1 088 227	87 129	6,0	879 461
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	70 196	4,5	713 035	66 756	4,6	642 140
Diverse Fahrzeuge	11 876	0,7	121 794	23 493	1,6	112 806
Diverse Metalle	88 965	5,7	1 028 831	85 403	5,9	904 656
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	68 712	4,4	755 001	55 906	3,8	543 124
Uhren	223 821	14,3	2 316 728	208 786	14,4	2 171 052
Chemische Erzeugnisse	279 772	17,8	3 553 973	271 997	18,7	3 097 320
Textilien (ohne Position 5910.01)	135 716	8,6	1 536 001	117 507	8,1	1 381 733
Übrige Warengruppen	205 691	13,1	2 427 780	180 641	12,4	2 041 755
Total	1 570 051	100,0	17 349 486	1 452 974	100,0	15 164 768
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):	+ 8,1		+ 14,4	+ 8,6		+ 6,8

Einfuhr

Warengruppen	Dezember 1968	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan. bis Dez. 1968	Dezember 1967	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan. bis Dez. 1967
Maschinen und Apparate	190 088	11,0	1 964 666	156 133	10,5	1 782 004
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	93 768	5,4	1 007 940	77 617	5,2	891 587
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	38 281	2,2	407 332	38 330	2,6	386 699
Diverse Fahrzeuge	152 693	8,9	1 973 449	150 688	10,2	1 550 961
Diverse Metalle	208 323	12,1	2 059 639	148 926	10,1	1 924 169
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	67 544	3,9	755 466	64 448	4,4	671 478
Uhren	10 298	0,6	108 330	8 917	0,6	100 961
Chemische Erzeugnisse	190 752	11,0	2 162 919	148 766	10,0	1 953 379
Textilien (ohne Position 5910.01)	156 230	9,0	1 774 747	118 937	8,0	1 682 599
Übrige Warengruppen	620 320	35,9	7 210 389	568 858	38,4	6 842 194
Total	1 728 297	100,0	19 424 877	1 481 620	100,0	17 786 031
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):	+ 16,6		+ 9,2	— 0,2		+ 4,6

Export/Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Dezember 1968, verglichen mit Dezember des Vorjahres, folgende Ausfuhren zu verzeichnen (Beträge in 1000 Franken)

Warenbezeichnung	Kapitel	Export		Import		Import		Import	
		Dez. 1968	Total Jan. bis Dez. 1968	Dez. 1967	Total Jan. bis Dez. 1967	Dez. 1968	Total Jan. bis Dez. 1968	Dez. 1967	Total Jan. bis Dez. 1967
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	5189	58334	3776	47502	18197	216535	15662	191866
Organische chemische Erzeugnisse	29	88366	1184038	104928	1050666	61081	677018	45500	621496
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	61196	763875	48719	650741	13931	152308	10748	124796
Chemische Düngemittel	31a	130	2679	170	2528	3815	51538	4187	48151
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitten; Tinten	32	57160	770802	59244	677094	12935	157492	9599	142037
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	12676	161997	12936	144584	7437	84688	6463	76348
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	6100	83711	6988	68345	5568	62215	3969	50660
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	592	8156	628	8101	2190	22731	1381	18875
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetall-Legierungen, leicht entzündliche Stoffe	36b	113	4056	652	5372	513	5950	258	5639
Chemische Erzeugnisse für photographische Zwecke	37c	50	655	49	545	593	8938	490	6939
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	28294	260260	15766	214202	10746	125413	7701	108583
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39d	15368	203180	15071	179999	34542	392074	27014	349660
Diverse Chemikalien und Rohstoffe gemäß Erläuterung	div.e	4538	52230	3070	47641	19204	206019	15794	208329
Total		279772	3553973	271997	3097320	190752	2162919	148766	1953379
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):		+ 2,8	+ 14,7	+ 4,9	+ 8,2	+ 28,2	+ 10,7	- 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 1502.10, 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.

Singapur. Mit Wirkung vom 10. Dezember 1968 hat die Regierung die Einfuhrlicenzpflicht für verschiedene Waren wieder aufgehoben. Darunter fallen u.a.: Druckfarben, Vervielfältigungsfarben, Schreibmaschinenfarbbänder, lichtempfindliches Photopapier. - In der *Government Gazette* vom 13. Dezember 1968 wurde ein Gesetz veröffentlicht, nach welchem die Werbung für Medikamente gegen bestimmte Krankheiten künftig genehmigungspflichtig sein wird. Mit dem Gesetz ist auch Ärzten und anderen Personen mit der Befähigung zur Behandlung von Kranken jede Werbung untersagt. Das Gesetz über das beabsichtigte Verbot der Werbung für bestimmte Arzneien ist am 1. Februar 1969 in Kraft getreten.

Kolumbien. Die Junta Monetaria hat am 24. Dezember 1968 die Voraussetzungen u.a. für Naphthalin, Toluol und Xylol sowie für Butylalkohole und «andere» einwertige Alkohole auf 10% herabgesetzt.

Taiwan. Im Jahre 1968 wurden in der Klassifizierungsliste für Ein- und Ausfuhrwaren von der «kontrollierten» auf die «erlaubte Liste» u.a. folgende Waren umgestuft: Pektin und Polyvinylidene Chloride Film & Sheet.

Griechenland. Am 14. Dezember 1968 wurde die marktpolizeiliche Verordnung Nr. 77/68 veröffentlicht, die Preiserhöhungen für Pharmazeutika verbietet und ein neues System für die Preis- und Gewinnfestsetzung bei pharmazeutischen Erzeugnissen ab 1. Januar 1970 einführt.

Malaysia. Die Regierung hat mit Wirkung vom 2. Januar bzw. 7. Januar 1969 u.a. folgende Waren bei der Einfuhr nach Westmalaysia aus allen Ländern der Lizenzpflicht unterstellt: Aluminiumsulfat, Natriumsilicat, Kunstleder aus PVC in Platten.

Sudan. Der Ministerrat soll am 30. Dezember 1968 einen Beschluß gefaßt haben, wonach ab sofort alle Einfuhren aus Ländern, mit denen kein Zahlungsabkommen besteht, bis voraussichtlich März 1969 gesperrt sind. Ausgenommen von dieser Maßnahme sind u.a. die Einfuhren von Pharmazeutika.

Birma. Im Rahmen der Sozialisierung der Wirtschaft hat die Regierung 168 Firmen verstaatlicht, darunter 23 Chemieunternehmen.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Bücherbesprechungen

Radical Ions, herausgegeben von E. T. KAISER und L. KEVAN. 800 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 280 s. – Das Werk enthält 13 Beiträge, die sich mit Elektronenspinresonanz (ESR)-Untersuchungen an Radikal-Ionen in Lösungen und Festkörpern befassen. Der Begriff eines Radikal-Ions beschränkt sich hier nicht wie üblich auf die paramagnetische Spezies, welche durch Aufnahme oder Entzug eines Elektrons aus einer diamagnetischen, meist organischen Verbindung entsteht. Es werden vielmehr auch einfache neutrale Radikale, Farbzentren und Komplexe von Übergangsmetallen behandelt. Eine solche Mannigfaltigkeit bedingt den großen Umfang des Buches und seinen hohen Preis. Da es nur wenige Leser gibt, die sich für alle erwähnten paramagnetischen Spezies interessieren, wäre es zweckmäßiger, das Werk in Form mehrerer Bände herauszugeben, von denen jeder nur ein begrenztes Forschungsgebiet berücksichtigt. – In den meisten Beiträgen wird auf die Theorie nicht ausführlich genug eingegangen, so daß sich das Werk nicht als Einführung in die ESR-Spektroskopie eignet. Einige Beiträge stellen sogar reine Übersichtsartikel dar, in denen die Ergebnisse ohne Kommentare zitiert werden. Das Werk ist deshalb jenen Wissenschaftlern zu empfehlen, die bereits über die nötigen Grundkenntnisse verfügen, d. h. vor allem solchen, die bereits auf dem Gebiet arbeiten. Es vermittelt ihnen ein eindrucksvolles Bild von den gewaltigen Fortschritten, welche dank der ESR-Spektroskopie in der Erforschung von Elektronenstruktur paramagnetischer Spezies erzielt wurden. Sehr wertvoll sind die zahlreichen Tabellen, welche die Resultate in übersichtlicher Weise zusammenfassen und sich auf eine große Anzahl von Referenzen stützen. Dabei wären besonders einige Autoren zu loben, die – im Gegensatz zu vielen anderen – die deutschsprachige Literatur nicht gänzlich vernachlässigen. *F. Gerson*

Giftige und explosive Substanzen. Von G. SORBE, Berufskundliche Reihe zur Fachzeitschrift «Chemie für Labor und Betrieb», Band 7. 197 Seiten (davon 33 Seiten Tabellen). Umschau-Verlag, Frankfurt am Main 1968. Kartiert DM 15,80. – Im ersten Kapitel wird auf 13 Seiten über Erste Hilfe, Berufskrankheiten, Arbeiten mit feuer- und explosionsgefährlichen sowie gesundheitsschädlichen Stoffen das Wichtigste erwähnt. Im zweiten, 136 Seiten umfassenden Kapitel folgen in alphabetischer Anordnung nähere Angaben über eine Reihe von Elementen und chemischen Verbindungen bzw. Stoffgruppen bezüglich deren brennbares Verhalten, toxischen Eigenschaften und allfälligen Krankheitserscheinungen bei falschem Hantieren. Den Schluß bilden Tabellen, in denen neben allgemeinen Kennzahlen speziell Explosionsgrenzen, Flamm- und Zündtemperaturen, ferner M_{AK} -Werte (soweit bereits festgelegt) von 435 chemischen Elementen und Verbindungen aufgeführt sind. – Das knapp gehaltene Einleitungskapitel birgt die Gefahr in sich, daß Grundlegendes nicht erwähnt wird, so soll man z. B. (S. 17) bei Abfüllungen von Feststoffen Kunststoffrohre vermeiden und metallische Werkstoffe einsetzen, um elektrostatische Ladungen auf ein Minimum zu beschränken. Flüssigkeiten sollen aus dem gleichen Grunde durch Rohre laufen, die bis zum Boden von Gefäßen reichen. Wasser (S. 20) wird zwar schon nicht mehr so oft wie früher als Löschmittel eingesetzt, da sich Staubschläucher viel besser eignen, hingegen sind Wasser-Nozzle-Sprays, wo angängig, einzusetzen, wenn heiße Materialien nach dem Löschvorgang gekühlt werden müssen. Filtermasken (S. 23) sind in Betrieben durch Frischluftmasken zu ersetzen. – Im 2. Kapitel könnte auf M_{AK} -Zahlen verzichtet werden, sie sind ja in den Tabellen aufgeführt. An deren Stelle wären vermehrte Angaben möglich, etwa wie man gefahrlos gefährliche Stoffe vernichten könnte, z. B. (S. 93) $POCl_3$ -Reste in Behältern mit Mischung 1 : 1 Alkohol + Toluol zerstören, während größere Mengen durch langsames Einlaufen in gerührtes Wasser bei 40 bis 50°C, das man durch Kühlen bei dieser Temperatur hält, zu vernichten sind (analog Dimethylsulfat [S. 123], Thionyl-, Sulfurylchlorid). Weitere wichtige Ergänzungen wären z. B.: Kalium (S. 66) darf keine Peroxidkruste enthalten, da dieses beim Schneiden mit reinem K im Innern in Berührung kommt, wobei äußerst explosive Zersetzungen auftreten. Ätherperoxide (S. 99) können, wo zulässig, beim Destillieren von Äthern auch über Natronlauge zuverlässig vernichtet werden, was für Betriebe oft besonders vorteilhaft ist. – Unter einem Titel wie Katalysatoren oder Metalle, feinverteilte, sollten deren Gefahren als Zünder, speziell Ni-, Co-Katalysatoren, aber auch Pd-Katalysatoren auf Kohle, behandelt werden. Wasserstoffperoxid (S. 157) darf nicht länger als ein Jahr (wegen der Vernichtung der zugesetzten Inhibitoren) aufbewahrt werden. In der Literaturzusammenstellung fehlen die neueren Werke von FREYTAG

und SAX sowie der wichtige Hinweis auf die Merkblätter der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie (BGR). – Abgesehen von den erwähnten Verbesserungswünschen für eine Neuauflage dürfte das Büchlein in der Hand eines Laborvorstandes oder Betriebsmeisters sehr wertvolle Dienste leisten. *E. Schreier*

Biokatalysatoren. Von TH. BERSIN, aus dem Nachlaß herausgegeben von P. WASER. X + 94 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main. Gebunden DM 28,-. – Diese kurzgefaßte Einführung in die Enzymologie wendet sich an die Nichtspezialisten auf diesem Gebiet. Das flüssig geschriebene Bändchen befaßt sich skriptartig mit den wichtigsten Aspekten der Enzyme: Biosynthese, vektorielle Aktivität, Regulationsmechanismen, Enzymmuster sowie den Beziehungen zwischen Enzymen und Ernährung, Hormonen und physiologisch wichtigen Vorgängen im Organismus. Andere aktuelle Teilgebiete, wie die Enzymhemmung oder die Heterogenität und die Polymorphismen bei Enzymen, sind leider nur fragmentarisch besprochen. Dagegen wird eine unnötige Länge im Sinne eines Kataloges vermieden, wobei die Auswahl der zitierten Beispiele Ansichtssache bleibt. Trotz einer außerordentlich strengen Gliederung der Kapitel vermißt man zum Teil eine entsprechende gedankliche Gliederung des Stoffes. Das lebensnahe Buch ist vor allem den Interessierten aus anderen Disziplinen als Einführung in die Terminologie und das Wesen der Enzyme zu empfehlen. *J. P. von Wartburg*

Film-Forming Compositions, Part II: Treatise on Coatings, Vol. 1. Herausgeber: R. R. MYERS und J. S. LONG. XII + 434 Seiten. Verlag Dekker, New York 1968. Gebunden \$ 28,75. – Konsequenter hinsichtlich bunter Zusammenfügung verschiedenster Arbeiten aus dem Lack- und Kunststoffgebiet stellt auch der 2. Band der *Treatise on Coatings* wiederum eine Aneinanderreihung verschiedenartiger Abhandlungen dar. Als Autoren erscheinen Autoren weitgespannter Auswahl aus dem amerikanischen Fachgebiet der Lack- und Kunststoffindustrie. So umfaßt dieser 2. Band (Part II) dekorative Styrol-Butadien-Beschichtungen, Überzüge aus Stärkopolymeren, Celluloseestern und -äthern, trocknenden Ölen, Kolophoniumderivaten, Harnstoff- und Melaminharzen, Vinylharzen und schließlich, dazwischen eingestreut, eine unterhaltsame Abhandlung über «die Malerei in der Kunst». – Ausgezeichnet und instruktiv ist der Beitrag von WOHNSIEDLER und HENSLEY über Harnstoff- und Melaminharze. Man bedauert nur, daß diesem ganz außerordentlich wichtigen Gebiet nur 28 Seiten, wenn auch voll ausgenützte Seiten, gewidmet wurden, wogegen die Behandlung der Vinylharze und Vinylharzemulsionen 104 Seiten umfaßt. Während sich die Arbeit über Harnstoff- und Melaminharze recht eingehend mit deren Chemismus und Strukturformeln befaßt, weist der große Vinylharz-Abschnitt einen mehr nur beschreibenden Charakter auf. Zu erwähnen sind immerhin die interessanten Ausführungen über die Katalysierung des Vinylchloridabbaues durch bestimmte Pigmentierungen. – Der eingestreute Abschnitt über Rheologie ist eher etwas veraltet, berücksichtigt er doch die neuen Methoden der rheologischen Gleichgewichte (z. B. Grenzgeschwindigkeits-Gefälle-Methode, *Shear-rate-limit-method*) nicht und ist damit direkt eine Anleitung, wie man bei rheologischen Messungen an Kunstharzen und Kunstharzlösungen nicht vorgehen sollte. Auch fehlen Hinweise auf die heute so wichtige Pigment/Bindemittel-Benetzung. – Dessenungeachtet aber bietet das Buch, gleich dem 1. Band, dem auf diesem Gebiet unterrichteten Fachmann eine Fülle wertvoller Anregungen. *K. M. Oesterle*

Mass Spectrometry in Science and Technology. Von F. A. WHITE. XVI + 352 Seiten. Verlag Wiley, New York/London/Sydney 1968. Gebunden 140 s. – Die Massenspektrometrie ist wahrscheinlich diejenige instrumentelle Arbeitsmethode, die die breiteste Streuung der Applikation über verschiedene Gebiete der naturwissenschaftlichen Forschung gefunden hat. F. A. WHITE hat es mit dem vorliegenden Band unternommen, einen Überblick über diese erstaunliche Vielfalt der Anwendungen zu geben. – In vier Kapiteln umreißt er kurz die historische Entwicklung, die Typen der heute bekannten Instrumente sowie die verschiedenen Methoden der Ionenerzeugung und des qualitativen und quantitativen Nachweises. Dann beschreibt er in zehn Kapiteln an die hundert verschiedene Anwendungen der Methoden in der Kernphysik, Elektrophysik, Halbleiterphysik, Oberflächenphysik, Geologie, Raumforschung, Materialuntersuchung und Ökologie, einige mehr physikalische Aspekte in der Chemie und andeutungsweise die Möglichkeiten in der Biologie und Medizin. Das Buch ist von einem Physiker geschrieben und setzt die Schwerpunkte demgemäß. Der Autor beweist eine bemerkenswerte Fähigkeit, in allen Ka-

piteln das Wesentliche herauszugreifen und in einfacher Form zu charakterisieren und darzustellen. Das Werk wird dadurch ungewöhnlich gut lesbar und verständlich. Jedem Kapitel ist ein klug beschränktes Literaturverzeichnis beigegeben, das noch Arbeiten von 1967 einschließt. So übersichtlich wie die Konzeption ist auch die drucktechnische Präsentation, die den versierten Verlag nicht verleugnet. Eine Reihe zukunftsweisender Anregungen verraten die gründliche Vertrautheit des Autors mit dem behandelten Thema. J. Seibl

Organic Semiconducting Polymers. Herausgegeben von J. E. KATON. Monographs in Macromolecular Chemistry. X + 315 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Gebunden \$ 18.75. – Das kurze und ansprechende Buch enthält fünf Artikel verschiedener Autoren. Der Aufsatz von D. E. HILL, «Basic Physics of Semiconductors», gibt eine kurze und klare Einführung in die Halbleiterphysik (Leitfähigkeit, Halleffekt, thermal- und photoelektrische Effekte usw.). Diese Einführung ist für Chemiker ohne spezielle Ausbildung auf dem Gebiet der Festkörperphysik geschrieben und daher auch ohne strenge mathematische Behandlung. Sie gibt aber einen leicht zu lesenden Überblick über die verschiedenen Modelle für halbleitende Stoffe. Im Artikel von H. A. POHL, «Theoretical Aspects of the Electronic Behavior of Organic Macromolecular Solids», führt der Autor die von ihm schon in Originalarbeiten gebrauchten Bezeichnungen rubi- und ekakongjugierte Systeme für die verschiedenen Typen formal konjugierter Polymerer ein. Anschließend werden vor allem – und das ist sehr wichtig – die Möglichkeiten diskutiert, experimentell zwischen dem Bandmodell und dem Hopping-Site-Modell zu unterscheiden. Der daran anschließende Aufsatz von S. KANDA, «Recent Experimental Aspects of the Electronic Behavior of Organic Macromolecular Solids», schildert sehr ausführlich und, soweit der Referent nachprüfen konnte, auch sehr vollständig, alle Substanzen, die im Hinblick auf ihre potentielle Halbleiterfähigkeit synthetisiert wurden. In diesem Artikel werden die Klassen der organischen Polymeren mit kovalenten Bindungen, Ladungsübertragungskomplexe und Polymeren mit koordinativen Bindungen besprochen. Die organischen Polymeren mit Metallgruppierungen werden dagegen im Artikel von B. A. BOLTO über «Semiconducting Organic Polymers Containing Metal Groups» diskutiert. Den Abschluß bildet ein Aufsatz von D. D. ELEY über «Semiconducting Biological Polymers». Von allen Büchern über halbleitende organische Polymere, die der Referent kennt, ist das Buch von BOLTON dasjenige, das am meisten auf die Bedürfnisse der Chemiker zugeschnitten ist. Es ist leicht zu lesen und enthält eine Fülle anderweitig schwierig zugänglicher Literaturhinweise. Die angelsächsische, russische und japanische Literatur ist gut, aber nur bis zum Jahr 1966 (von wenigen Ausnahmen abgesehen) erfaßt. Es kann jedem empfohlen werden, der sich in dieses Gebiet einarbeiten möchte. H.-G. Elias

The Chemistry of the Amino Group. Von P. PATAI. The Chemistry of Functional Groups. XIV + 813 Seiten. Interscience/Wiley, New York/London 1968. Gebunden 200 s. – Der Schreibende hat einige Mühe mit der Rezension dieses Buches. Zugegeben, er steht der ganzen Reihe von PAUL PATAI immer skeptischer gegenüber. Er findet, sie sei unnütz und überflüssig und verdanke ihre weitere Existenz hauptsächlich dem Umstand, daß X-hundert Hochschul- und Industriebibliotheken solche Werke prinzipiell anschaffen, wenn der Umfang so gegen 800 Seiten geht. – Wir haben nichts, aber auch gar nichts in dem Buch gefunden, was nicht an anderen Orten besser, ausführlicher und übersichtlicher dargestellt wäre. Bei der heutigen Methode, nach der ein solches Buch «gemanaged» wird, stellt sich der Herausgeber eine Liste von Titeln zusammen und sucht dann zugehörige Autoren. Diese sagen zu, sie können nicht anders, denn sonst wird einfach ihr schärfster Rivale mit der Arbeit beglückt. Daß diese Methode wohl sehr gute Einzeldarstellungen ergibt, oder ergeben kann, nie aber ein Gebiet erschöpfend behandelt, liegt auf der Hand. So liest man, daß u. a. das wichtige Kapitel über Enamine «failed to materialize». So überzeugt man sich aber auch, daß in den Kapiteln über «Introduction of the amino group» die wichtige Mannich-Reaktion einfach unter Eis gegangen ist. – Man findet einen Satz darüber im Kapitel «Substitution at an amino group». Auch der Reduktion von Nitrilen – um eine weitere Stichprobe zu nennen – mit all ihren Varianten sind gerade zwei Sätze gewidmet. Auch die Leuckert-Reaktion findet sich nur im Kapitel «Substitution at the amino group»: «a full discussion is outside the scope», wobei auf der gleichen halben Seite auch noch die Wallach-Reaktion und die Eschweiler-Clarke-Reaktion abgetan werden (ESCHWEILER sucht man vergeblich im Sach- oder Autorenverzeichnis). Mitunter sind nützliche Hinweise zur Originalliteratur oder zu guten Übersichtsartikeln zu finden. Im Kapitel über Basizität sucht man vergeblich nach einer vernünftigen Erklärung, warum z. B. Chloräthyl-dialkylamine so

außerordentlich schwache Basen sind – nur $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{R}$ -Typen sind aufgeführt und der -I-Effekt genügt, wie man weiß, nicht zur Erklärung. Das Kapitel über «Rearrangements involving amino groups» ist recht gut, enthält aber rein nichts, was nicht an anderen Orten mindestens schon dreimal (und eventuell besser) zusammengestellt worden wäre. Kurz zusammengefaßt – mit einem letzten Blick über die 800 Seiten: weniger wäre mehr gewesen. Der Schreibende hat das Buch auch dreien seiner Kollegen vorgewiesen – sie kommen zum selben Schluß – Sorry! A. Marxer

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,-. – Die 9. Auflage dieses altbewährten Lehrbuches ist seiner bisherigen Linie treu geblieben. Durch die verschiedenen Kürzungen und Erweiterungen hat es nichts von seiner bekannten Anschaulichkeit eingebüßt. Als Ergänzung zu mathematisch rigoroseren Büchern ist es dem mehr in Modellen denkenden Chemiker, dem die analytische Exaktheit des Physikers zu Beginn seiner Beschäftigung mit physikalischer Chemie eher fremd erscheint, sehr zu empfehlen. Der Physiker hingegen wird aus dieser Darstellung seinen Blickwinkel erheblich vergrößern und seine Fähigkeit zum Dialog mit dem Chemiker erhöhen können. Damit trägt das Buch nach wie vor Wesentliches zur Verständigung zwischen Chemikern und Physikern bei. – Von den zahlreichen Neuerungen seien besonders die Abschnitte über die Theorien der Komplexbindungen und der unpolaren Bindungen (Borane), über Strukturanalyse von Makromolekülen sowie über Photochemie ($n\pi^*$ -Zustände) erwähnt. – Einige Wünsche für die nächste Auflage: (1) Die große Bedeutung, die sowohl Massenspektroskopie (Fragmentierungsreaktionen bei der Ionisierung) als auch Kernresonanzspektroskopie (Chemische Verschiebung, Spin-Spin-Kopplung, Doppelresonanz von Protonen) für die Strukturaufklärung organischer Moleküle in neuester Zeit erhalten haben, dürfte deutlicher herausgestellt werden. (2) Neben den besprochenen Methoden zur Bestimmung der Molekülgeometrie fehlen unter anderen die Elektronenbeugung sowie die zunehmend an Bedeutung gewinnende Messung von Zirkulardichroismus und Rotationsdispersion an chiralen Molekülen. (3) Das Kapitel «Chemische Kinetik» enthält wenig über Meßmethodik; es fehlen zum Beispiel die zum Studium schneller Reaktionen unerläßlichen Relaxationsmethoden. (4) Der für die statistische Berechnung thermodynamischer Zustandsgrößen entscheidende Begriff der «Zustandssumme» oder «Verteilungsfunktion» wird nur nebenbei (in der Theorie des Übergangszustandes der Reaktionskinetik) behandelt, gehört aber nach Ansicht des Rezensenten unbedingt ins Kapitel «Grundlagen der atomistischen und energetischen Betrachtungsweise». (5) Eine detailliertere Behandlung der strahlungslosen Übergänge in angeregten Molekülen (sie werden im Abschnitt Photochemie etwas summarisch als «Stöße 2. Ordnung» bezeichnet, obwohl solche Desaktivierungsarten auch in hochverdünnten Gasen beobachtet worden sind) wäre wünschenswert. – Dem Studenten sehr hilfreich und anderen Autoren zur Nachahmung empfohlen sind die neben dem Text gegebenen Stichworte und Hinweise auf weitere zum Thema gehörigen Textstellen. D. Wyrssch

Aspects of Hydrocarbon Radiolysis. Herausgegeben von T. GÄUMANN und J. HOIGNÉ. X + 273 Seiten. Academic Press, London/New York 1968. Gebunden 70 s. – Mit diesem Buch versuchen die Autoren eine Übersicht zu geben über den heutigen Stand der Strahlungschemie aromatischer und aliphatischer Kohlenwasserstoffe. Die Autoren sind wohlbekannte Strahlungskemiker. Sie haben es verstanden, eine Vielzahl von Daten und Fakten zusammenzustellen und kritisch zu beleuchten. Von den fünf Kapiteln sind deren drei Stoffausgerichtet: «Aromatic Hydrocarbons» von J. HOIGNÉ (92 Seiten), «Cyclohexane» von W. A. CRAMER (60 Seiten) und «Liquid Hexane» von T. GÄUMANN (44 Seiten). Die Arbeit über aromatische Kohlenwasserstoffe ist besonders ausführlich und systematisch und spiegelt damit die besondere Stellung der Aromaten unter den Kohlenwasserstoffen wider. Die Kapitel über Cyclohexan und n-Hexan dagegen sind nahe verwandt, ergänzen sich aber, ohne inhaltlich zu überschneiden. In zwei weiteren Kapiteln werden spezielle Charakteristiken behandelt, die alle Kohlenwasserstoffsysteme betreffen: «Radical Yields of Hydrocarbons» von R. A. HOLROYD (33 Seiten) und «Dose-Rate and Linear Energy Transfer Effects in Hydrocarbons» von W. G. BURNS und R. BARKER (28 Seiten). Durch diese Unterteilung – einerseits nach Verbindungstyp und andererseits nach speziellen Eigenheiten der Systeme – ließ es sich nicht verhüten, daß gelegentlich Doppelspurigkeiten entstanden. Jedes Kapitel ist für sich sehr autoritativ und vermittelt dem Leser einen guten Einblick in das strahlungschemische Verhalten der Kohlenwasserstoffe. Schade, daß keinerlei Angaben gemacht wurden, bis zu welchem Zeitpunkt die

Literatur berücksichtigt werden konnte. Das Buch wird in seiner ausführlichen Art vielen Strahlungsschemikern ein praktisches Nachschlagewerk sein und gibt darüber hinaus auch den Nicht-Strahlungsschemikern, die im besonderen mit der Kohlenwasserstoffchemie zu tun haben, manch nützliche Information. Der vernünftige Preis des Buches gestattet es zudem, das Buch auch privat anzuschaffen.

R. E. Bühler

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Analogcomputer in Chemie und Biologie.* Eine Einführung. Von H. RÖPKE und J. RIEMANN. VII + 184 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1969. Gebunden DM 38,-.
- Photoemissive Materials.* Preparation, Properties, and Uses. Von A. H. SOMMER. X + 256 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1969. Gebunden 122 s.
- Chemical Applications of Spectroscopy, Part I.* Herausgegeben von W. WEST. 2nd Completely Revised and Augmented Edition. Technique of Organic Chemistry, Vol. IX. Herausgegeben von A. WEISSBERGER. X + 486 Seiten. Wiley-Interscience, New York/London 1968. Gebunden 160 s.
- Mechanisms of Molecular Migrations, Vol. 1.* Herausgegeben von B. S. THYAGARAJAN. X + 331 Seiten. Interscience-Wiley, New York/London 1969. Gebunden 164 s.
- Die Keramik.* Physikalische und chemische Grundlagen (SALMANG/SCHOLZE). 5., völlig neu bearbeitete Auflage. Herausgegeben von H. SCHOLZE. VIII + 450 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968. Gebunden DM 66,-.
- Arzneimittel.* Entwicklung, Wirkung, Darstellung. Von G. FHRHART und H. RUSCHIG. Band 1: *Pharmakodynamica*. Band 2: *Chemotherapeutica*. Zusammen XX + 3020 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1968. Gebunden beide Bände zusammen DM 248,-.
- Advances in Materials Research, Vol. 3.* Von H. HERMAN. X + 417 Seiten. Interscience-Wiley, New York/London 1969. Gebunden 182 s.
- Preparative Methods of Polymer Chemistry.* Von W. R. SORENSON und T. W. CAMPBELL. 2nd Edition. XII + 504 Seiten. Interscience-Wiley, New York/London 1969. Gebunden 140 s.
- Carbanions, Living Polymers and Electron-Transfer Processes.* Von M. SZWARC. XVI + 695 Seiten. Interscience-Wiley, New York/London 1969. Gebunden 260 s.
- Ionic Crystals, Lattice Defects and Nonstoichiometry.* Von N. N. GREENWOOD. VIII + 194 Seiten. Butterworths, London 1968. Broschiert 32 s.
- Isocyanide Complexes of Metals.* Von L. MALATESTA und F. BONATI. VI + 200 Seiten. Interscience-Wiley, New York/London 1969. Gebunden 63 s.

- Thermometric Titrimetry.* Von L. S. BARK und S. M. BARK. International Series of Monographs in Analytical Chemistry, Vol. 33. X + 126 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1968. Gebunden 45 s.
- Preparative Inorganic Reactions.* Von W. L. JOLLY. Vol. 5. 248 Seiten. Interscience-Wiley, New York/London 1968. Gebunden 136 s.
- Wasserähnliche Lösungsmittel.* Von J. JANDER und CH. LAFRENZ. Chemische Taschenbücher, Band 3. 212 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1968. Broschiert DM 16,-.
- Magnetochemie.* Von W. HABERDITZL. Band 50 der Wissenschaftlichen Taschenbücher. 196 Seiten. Akademie-Verlag, Berlin, Pergamon Press, Oxford, und Vieweg, Braunschweig 1968. Paperback DM 6,80.
- Radiation Chemistry of Aqueous Systems.* Von G. STEIN. VI + 306 Seiten. The Weizmann Science Press of Israel, Jerusalem, und Interscience-Wiley, New York/London 1969. Gebunden 80 s.
- Chimie Générale Appliquée.* Par H. WAHL. 374 pages. Masson, Paris 1968. Cartonné toile demi-souple 58 F.
- Chimie Organique.* Par H. NORMANT et J. F. NORMANT. 2^e édition revue et augmentée. 482 pages. Masson, Paris 1968. Cartonné toile demi-souple 58 F.
- Chemisches Fachrechnen.* Von H. SEIDLER. Berufskundliche Reihe zur Fachzeitschrift «Chemie für Labor und Betrieb», Band 9. 178 Seiten. Umschau-Verlag, Frankfurt am Main 1968. Kartiert DM 15,80.
- The Starch Industry.* Von J. W. KNIGHT. XIV + 189 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1969. Broschiert 25 s.
- Sources of Tritium and its Behavior upon Release to the environment.* Von D. G. JACOBS. 90 Seiten. U.S. Atomic Energy Commission, Division of Technical Information, Oak Ridge 1968. Geheftet \$ 3.00. Erhältlich durch Clearinghouse for Federal Scientific and Technical Information, Springfield, Virginia 22151 (USA).
- The Education of Physicists for Work in Industry.* Proceedings of an International Seminar held at Eindhoven (The Netherlands), December 1968. Herausgegeben von G. DIEMER und J. H. EMCK. 55 Seiten. Centrex Publishing Company, Eindhoven 1969. Broschiert.
- Poudres et Explosifs.* Par P. TAVERNIER. Que sais-je? N° 259. 126 Seiten. Presses Universitaires de France, 1969. Broché.
- Richtlinien zur Verhütung von Infektionen des Menschen durch Affen.* Herausgegeben von der Berufsgenossenschaft der Chemischen Industrie. 18 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1969. Geheftet DM 2,40, ab 10 Stück Staffelpreise.
- Schnellmethoden und Automatisierung in der Analyse – Chromatographische Methoden.* Band 62 der Dechema-Monographien. 25 Vorträge, die aus Anlaß des Europäischen Treffens für Chemische Technik und der Achema-Tagung 1967 gehalten wurden. 320 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1968. Preis für Dechema-Mitglieder DM 45,-, für Nichtmitglieder DM 56,25.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Technische Endoskope-Hohlkörperprüfgeräte in starrer und flexibler Art

In der Materialprüfung werden zur optisch einwandfreien Kontrolle von Hohlräumen, die dem bloßen Auge nicht oder nur schwer zugänglich sind, technische Endoskope in ihrer bekannten, starren Form eingesetzt. Das Objektiv entwirft dabei ein naturgetreues Zwischenbild, welches von Sammellinsen und Prismen in die Brennebene der Okularlinse projiziert wird und dort dem Auge des Betrachters eine unverfälschte Beurteilung des geprüften Objektes erlaubt. Als endoskopisches Eigenlicht dienen dabei Fadenlampen oder hochwirksame Quarz-Jod-Verdampferlampen (Halogenlicht).

Eine Entwicklung der neueren Zeit stellen die allseitig flexiblen Glasfaser-Endoskope dar. Bei diesen flexiblen Endoskopen wird das Bild ebenfalls von einer Objektivlinse aufgenommen, dann aber – statt über Sammellinsen und Prismen – über ein paralleles Bündel hochvergrößerter Glasfasern seitengerecht über die Okularlinse dem Auge des Betrachters vorgehalten. Die heutige Technik erlaubt dabei die Verwendung feinsten Fasern von 3 bis 5 Tausendstelmmillimeter Einzeldurchmesser, die, in hochpräziser Arbeit zu einem laufend binokular kontrollierten Parallelbündel zusammengefaßt, ein praktisch rasterfreies Bild projizieren. Das Auflösungsvermögen ist dabei durch den extrem kleinen Querschnitt der einzelnen Fasern sowie durch deren vollkommene Biegeelastizität gegeben.

Bei diesen Glasfaser-Endoskopen wird das Licht der endoskop-eigenen Beleuchtung entweder durch eine Fadenlampe mit Netztrafoanschluß oder durch ein eigenes, im Bildbündel eingebautes, dieses jedoch nicht störendes Lichtfaserbündel übertragen. Im letzteren Fall dient als Lichtquelle eine Hochleistungslampe, wobei der Netztrafo als Projektor ausgebaut ist.

Erfolgt der Lichttransport ebenfalls durch ein Faserbündel (also nicht durch eine Fadenlampe), tritt am Objektiv ein helles, stark konzentriertes Kaltlicht aus. Dies im Gegensatz zur Fadenlampe, die sich naturgemäß erwärmt. Das vorerwähnte Kaltlicht erlaubt somit auch den Einsatz des flexiblen Endoskops in explosionsgefährdeten Räumen oder an sonstigen Objekten, die keine Erwärmung vertragen.

Unparallel gefaßte Glasfaserbündel werden auch zum Transport von nur Licht an sonst unzugängliche Stellen verwendet. Auch hier haben wir am Bündelaustritt den konzentrierten, kalten Lichtkegel.

Lichtleitbündel und Glasfaser-Endoskope sind in Kunststoff- oder flexiblen Metallgliederschläuchen gefaßt und darin gegen äußere Einwirkungen geschützt. Die Fassung mit Kunststoffschläuchen (Schrumpfschläuche) ergibt wasserdichte Faserbündel.

Beide Endoskopaufbauten – starre und flexible – sind mit Fokussiereinrichtung zum Einstellen der Sehschärfe für das korrigierte und unkorrigierte Auge ausgerüstet. – Vertrieb und Reparaturdienst: Technokontroll Emil Eschbach AG, Überlandstraße 360, 8051 Zürich.

Chemical Engineering Education and its Implications for Switzerland*

By Prof. Dr. J. R. BOURNE

Technisch-Chemisches Laboratorium ETH, Zurich

Introduction

Chemical Engineering has evolved and grown rapidly since its birth in the era 1880-1900. Today it represents a large and distinct profession in many countries, e.g. U.S.A., Great Britain, Norway, the Netherlands, Japan, Australia, Canada etc. The old formula:

Chemical Engineering =

Chemistry + Mechanical Engineering

is not correct, either in education (mostly in Universities and Technical Universities) or in industrial practice.

This paper attempts to describe the content and structure of Chemical Engineering, the outlook and attitude of the Chemical Engineer and the implications of the existence of Chemical Engineering to Swiss education and industry.

One Definition of Chemical Engineering

The American Institution of Chemical Engineers and also the Institution of Chemical Engineers, which was founded in London in 1923, support the profession and represent it to the outside world. Special mention should be made of the organisation of symposia, the application of minimum standards of knowledge and practical experience before admitting members and many topics involving education, e.g. statistics and the promotion of Chemical Engineering as a profession. A recent attempt to define Chemical Engineering, coming from the English Institution, is as follows¹:

"Chemical Engineering is that field of activity where knowledge of the Chemical, Physical and Social Sciences is applied to situations where materials are made to undergo a required change in composition, energy content or physical condition.

Chemical Engineering is concerned with the conception, development, design and improvement of processes; the economic development, design, construction, operation and management of plant for these processes and with the utilisation of the products; and with instruction and research in these fields.

These ends are obtained in practice by the application, within a given social, economic and technological environment, of recognised procedures and methods of calculation based upon a knowledge of energy, mass and momentum transfer and physical and chemical change".

Chemical Engineering Undergraduate Education

Table 1 gives the structure of an «average» undergraduate course in England. The B.Sc. degree is awarded at the end of the fourth year and many students enter industry at this point. The numbers of B.S. and B.Sc. degrees awarded in the U.S.A. and Great Britain are now approximately 2800 and 950 each year and the number of Chemical Engineers in Great Britain grows at ca. 7% each year.

Table 1. *Approximate Content of English Chemical Engineering Courses*

Year 1 (School)

Inorganic, Organic and Elementary Physical Chemistry.
Mathematics and Applied Mathematics.
General Physics.

Year 2

Inorganic and Organic Chemistry.
Physical Chemistry (Thermodynamics).
Mathematics.
Electricity and Electronics.
Hydrodynamics.
Chemical Engineering (Mass and Energy Balances etc.).
General Engineering (e.g. Mechanics).

Year 3

Physical Chemistry (Thermodynamics, Kinetics, Surface Phenomena).
Mathematics and Statistics (with Computing).
Unit Operations.
Transport Phenomena (Hydrodynamics, Heat Transport and Diffusion).
Materials Science and Technology.

Year 4

Chemical Reaction Engineering.
Transport Phenomena.
Economics and Planning.
Process Dynamics and Control.
Unit Operations.
Research or Design or Industrial Project.
Free choice of special topics.

* Vortrag in der Chemischen Gesellschaft Zürich, 18. Dezember 1968.

¹ E. S. SELLERS, *Profile for the Future*, European Federation of Chemical Engineering, Conference on Chemical Engineering Education, Cambridge (G.B.), July 1968.

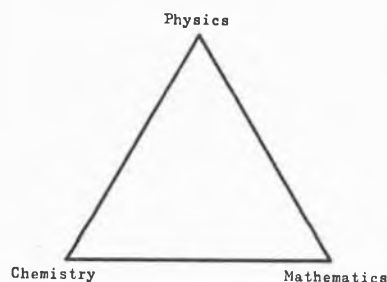


Fig. 1. Triangular Diagram of basic subjects from which new subjects may be synthesised

It is clear that Chemical Engineering education is based upon the three important subjects Chemistry, Mathematics and Physics. In terms of a triangular diagram (Fig. 1), the main divisions of Engineering (Mechanical, Civil and Electrical) are built up along the Physics-Mathematics side of the triangle; Chemistry (and especially Synthetic Chemistry) is built up mainly near the corner Chemistry, whilst Chemical Engineering is represented by mixtures inside the triangle. However different compositions are synthesised in different countries and different Universities, so that, like Chemistry, Chemical Engineering education possesses natural variations. These are considered later.

It is impossible in a short space to describe each subject; details may be found elsewhere^{2,3}. Three areas, which are more specific to Chemical Engineering, will however be briefly outlined.

Separation Processes

The ratio of the capital cost of plant for separation, isolation and purification to the plant need for chemical reactions is ca. 3 to 1 in the large scale production of organic chemicals from petroleum. The separation processes are numerous and apparently diverse, including, for example, various forms of distillation (rectification, azeotropic and extractive distillation), gas absorption, liquid-liquid extraction, adsorption, ion exchange, solid-liquid extraction, crystallisation, drying, dialysis and osmosis. These separation processes are clearly all familiar to the Chemist. The Chemical Engineer however is usually scrutinising the process in more detail and especially more quantitatively. The yield, efficiency, output and economics are vital factors which he must consider. The Chemical Engineer will also know that the conditions of temperature, pressure, concentration, pH etc. used by the Research Chemist are not necessarily the best conditions for the full scale process. He must therefore critically examine⁴ all aspects of a process. For

example, batch distillation at atmospheric pressure has been used to purify certain intermediates in a process. The Chemical Engineer who is developing this process, must first consider the complete process and ask whether it is necessary and economical to purify (by any method) at this stage. If purification is needed, the question is why use batch distillation at atmospheric pressure. A continuous operation at perhaps another pressure should be considered together with modifications like azeotropic and extractive distillation. Finally the Chemical Engineer must decide whether he has the necessary data to specify the separation process which will be used in the large scale manufacturing plant. If not, new experiments must be designed and conducted. Many standard distillation calculations have been programmed for the digital computer. It is probably true to say that the commonest rate determining step in the rational and economical specification of a distillation column is the determination of phase equilibria and not in the methods of calculating its diameter, height etc.

The scientific knowledge needed to understand separation processes is:

- a) thermodynamics, especially of non-ideal mixtures;
- b) heat transmission;
- c) fluid mechanics;
- d) diffusion.

Thermodynamics and phase equilibria guide the selection of the type of process and determine the size (number of theoretical plates) of column needed for distillation under ideal conditions. Heat transmission and diffusion rates, together with a knowledge of bubble sizes (fluid mechanics) help to translate the ideal column into a practical one. Fluid mechanics also controls the diameter of the column, which must be large enough to allow the countercurrent flow of liquid and vapour. Economic considerations must naturally be added to this scientific knowledge. Some examples of the complexity which exists in closely integrated separation processes include:

- a) the low temperature distillations needed to purify methane, acetylene, ethylene, propylene etc. after the cracking of oil;
- b) the extractive distillation stages used to purify butadiene and also to purify the butenes after the cracking of butanes.

Chemical Reaction Engineering

Our understanding of the macrokinetics and mechanisms of chemical reactions when these are conducted under industrial conditions (scale, impurities etc). has greatly advanced during the last ten years, the initiative for this expansion coming firstly from Europe. In particular the relationships between the chemical kinetics and the physical kinetics (transfer rates of momentum, energy

² The Institution of Chemical Engineers (London), *Scheme for a Degree Course in Chemical Engineering* (1965).

³ The Careers Research and Advisory Centre, Cambridge (G.B.), *Chem. Eng.* 1967.

⁴ D.M. ELLIOTT and J.M. OWEN, Critical Examination in Process Design, *The Chemical Engineer*, CE 377 (November 1968).

and mass) have formed the basis for much of this development.

Typical situations where chemical and physical factors interact in industrial chemical reactors include temperature control and rates of heat removal (or supply). A very simple example concerns the time needed to raise the temperature of a batch reactor to the normal working temperature. This can often be conducted in a few minutes in laboratory scale apparatus, whilst perhaps one hour is necessary in an industrial reactor. The extension of the time is caused by a lower heat transfer rate and especially by a lower heat transfer area per unit volume of liquid as the size increases. Not only is time wasted, but also the progress of the reaction is more difficult to follow quantitatively, because of the large effect of the varying temperature on the rate constant. A recent simple application of non-isothermal chemical kinetics to the sterilisation of antibiotic fermentation vessels illustrates the additional complexity of technical calculations⁵.

Large axial and radial temperature gradients in tubular reactors which contain catalyst particles are well known. Even in a relatively small diameter tube, say 5 cm, the difference in temperature between the axis and the tube wall can be 50 to 250°C, especially for highly exothermic reactions, e.g. oxidations. These large differences are caused by the low effective thermal conductivity of catalyst and gas. They result in damage to the catalyst and loss of yield for reactions of the type $A \rightarrow B \rightarrow C$ or $A + E \rightarrow B$ simultaneously with $A + E \rightarrow D$, where B is the desired product. (A more complete introduction to the general principles of optimising the yield is given by DENBIGH⁶). Excessive temperatures and losses of yield may be avoided by using a more expensive form of reactor containing many smaller tubes, by decreasing the degree of conversion and then recycling unreacted material, so that it flows again through the reactor—this can sometimes also be expensive—or by contacting gas and solid in another form of reactor, e.g. a fluidised bed, where heat transfer is faster.

Variations of temperature in the axial direction may sometimes be partially limited with a non-adiabatic reactor. For a reversible reaction which is exothermic in the desired direction, e.g. synthesis of ammonia from H_2 and N_2 , it was seen 30 years ago that there existed an optimum variation of temperature along a reactor, rather than an optimum single temperature. For this type of reaction mechanism, a high temperature is first used to give maximum reaction rate when the conversion is small. As the conversion rises, the temperature must fall to depress the rate of the backward reaction, relative to the forward reaction (Fig.2). This essentially

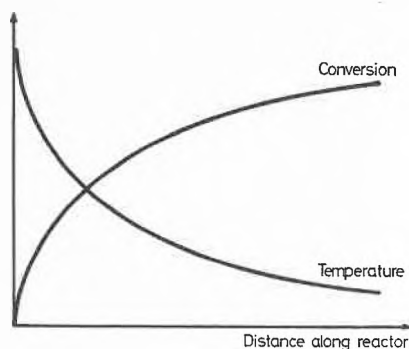


Fig.2. Temperature and concentration profiles in a tubular reactor for optimisation of a reversible, exothermic reaction

simple idea has since been extended to other more complex reactions.

The mixing of fluids in a reactor is a second large area where the physical processes of stirring (momentum transport) and diffusion influence the rate and course of chemical reactions. As an example consider a batch polycondensation reaction used to produce a polyester or a polyamide. The agitator operates initially in a low viscosity environment, where the reaction rate is chemically controlled and influenced by the catalyst concentration. In the later stages however the viscosity of the molten polymer rises to some thousands of poises; the rate is predominantly diffusion controlled, and the condensation product (water or an alcohol) must be irreversibly removed. The design and testing of an agitator, which is efficient over the wide range of viscosities existing in a batch process, is a difficult, but not insoluble problem. Other examples of the importance of mixing occur in the very broad field of heterogeneous reactions, e.g. nitration, sulphonation, oxidation (including aerobic fermentation) and chlorination. In all cases gas bubbles or liquid droplets must be formed to increase the rate of diffusion into the liquid and therefore increase the reaction rate. Not all these reactions are diffusion controlled under industrial conditions, but in most cases the geometry of the agitator controls the flow pattern and the turbulence, which in turn control bubble sizes and rates of gas absorption and reaction. As a final example of mixing effects, Figure 3 shows a) early mixing of two liquids, followed by a tubular reactor, and b) first a tubular reactor, followed by a stirred reactor, together with the concentration profiles for steady state reaction. For a single step, first order reaction, the total conversion is the same for both reactor systems. For a simple reaction having an order > 1 , system b) has a higher conversion than a), although the dynamic response (concentration versus time) for a non-reactive substance is the same for both. Considering now a more complex reaction mechanism $2A \rightarrow A_2$ and $A + C \rightarrow B$, where B is the desired product, the second reaction can be promoted relative to the first by system a). Although Figure 3 shows two reactors, one of which

⁵ J.W. RICHARDS, Rapid Calculations for Heat Sterilisation, *Brit. Chem. Eng.* 10 (1965) 166.

⁶ K.G. DENBIGH, *Chemical Reactor Theory: An Introduction*, Cambridge University Press (1965).

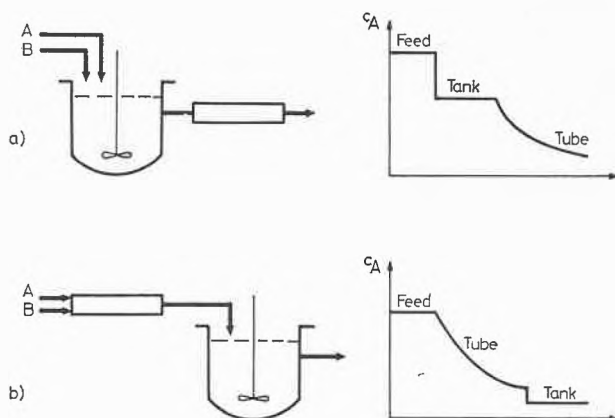


Fig. 3. Influence of order of mixing on concentration profiles

is well mixed and one of which is a tube, it is possible to find these two types of flow pattern inside one stirred tank. This happens when the stirring rate is so low or the viscosity is so high that good mixing cannot be obtained. Not only are the yield and selectivity of reactions influenced by the order of mixing, but it is also possible to vary the distribution of molecular weight for a homopolymerisation, of composition for a copolymerisation and of particle size for a crystallisation.

Two final topics should be briefly mentioned: dynamic conditions and optimisation. All processes, including "steady state" processes, are subjected to disturbances and it is usually important that the process returns to a stable condition. Thus the study of the nature of the disturbances and the characteristics of the process when it is disturbed form an important meeting point for the Chemical Engineer and the specialist in Process Control. Figure 4 refers to a given output of product, so that as the number of reactors, each of given size, increases the yield rises and the raw materials cost falls. This is however ultimately balanced by the rising cost of the reactors. Real cases are normally much more complex involving many independent variables and also some constraints, e.g. safe working temperatures. However

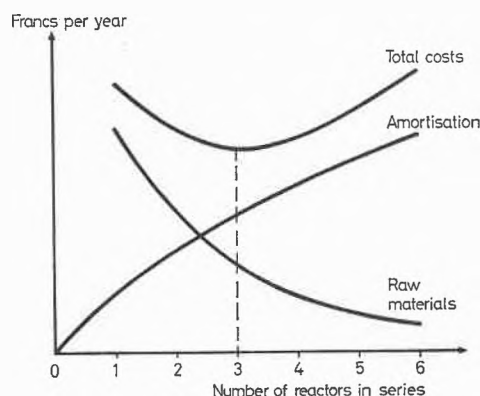


Fig. 4. One parameter optimisation for a cascade of stirred tank reactors (optimum = 3 reactors)

considerable progress has been made in solving complex optimisations, using a digital computer.

These few examples show that the Chemical Reaction Engineer must integrate a knowledge of Chemistry, especially Thermodynamics, Kinetics and Reaction Mechanisms, and of Economics with his own special knowledge of the characteristics of reactors. He starts from a generalised point of view, which is more a methodology than a number of facts, and then applies this to the specific reactions which must be scaled up and exploited commercially.

Process Development and Planning

Enough has now been written to show that the Chemical Engineer has close scientific interests with the Chemist, but that his approach to problems is sufficiently different from the outlook of the Chemist for the Chemical Engineer to have an independent existence. He is not in principle a Chemist, whereas the Industrial or Applied Chemist—and the definition of these terms is seriously lacking in precision—is in principle a Chemist.

Process Development is a complex activity needing the skills of many people, e.g. Mechanical Engineers, Economists specialising in Market Research, Control Engineers, Physicists and Mathematicians. However the translation of a chemical discovery into an economic chemical process is predominantly the responsibility of the Chemist and the Chemical Engineer. At least 25% of the Chemical Engineers in British industry work on Process Development³. Although it is sometimes said that the contribution of the Chemical Engineer is very small in the early stages of the life of a new process and that his activity reaches a maximum later, it is vital that the Chemical Engineer should be present in the early stages. He must understand and cooperate in the work of the Chemist so that the critical points which will occur in later development are foreseen. Valuable development time can be saved if the Chemical Engineer is preparing proposals for the final process and is also defining the work of the Chemist before the Chemist has completed his study of the purely chemical aspects. The Chemical Engineer must anticipate scale-up problems, but perhaps his largest contribution is that he will see the process as a whole, starting from raw materials and ending with a saleable product. Only by taking this broad view can he identify the fastest route to the final process and evaluate the costs (in money, men and materials) of alternative courses of action.

Two techniques which aid the organisation of complex projects—critical analysis and simulation—will be briefly described. Critical analysis follows a systematic series of questions and answers, in which all possibilities are first postulated and then criticised^{4,7}. A few of the

⁷ F.R. BRADBURY, L.M. ROSE and C.W. SUCKLING, Trends in Process Development, *Chemistry in Britain* 1968 (November).

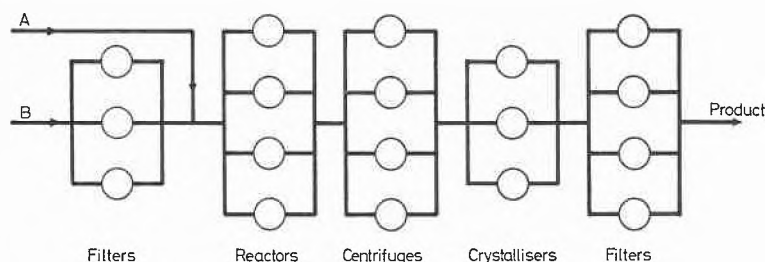


Fig. 5. A typical multistage batch chemical plant

Table 2. *Planning*

1. What is best method to operate the existing plant?
Yield? Output? Efficient use of labour and services?
2. What is the best modification to the existing plant?
More units? More maintenance? Less variability?
3. Can better design and construction programmes be used for future plants?
How is construction programme influenced by market forecasts?
4. Can better plant be used in the future?
New reactor system? New separation plant?
5. When should production be expanded? And by how much?
And where? Market forecasts? Variation of capital and operating costs with size of plant? Type of economic criterion, e.g. present worth?
6. Will different chemical routes become more attractive in the future?
Change the sequence of stages?

questions arising when one considers the expanding market for an existing product are shown in Table 2. Simulation refers to the calculation of the performance of a component of a plant or indeed of the whole plant, as opposed to the direct measurement of this performance. An example is the calculation of the output of a multistage batch chemical plant. Naturally it is not necessary to calculate this output under normal operating conditions—then it can be measured—but if it is proposed to change some of these conditions, a simulation calculation can be much cheaper than direct experimentation with a large plant. This simulation is not simple for a multistage batch plant because of the general complexity of the various flow paths through the network and of the variability of processing times in each stage, e.g. a reaction time may be distributed with a standard deviation of 15 minutes about its mean value of 3 hours. The existence of these statistical variations in a complex network (Figure 5) make it essential to simulate the plant on a digital computer and then to compute the average output over many hundreds of reactions by a Monte Carlo method. This shows which stage in the whole plant is rate determining and so limiting the output, and also to what extent the variability of processing times causes a loss of output. This information could not be obtained without the aid of a computer and today several computer programmes are in existence for this type of calculation.

The Chemical Industry and Chemical Engineering Education

In addition to their strong support and interest in research in Chemical Engineering (financial grants to students and for the purchase of special instruments and equipment; loan of equipment etc.) the Chemical and Process Industries also in general cooperate in the undergraduate educational programme. Industrial experience for students (and also sometimes for their teachers) can be of various types. Its duration ranges from 6 to 8 weeks in the summer vacation, to a 6 month or a 12 month period in various departments (Development, Production etc.) of a large company. The M.I.T. School of Chemical Engineering Practice includes ca. 4 months in industry. It should be emphasised that in all cases the work done by the student is not part of the normal routine work of industry, but that it is project work which is carefully planned between the University and industry so that it is of real educational value. It has technical, economic and general organisational aspects and may be performed in a small group of 2 to 5 students.

The Chemical Industry also expresses its views on Chemical Engineering Education to the Universities and in the U.S.A. and in Great Britain these views often flow through meetings of the professional Institutions. Table 3⁸ shows the eight subjects which a Chemical Engineer in industry used most frequently in 1960:

Table 3. *Most frequently used Subjects in Industry (G.B.) (1960)*

Unit Operations (especially Separation Processes)
Chemistry (especially Physical Chemistry)
Hydrodynamics
Heat Transfer
Instrumentation and Process Control
Economics
Report writing
Materials Technology
(Not in order of importance)

The distribution five years later was the same⁹. Table 4 looks ahead and suggests the core subjects which should be taught today in order to prepare a student for his professional work in industry.

⁸ R.E. JOHNSTONE, A Survey of Chemical Engineering and Practice, *Trans. Inst. Chem. Eng.* 39 (1961) 263.

⁹ R.E. JOHNSTONE, A Second Survey of Chemical Engineering Education and Practice, *The Chemical Engineer*, CE 7 (January 1966).

Table 4. *Suggested Core Subjects*

1. Physical properties of materials, particularly related to the environment of use.
2. Descriptive inorganic and organic chemistry.
3. Heat, mass and momentum transfer.
4. Classical and chemical thermodynamics.
5. Rate processes applied in the broadest sense.
6. Modern ideas of economic evaluation, relating resources and value in design, operation, investment etc.
7. Mathematical and computer techniques.
8. Process control and optimisation.
9. Overall integration in any problem through the systems approach, including study of system concepts and human behaviour.

Research and Graduate Courses in Chemical Engineering

Tables 5, 6, 7 and 8 give a rapid superficial picture of the topics included in Master Degree programmes and for research in two Universities in the U.S.A., one in Canada and one in England.

Table 5. *Graduate Program:*
Chemical Engineering, Berkeley, California (Faculty = 18 Professors)

M.S. Degree:

Separation Processes for Multicomponent Mixtures
Phase Equilibria
Diffusional Operations
Applied Kinetics
Chemical Reactor Design
Applied Mathematics
Chemical Process Dynamics
Electrochemical Engineering
Transport Phenomena
Computational Methods
Nuclear Chemical Engineering
Cryogenic Engineering
Petroleum Processing
Research Project

Research Program:

Same subjects as above.

At Berkeley and Imperial College, London, Chemical Engineering is closely associated with Chemistry and with Chemical Technology respectively. At M.I.T. and Waterloo, Chemical Engineering is independent, but it is clear in all four cases that Chemical Engineering teaching and research contain a real contribution of Chemistry, rather than of Mechanical Engineering. It is also clear however that these post-graduate activities are not only in Applied Chemistry, but they cover a wider spectrum of topics. The unifying theme is that all are relevant to the development and design of process which change the state and/or composition of materials, and with the plant in which these changes occur. Specialisation is clearly shown at the post-graduate stage, whereas specialisation and the teaching of specific technologies are largely excluded from the undergraduate study. The

Table 6. *Graduate Courses:*

Chemical Engineering, M.I.T., Cambridge (Faculty = 27 Professors)

M.S. in Chemical Engineering	}	Entry Requirements = Physical and Organic Chemistry
M.S. in Chemical Engineering Practice		
M.S. in Materials Engineering		
1. <i>Engineering Operations</i>		
Thermodynamics		
Distillation		
Absorption and Extraction		
Heat Transmission and Combustion		
Hydrodynamics		
Applied Mathematics		
2. <i>Applied Chemistry</i>		
Industrial Chemistry		
Ion Exchange		
Catalysis		
Advanced Thermodynamics		
Applied Kinetics		
Chemical Engineering in Medicine		
3. <i>Materials Science and Engineering</i>		
Physics and Chemistry of Surfaces and Colloid Science		
Structure and Properties of Polymers		
Molecular Interactions in Polymeric Microstructures		
Physical Chemistry of Polymers		
Synthetic Chemistry of Polymers		
4. <i>Fuel Engineering</i>		
By selection of subjects in 1. and 2. and by special seminars.		

Table 7. *Research Interests:*

Chemical Engineering, Waterloo, Canada (Faculty = 25 Professors)

Chemistry:

Reaction Mechanisms, Kinetics, Thermodynamics, Catalysis, Reactor Design.
Photochemical and Electrochemical Oxidations.
Chemical Treatment of Effluents.
The Engineering of Biochemical Processes.
Ion Exchange.
Crystallisation.
Polymer Properties, Thermodynamics of Solutions, Physical Properties, Polymerisation, Graft Copolymers, Radiation and Emulsion Polymerisation.

Applied Mathematics:

Process Dynamics and Control.
System Analysis.
Optimal Design and Control of Reactors.
Stochastic Processes.

Process Metallurgy:

Molten Salt Electrometallurgy.
Metals Reduction Processes.
Hydrometallurgy.
Heat Transfer and High Temperature Processes.

Transport Phenomena:

Transport Properties.
Diffusion (with applications to Drying and Mixing).
Hydrodynamics (with applications to Mixing).
Flow through Porous Media.
Properties of Membranes.
Dynamics of Fluids and Particles (with applications to Fluidisation).
Two Phase Flow.
Diffusion in Reacting Mixtures.

Table 8. Graduate Program:
Chemical Engineering and Chemical Technology, Imperial
College, London (Faculty = 37 Professors and Lecturers)

M. S. Degrees:

1. Advanced Chemical Engineering:
Mass Transfer Operations.
Reactor Optimisation and Theory of Chemical Processes.
Fluid and Particle Mechanics and Heat Transfer.
2. Chemical Physics and its Applications to Technology:
Chemical Physics.
Fuel Technology and Combustion.
Silicate and Ceramic Technology.
3. Industrial Safety.
4. Nuclear Chemical Technology.

Research Groups:

Transport Phenomena, Transport Properties.
Separation Processes.
Optimisation.
Combustion and Fuel Technology.
Properties of Solids.
Interfacial Phenomena.
Nuclear Technology,
etc.

professors teaching in these large Chemical Engineering departments come from Chemical Engineering, Chemistry, Physics, Mechanical Engineering and other subjects. In the period 1950–1960, 9% of all B.S. degrees in Engineering were in Chemical Engineering, but 25% of all Ph.D. degrees were in Chemical Engineering. The orientation towards research in Chemical Engineering is even stronger today.

Diversification in Chemical Engineering

It has been convenient up to this point to write of Chemical Engineering as a single subject, but this is no more true than it is for, say, Chemistry and Physics. In practice these names are convenient to describe a general area, but significant overlap and interaction can be found between subjects when a deeper analysis is made. In the particular field of Chemical Engineering, no significant specialisation in the B.S. and B.Sc. courses is found in the U.S.A. and Great Britain. Unlike the older courses in Chemical Technology, Chemical Engineering (which has superseded them) is not directed towards specific types of manufacture. Thus, for example, the University of A does not bias its undergraduate course significantly towards the Petroleum Industry, whilst B considers only the Dyestuffs Industry. Rather the generalised methodological approach is applied to examples drawn from many industries. Specialisation is evident however in post graduate work, as explained before.

Some diversification can however be found in undergraduate courses and it is derived from two sources:

- a) the balance between Chemistry and Engineering;
- b) the balance between analytical, theoretical studies and more practically orientated studies.

The Chemistry-Engineering equilibrium exists partly for historical reasons and partly, because of the different functions of Chemical Engineers in industry. The historical reasons are stronger in Europe and more particularly in the German speaking countries. The gap which existed in Physical and Engineering knowledge between the Technical Chemist and the Mechanical Engineer perhaps lead the Engineer to move slightly towards the direction of Chemistry. It certainly allowed him to move into the area of physical changes and the Unit Operations, e.g. separation processes. However the knowledge of the chemical properties of substances and especially of chemical reactions, coupled with some practical, laboratory experience which the average Chemical Engineer has is greater than that of the average *Verfahrenstechniker*. Table 9 shows a figure of 15% for Chemistry recommended by the *Verfahrenstechnische Gesellschaft (VDI)*, but it appears in several German Universities and *Technischen Hochschulen* that in practice less Chemistry is included¹⁰ and ca. 10% is a normal maximum.

Table 9. Distribution of Lecture Time (%) between various groups of subjects

	U. S. A. (average)	VTG im VDI	I. Chem. E. (Construc- tion)	I. Chem. E. (Process)
Mathematics and Physics	21	20	20	19
Chemistry	21	15	15	25
General Engineering	10	20	25	10
Chemical Engineering	28	30	34	40
Diverse subjects	20	15	6	6
	100	100	100	100

This is small compared to the American and English figures which fall in the range 15 to 25%, but of course the *Verfahrenstechniker* is stronger in Mechanics, Electrical Engineering, and the Design and Construction of Machinery etc. (*Apparatebau*). In the U.S.A. and Great Britain these design and constructional aspects of chemical plant are often executed by Mechanical Engineers after discussions with Chemical Engineers and probably also Chemists. This frees the Chemical Engineers to concentrate more in the direction of the development, design, operation, control and optimisation of complete chemical processes in collaboration with the Chemist. Nevertheless four years ago the Institution of Chemical Engineers² published proposals for two forms of Chemical Engineer and it is this which is summarised in Table 9. These proposals have not yet been widely adopted and the «average» English Chemical Engineer receives today an undergraduate education which is approximately the mean of the two columns of figures. The figures in Table 9 for the U.S.A. come from an interesting paper which also traces the evolution of Chemical Engineering education over the past sixty

¹⁰ H. BLENKE and K. DIALER, *Chemical Engineering Education in the Federal Republic of Germany* (see the Conference of Ref.¹).

years¹¹. Two final points should be mentioned about the Chemistry-Engineering equilibrium in undergraduate education. The first is that, although in England, the distribution of the ca. 5000 Chemical Engineers between industries is known, the functional distribution is harder to define. It is probable that for every 1 Chemical Engineer in the constructional function, there are 2 to 3 in the process function. Finally the Chemical Engineer will find his professional life in industry and therefore any Chemical Engineering course should reflect the industrial and social environment in which the student studies. To take a rather extreme example, research in Chemical Engineering in an underdeveloped country may well be directed at the exploitation of natural resources, e.g. timber, oils and fats and food preservation.

The balance between theoretical and practical studies influences not only the education programmes for Chemical Engineers, but also those for many other scientists and engineers. There has been a tendency, e.g. in the U.S.A., for overemphasis of theoretical studies (e.g. mathematical modelling) and a corresponding counterattack¹¹. The paper *Science Ain't Everything*¹² is a stimulating discussion of a problem which perhaps never can be solved so that everyone is satisfied. Some suggestions for reaching a compromise are:

1. Limitation of lectures to a maximum of 10 to 14 hours per week.
2. Encouragement of the problem solving attitude through examples classes.
3. Preservation of laboratory experiments and projects, together with opportunities for discussion of the results, features of the apparatus and methodology.
4. Opportunities for periods of work in industry (as described earlier).
5. Adoption of the following teaching methods at least in the higher semesters:
 - a) short description of the real situation;
 - b) careful abstraction of the aspects of the real situation which will be treated theoretically (assumptions to be noted);
 - c) formal analytical treatment;
 - d) interpretation of treatment and application to real situation (it is not sufficient to give only stage c) or even stages c) and d);
6. Opportunities for critical discussion of scientific topics between students and their teachers and including, on occasion, visitors from industry.

Chemical Engineering Education in Switzerland

Chemical Engineering Education does not exist in Switzerland in the sense it that is described for the U.S.A., Great Britain etc. in this paper. In the ETH, Zürich, courses for the Dipl.Ingenieur-Chemiker and the

Dipl.Maschinen-Ingenieur include certain aspects of Chemical Engineering and of Verfahrenstechnik. The content of the Chemistry Diploma course in EPUL, Lausanne, is even smaller.

It is the writer's opinion that Swiss needs could be satisfied by the Chemist-Chemical Engineer-Mechanical Engineer structure. Just as the higher semesters of study for the Chemist and Mechanical Engineer allow some free choice to the student, so also the student of Chemical Engineering should have possibilities to study with more emphasis towards chemical processes or towards the construction of equipment or indeed in one or two other directions. The composition of the mixture provided for the student of chemical processes is still under intensive discussion, but it is sufficiently well defined to give its provisional form in Table 10:

Table 10. Programm für Chemie-Ingenieur-Wesen an der ETH*

Mathematik, Statistik, Optimierung, Computing	18%	} 25%	(18%)
Grundlagen in Physik	7%		
Anorganische, organische, industrielle Chemie	15%	} 27%	(30%)
Physikalische Chemie	12%		
Konstruktion und Werkstoffe	5%	} 9%	(5%)
Messung, Regelung, Kontrolle	4%		
Einheitsoperationen, Transport- phänomene, Planning and Systems, Reaktionstechnik	25%	} 38%	(47%)
Diplomarbeit	13%		
Diverse		1%	(-)
		100%	(100%)

* Zahlen in () für totale Zeit, z.B. Vorlesungen, Übungen, Repetitoria und Praktikum.

Briefly summarising some of the remarks made earlier about the functions of the Chemist and the Chemical Engineer: The Chemist accumulates knowledge in the laboratory, which is his «home», using predominantly experimental methods. He is often concerned with new syntheses—"the art of discovery"—physical and chemical properties of substances and molecular structure. The Chemical Engineer is more at home in the Process Development and Pilot Plant Laboratory and in the full scale Production Plant. He accumulates knowledge about the characteristics of reactors and chemical plants in general and he applies his methods to complete chemical process, especially to the efficient use of materials, energy, time and people and to the generally quantitative and economic aspects. In industry many activities are complex and need the combined efforts of several specialists. I believe that the combination of the predominantly analytical thinking and systems approach of the Chemical Engineer with the predominantly creative thinking of the Chemist is powerful and effective in the chemical industry.

¹¹ O.A. HOUGEN, Chemical Engineering Education in the U.S.A., *The Chemical Engineer*, CE 222 (September 1965).

¹² W.R. MARSHALL, Science Ain't Everything, *Chem. Eng. Progr.* 60 (1964) 17.

Beziehung zwischen Struktur und optischen Eigenschaften der Zuckerosazone während der Isomerisierung in Lösung

Festvortrag aus Anlaß der Emeritierung von Herrn Professor F. Micheel *

Von L. MESTER

Centre National de la Recherche Scientifique, Paris (Frankreich)
Institut de Chimie des Substances Naturelles, Gif-sur-Yvette

Summary

The study by N. M. R. spectroscopy and by circular dichroism of the relation between structure and optical behaviour of sugar phenylosazones during mutarotation led to an empirical rule, which permits the establishment of the configuration of sugar osazones.

Einleitung**

Die Mutarotation der Zuckerosazone wurde zuerst von LEVENE und JACOBS¹ im Jahre 1909 beobachtet, doch gaben die Autoren keinen Hinweis auf der Ursache. Im Jahre 1914 hatten ZERNER und WALTUCH² eine tautomere Verschiebung der Fischerschen Bisphenylhydrazon-Struktur in eine Azohydrazo-Struktur vorgeschlagen, während HAWORTH³ im Jahre 1929 die Erklärung der Erscheinung in einer zyklischen Struktur zu finden vermutete. ENGEL⁴ behauptete dagegen im Jahre 1935, daß die Mutarotation die Folge einer hydrolytischen Abspaltung der Phenylhydrazon-Reste sei (Abb. 1).

Schon im Jahre 1957 konnten wir feststellen⁵, daß während der Mutarotation der Zuckerosazone die Änderung der optischen Drehwerte mit einer Verschiebung der Ultraviolettmaxima nach kürzeren Wellenlängen und mit einer Abnahme der Formazanbildung parallel geht. Nach beendeter Mutarotation und nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das Osazon unverändert zurückgewonnen und zeigte während der Wiederholung der Mutarotation genau die selben Änderungen wie beim erstenmal.

Auf Grund dieser Beobachtungen hatten wir schon damals eine reversible Umwandlung zwischen zwei N-Chelat-Formen⁵ oder zwischen der Fieserschen N-Chelat-Struktur und einer N- und O-Chelat-Struktur⁶ durch die Einwirkung eines basischen Lösungsmittels,

* Westfälische Wilhelm-Universität Münster, am 20. September 1968.

** Über «Die Struktur der Zuckerphenylosazone» siehe: L. MESTER, *Angew. Chem.* 77 (1965) 580–8.

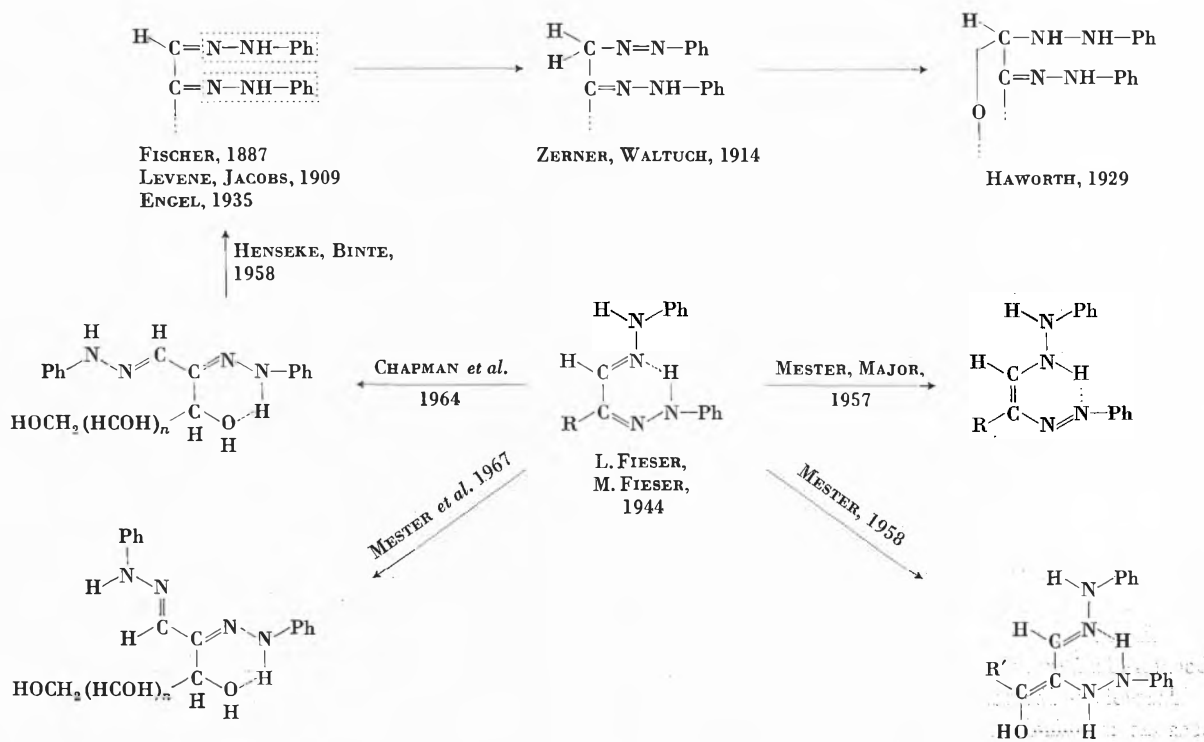


Abb. 1. Isomerisierung der Zuckerosazone während der Mutarotation

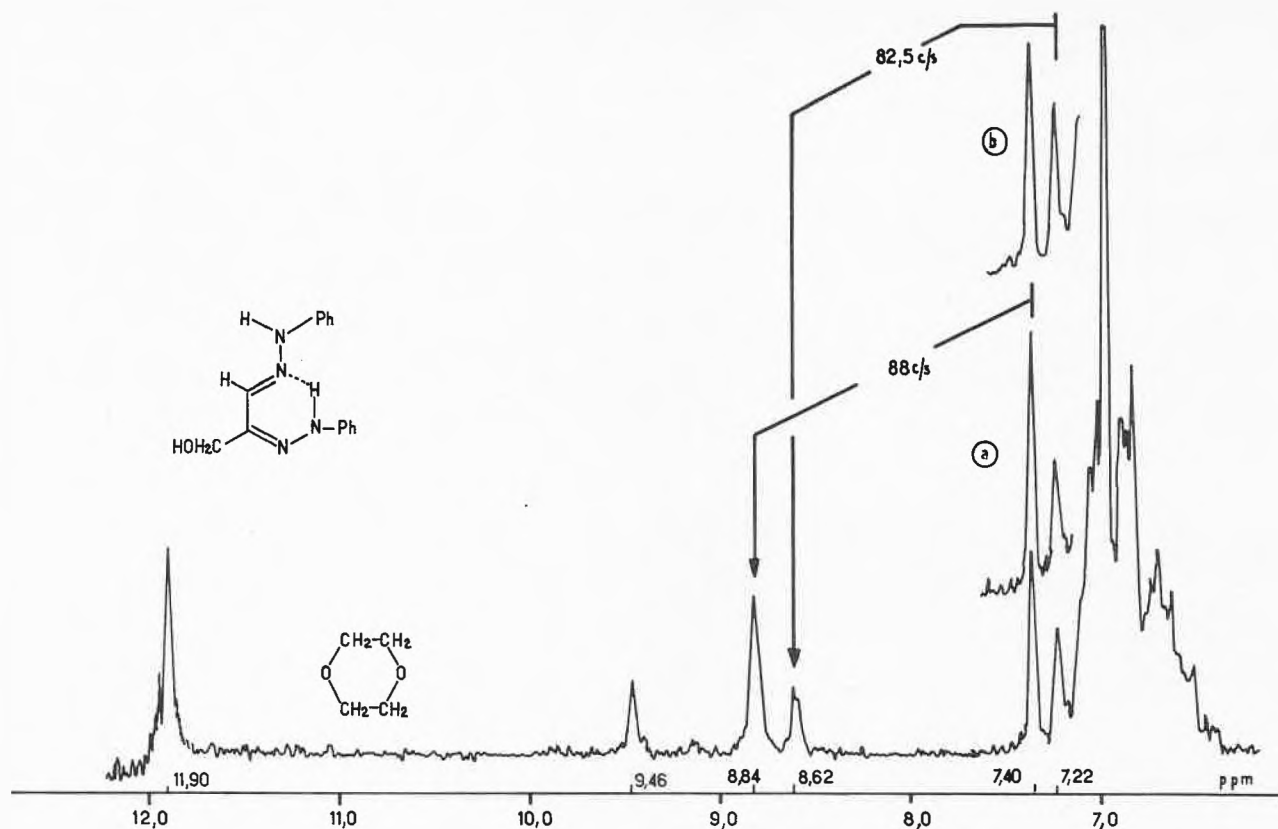


Abb. 2. NMR-Spektrum (60 Hz, TMS) von Glycerosazon in Dioxan nach 24 Stunden. Kopplung zwischen dem Proton an C-1 (Signal bei 7,40 ppm) und dem nicht chelatisierten NH-Proton (Signal bei 8,84 ppm) der Initialform einerseits und zwischen dem Proton an C-1 (Signal bei 7,22 ppm) und dem nicht chelatisierten NH-Proton (Signal bei 8,62 ppm) der Endform andererseits, mit der Methode der doppelten Resonanz festgestellt

wie z.B. Pyridin, als Ursache der Mutarotation in Betracht gezogen.

Da nach beendeter Mutarotation die Substanz unverändert wiedergewonnen wird, kommt eine Hydrolyse der Phenylhydrazin-Reste nach der ENGELSchen Auffassung als Grund der Mutarotation nicht mehr in Frage. Andererseits schaltet die beobachtete Mutarotation des 4-Desoxy-L-glycero-D-tetrose-phenylosazons⁷ und anderer Osazonderivate, die keine Zyklen bilden können⁵, die Theorie von HAWORTH über die Mutarotation der Osazone endgültig aus.

Im Jahre 1958 vermuteten HENSEKE und KÖHLER⁸ den Übergang von einer O-Chelat-Struktur in die Fiesersche Bisphenylhydrazon-Struktur während der Mutarotation. Da seitdem die Anwesenheit einer N-Chelat-Struktur in Initialform der Zuckerosazone endgültig bewiesen wurde, ist diese Auffassung heute höchst unwahrscheinlich.

Auf Grund von kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen hatte CHAPMAN⁹ 1964 den Übergang der Fieserschen Chelat-Struktur in eine O-Chelat-Struktur, die schon früher von HENSEKE als die Initialform der Osazone in Betracht gezogen wurde, vorgeschlagen.

Um weitere Einsichten in die Mutarotation der Zuckerosazone zu erhalten, hatten wir das Studium der Isomerisierung der Zuckerosazone in Lösungen mit Hilfe

von C¹⁴- und N¹⁵-markierten Modellverbindungen mittels Kernresonanzspektroskopie und Messung des Zirkulardichroismus unternommen. Diese Untersuchungen hatten zu neuen Beziehungen zwischen der Struktur und den optischen Eigenschaften der Osazone geführt, die die Formulierung einer «Regel der Mutarotation von Zuckerosazone» ermöglichten, die aus den Änderungen der optischen Werte während der Mutarotation eine schnelle Bestimmung der Konfiguration der Zuckerosazone ermöglicht.

Kernresonanzspektroskopie

Zuerst hatten wir mit NMR-Spektroskopie die Geometrie des Osazonmoleküls nach Mutarotation geprüft¹⁰. Wie im Falle der Initialform, konnten wir auch im Falle der Endform eine Spin-Spin-Fernkopplung zwischen dem C-1-Proton und dem α_1 -N-H-Proton feststellen, was dafür spricht, daß die Geometrie der Endform am C-1 der Geometrie der Initialform wesentlich ähnlich ist (d.h. cis-C₁-H- und NH-Ph-Gruppe) (Abb. 2).

Dann hatten wir mit Hilfe von Kernresonanzspektroskopie weitere Beweise dafür gesucht, daß während der Mutarotation die Fiesersche N-Chelat-Struktur in eine O-Chelat-Struktur übergeht¹⁰ (Abb. 3).

Im NMR-Spektrum der Initialform des Glycerosazons in Dioxan finden wir zwei N-H-Proton-Signale um 11,88

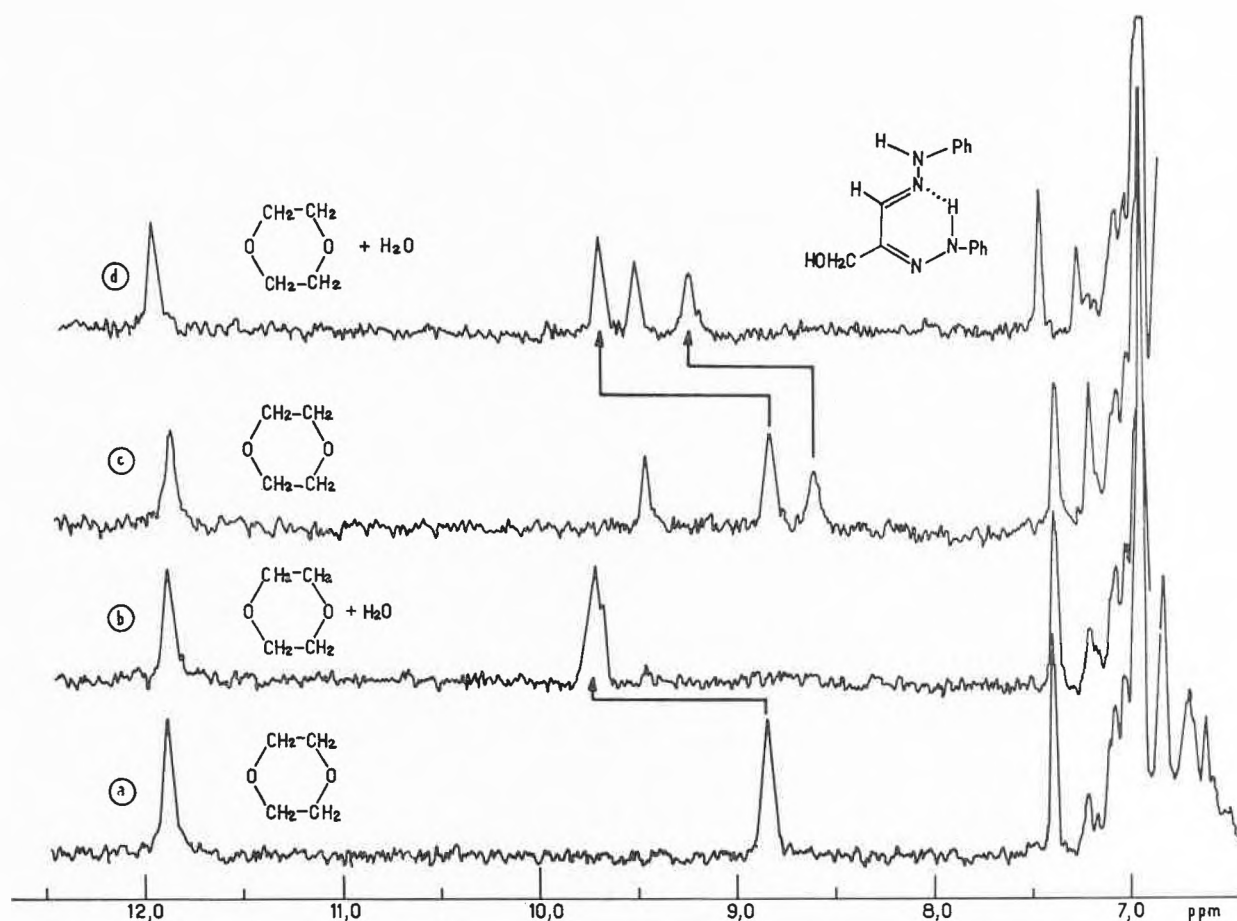


Abb. 3. NMR-Spektrum (60 Hz, TMS) von Glycosazon in Dioxan: (a) sofort nach Auflösen, (b) sofort nach Auflösen und Zugabe von 100 µl Wasser, (c) nach 24 Stunden, (d) nach 24 Stunden und Zugabe von 100 µl Wasser

und 8,84 ppm. Im Spektrum nach beendeter Mutarotation erscheinen noch zwei neue Signale um 9,46 und 8,62 ppm, die der Endform der Osazone entsprechen. Nach Zugabe von Wasser bleiben die Signale der chelatisierten Protonen unverändert, wogegen die Signale der nicht chelatisierten Protonen nach niedrigerer Feldstärke verschoben werden. In dieser Weise konnten wir bestätigen, daß ebenso in der Initial- wie auch in der

Endform der Zuckerosazone eines der N-H-Protonen an einer Chelatbildung teilnimmt. Die Lage dieses Protons entspricht in der Initialform einer N-Chelatierung, in der Endform einer O-Chelatierung.

Mit derselben Methode – Zugabe von Wasser zu der Dioxanlösung der Substanzen – konnten wir die Anwesenheit oder Abwesenheit von N-chelatisierten Protonen in allen untersuchten Osazonen nachweisen (Tabelle I).

Tabelle I. NMR-Spektroskopische Daten der Osazone während der Isomerisierung

Nr.		In deuteriertem Pyridin Initialform			Endform			In Dioxan Initialform			Endform		
		N-H	N-H	H-1	N-H	N-H	H-1	N-H	N-H	H-1	N-H	N-H	H-1
1	D-Glycosazon	12,71	11,36	8,22	11,36	10,97	7,99	11,88	8,84	7,40	9,46	8,62	7,21
								+ H ₂ O: 11,94	9,69	7,46	9,50	9,23	7,28
2	D-Xylosazon							11,89	8,90	7,40	9,95	8,53	*
								+ H ₂ O: 11,97	9,68	7,40	9,98	9,15	*
3	L-Rhamnosazon	12,74	11,18	8,69	11,44	10,73	8,04						
4	D-Glucosazon	12,53	11,40	8,36	11,40	10,57	7,77						
5	Isopropylglyoxal-osazon	12,50	11,17	7,70	unverändert			11,65	8,64	7,13	unverändert		
								+ H ₂ O: 11,65	9,45	7,26			
6	Propylglyoxal-osazon							8,45	7,95	7,09	11,52	8,55	*
								+ H ₂ O: 9,03	8,36	7,14	11,52	9,38	*

* Von den Signalen der Phenylprotonen überlagert.

UV-Spektroskopie

Die Abwesenheit einer N-Chelatierung in der Endform der Osazone konnten wir auch mit UV-Spektroskopie beweisen¹⁰ (Abb. 4).

Wie schon erwähnt, sind die Maxima der UV-Spektren der Endformen der Osazone nach kürzeren Wellenlängen verschoben (Maximum um 397 m μ für die N-chelatisierte Initialform, um 372 m μ für die O-chelatisierte Endform).

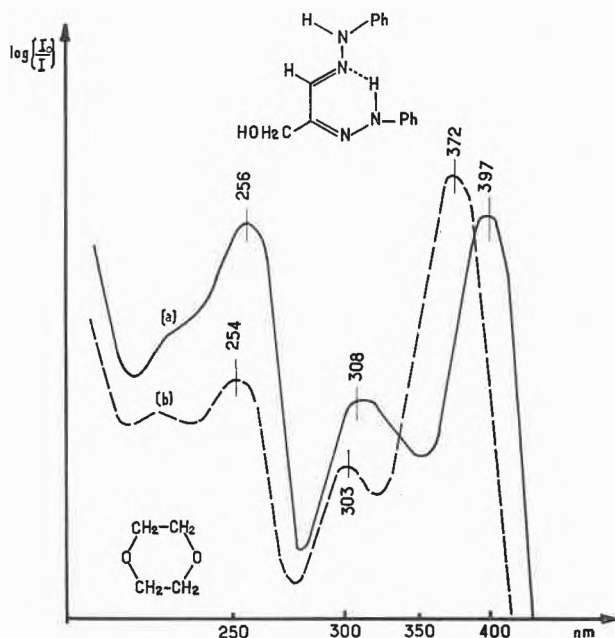


Abb. 4. UV-Spektren von Glycerosazon in Dioxan: (a) sofort nach Auflösen, (b) nach 24 Stunden. Ordinate: $\log \left(\frac{I_0}{I} \right)$; Abszisse: Wellenlänge nm

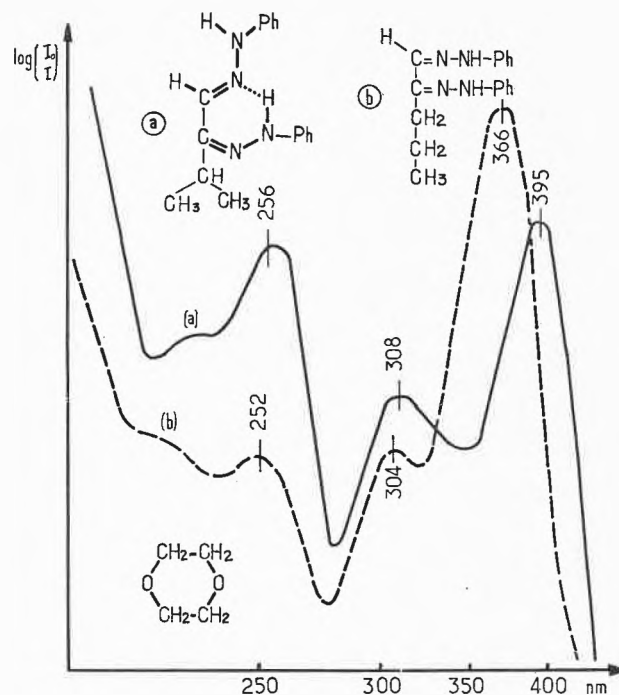
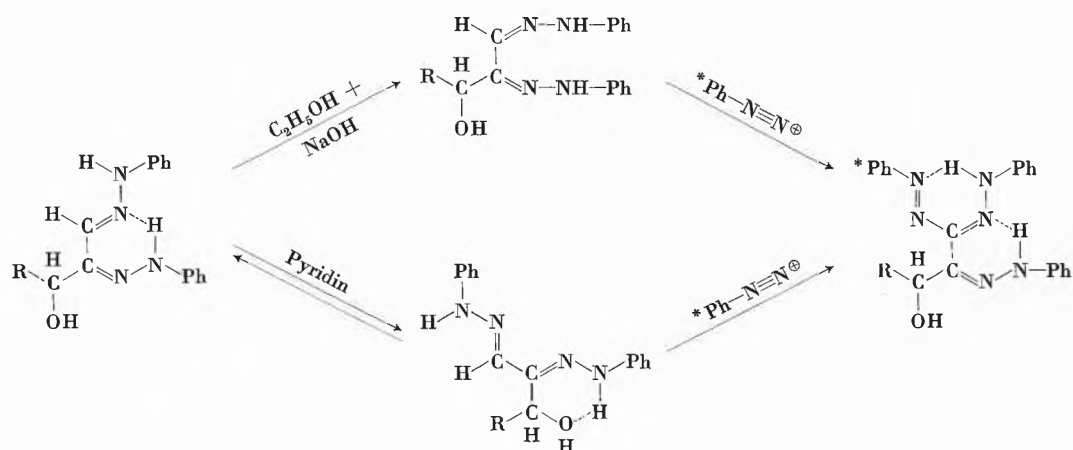


Abb. 5. UV-Spektren in Dioxan: (a) *i*-Propylglyoxalosazon, (b) *n*-Propylglyoxalosazon. Ordinate: $\log \left(\frac{I_0}{I} \right)$; Abszisse: Wellenlänge nm

Die Lage des Maximums in der Initialform entspricht genau dem Maximum des N-chelatisierten *i*-Propylglyoxalosazons und die Lage des Maximums der Endform dem Maximum des nicht chelatisierten *n*-Propylglyoxalosazons, was für die Abwesenheit von N-Chelatierung in der Endform der Zuckerosazone nach beendeter Mutarotation spricht (Abb. 5).



Ausbeute in ¹⁴C-Osazon-formazan

Ausgehend von	vor Mutarotation	nach Mutarotation
D-Glucosazon	31,0%	25,0%
D-Galactosazon	26,5%	23,0%
Glycerosazon	48,5%	54,5%

Abb. 6. Bildung von Osazon-formazan aus Osazon vor und nach der Mutarotation durch Reaktion mit diazotiertem ¹⁴C-Anilin

Tabelle II. Annähernde Werte der relativen Stabilität der Osazone, aus den Maxima der Elektronenspektren berechnet

Hergestellt aus	Lösungs- mittel	Phenylosazon		Endform (O-Chelat)		Bis-phenylhydrazon		N-Monomethyl- phenylosazon (N-Chelat)		Bis-methylphenyl- Hydrazon		Relative Stabilität
		$\lambda_{\max}$ nm	E kcal	$\lambda_{\max}$ nm	E kcal	$\lambda_{\max}$ nm	E kcal	$\lambda_{\max}$ nm	E kcal	$\lambda_{\max}$ nm	E kcal	
Glycerose	Äthanol	396	72,2							342	83,7	11,5
	Dioxan	396	72,2	372	77							4,8
	Dioxan	396	72,2							342	83,7	11,5
	Dioxan			372	77					342	83,7	6,7
D-Xylose	Dioxan	397	72	366	78,2							6,2
L-Arabinose	Äthanol	395	72,4					382	74,9			2,5
D-Glucose	Äthanol	396	72,2							335	85,4	13,2
	Äthanol	396	72,2					381	75,0			2,8
L-Sorbose	Äthanol	394	72,6					379	75,2			2,6
Glyoxal	Äthanol					378	75,6			360	79,5	3,9
Methylglyoxal	Äthanol					364	78,6			337	85,0	6,4
						364	78,6					1,8
								356	80,4 (nicht chelatisiert)			
Phenylglyoxal	Äthanol	411	69,9							343	83,6	14,0

Formazanreaktion

Wir hatten auch die Reaktion der Formazanbindung *vor* und *nach* der Mutarotation mit Hilfe von C¹⁴-markierten D-Glucosazon, D-Galactosazon und Glycerosazon untersucht¹⁰ (Abb. 6).

Wie wir es schon früher festgestellt hatten, ist im Falle des D-Glucosazons und des D-Galactosazons die Struktur der Endformen dieser Osazone nach Mutarotation *weniger günstig* für die Formazanbildung. Dagegen ist im Falle des Glycerosazons die Endform *günstiger* für die Formazanreaktion als die Initialform. Auf Grund dieser Ergebnisse sowie aus kernresonanzspektroskopischen Erwägungen über die Geometrie des Osazonmoleküls hatten wir anstatt der O-chelatisierten *trans*-Bisphenylhydrazon-Struktur eine O-chelatisierte *syn*-Bisphenylhydrazon-Struktur vorgeschlagen¹⁰. Diese Struktur läßt wegen der sterischen Nähe des C-1-Protons und der Zuckerseitenkette leicht erklären, warum im Glucosazon und Galactosazon die Formazanbildung gestört wird und warum im Falle des Glycerosazons eine solche sterische Hinderung nicht vorliegt.

Energieverhältnisse während der Isomerisierung

Seit 1884, als EMIL FISCHER die ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse hergestellt hatte, war die Struktur, der Bildungsmechanismus, die Mutarotation und die chemische Reaktivität der Osazone Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Alle diese Eigenschaften sind zum großen Teil unverständlich, wenn man die Osazone als klassische Bisphenylhydrazone betrachtet. Wie aus den vielseitigen Untersuchungen hervorgeht, erklären sich diese Eigenschaften durch eine N-H...N-Chelat-Bildung, eine starke Konjugation, die Geometrie des Moleküls und andere Faktoren, die zu einer erhöhten Stabilität führen. Um alle typischen Kennzeichen der Osazone, die aus ihrer chemischen Formel gar nicht vor auszusehen sind, zum Ausdruck zu bringen, bedienten wir uns schon 1955 des Begriffes der «Quasi-Aromatizität», eines Ausdruckes, der in ähnlichen Fällen oft gebraucht wird¹⁵.

Die polarographische Analyse²² und die Auswertung von elektronenspektroskopischen Daten²³ der Osazone zeigen, daß die chelatisierten Osazone um etwa 10 kcal/

Tabelle III. Diamagnetische Verschiebung des CH₃-Signals bzw. des C-1-Proton-Signals während der Isomerisierung

	Lösungsmittel	Isomerisierung	Δ ppm
Methylglyoxal-osazon	CDCl ₃	Offen $\rightarrow$ N-Chelat	CH ₃ : 0,1
n-Propylglyoxal-osazon	Dioxan	Offen $\rightarrow$ N-Chelat	C ₁ H: 0,1
Benzylglyoxal-osazon	Pyridin	Offen $\rightarrow$ N-Chelat	C ₁ H: 0,5
i-Propylglyoxal-osazon	Dioxan, Pyridin	N-Chelat	C ₁ H: -
Phenylglyoxal-osazon	Dioxan, Pyridin	N-Chelat	C ₁ H: -
Glycerosazon	DMS, Pyridin	N-Chelat $\rightarrow$ O-Chelat	C ₁ H: 0,22
n-Arabinosazon	DMS, Pyridin	N-Chelat $\rightarrow$ O-Chelat	C ₁ H: 0,25
D-Xylosazon	Pyridin	N-Chelat $\rightarrow$ O-Chelat	C ₁ H: 0,25
D-Glucosazon	Pyridin	N-Chelat $\rightarrow$ O-Chelat	C ₁ H: 0,69
L-Rhamnosazon	Pyridin	N-Chelat $\rightarrow$ O-Chelat	C ₁ H: 0,69
Tri-O-acetyl-D-xylosazon	Dioxan, Pyridin	N-Chelat	C ₁ H: -
Tetra-O-acetyl-D-galactosazon	Dioxan, Pyridin	N-Chelat	C ₁ H: -

Mol energieärmer sind als die nicht chelatisierten Osazonderivate, was auch für die erwähnte höhere Stabilität der N-Chelat-Form der Osazone spricht (Tabelle II).

CHAPMAN¹¹ behauptete, daß die Energiedifferenz zwischen den chelatisierten und nicht chelatisierten Formen der Osazone sehr gering sei.

Dagegen fanden wir die N-chelatisierte Form der Osazone deutlich stabiler, so daß die Isomerisierung immer nach dieser Form strebt¹². Wenn das Osazon in seiner offenen Form vorliegt, wie z.B. das Methylglyoxalosazon, das *n*-Propylglyoxalosazon oder das Benzylglyoxalosazon, führt tatsächlich die Isomerisierung in Lösung zu der N-Chelat-Struktur. Wenn das Osazon schon ursprünglich in N-chelatisierter Form vorliegt, wie z.B. das Phenylglyoxalosazon und das *i*-Propylglyoxalosazon, zeigt sich keine Isomerisierung in basischen Lösungsmitteln. Die Zuckerosazone bilden in dieser Hinsicht eine Ausnahme wegen der Möglichkeit einer O-Chelat-Bildung. Der Prozentgehalt an O-chelatisierter Form in der Gleichgewichtslösung ist jedoch meistens sehr niedrig (10 bis 15% für die Osazone der Hexosen und Pentosen, 50% nur für das Glycerosazon), und wegen ihrer kleineren Stabilität sind solche noch nie in festem Zustand isoliert worden. Wenn die Bildung von O-Chelaten in den Zuckerosazonen gehindert ist, z.B. bei der Anwesenheit von Acetylgruppen, wurde keine Isomerisierung in den NMR-Spektren beobachtet (Tabelle III).

CHAPMAN¹¹ fand nur eine sehr kleine Verschiebung (0,1 ppm) der Position des CH₃-Proton-Signals, wenn die

offenkettige Form des Methylglyoxalosazons in die N-chelatisierte Struktur übergeht. Im Falle einer quasi-aromatischen Struktur sollte – wegen der Anwesenheit von induzierten Ringströmen – dieser Unterschied viel größer sein. Tatsächlich fanden wir im Falle der Isomerisierung von Zuckerosazonen Werte von 0,25 bis 0,69 ppm, die nach der Beweisführung von CHAPMAN für die quasi-aromatische Struktur der Zuckerosazone sprechen¹¹.

Natur der Chelatbindungen

Durch NMR-spektroskopische Untersuchung von N¹⁵-markierten Zuckerosazonen wurde die Natur der vorliegenden Chelatbindungen untersucht.

Es gibt fünf Möglichkeiten, die Chelatstruktur der Osazone zu interpretieren:

1. als eine klassische Bisphenylhydrazon-Struktur mit Wasserstoffbrücke (CHAPMAN, 1966)¹¹;
2. als ein schnelles Gleichgewicht zwischen zwei tautomeren Formen;
3. als eine durch Resonanzhybride stabilisierte Chelatstruktur (FIESER und FIESER, 1944)¹³;
4. als ein stark konjugiertes π -Elektronensystem mit erhöhter Stabilität, als «quasi-aromatische Struktur» bezeichnet (MESTER, 1955)^{14, 15, 16};
5. als eine «nicht-klassische aromatische Struktur» mit π -Elektronen-Wechselwirkung durch die Wasserstoffbrücke¹⁷.

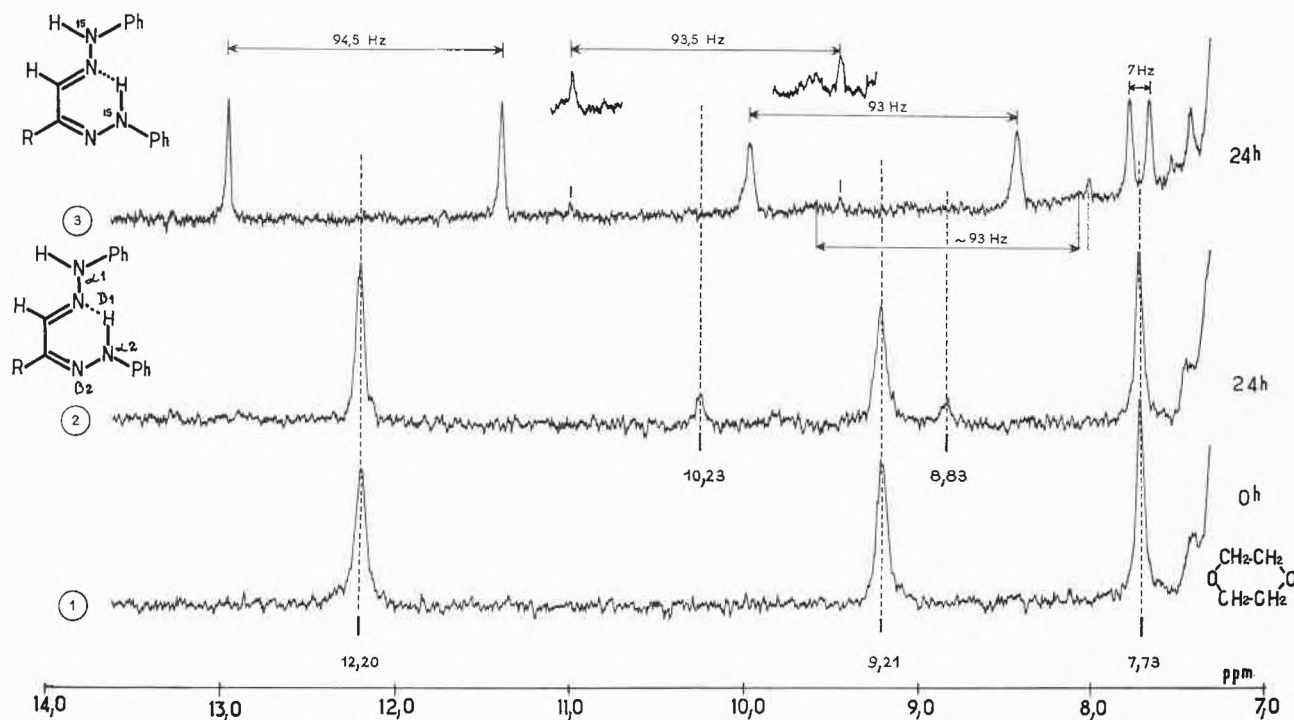


Abb. 7. NMR-Spektren in Dioxan (60 Hz; TMS):

- ① d-Xylosazon sofort nach Auflösung
- ② d-Xylosazon nach 24 Stunden
- ③ d-Xylosazon, markiert mit ¹⁵N in α_1 - und α_2 -Positionen, Spektrum nach 24 Stunden

Wir hatten zuerst die Osazone in α_1 - und α_2 -Positionen mit N^{15} substituiert. Beide N-H-Protonen zeigen *vor* und *nach* der Mutarotation eine 93 bis 95 Hz starke Spin-Spin-Kopplung, die erstens dafür spricht, daß in beiden Fällen die chelatisierten und nicht chelatisierten N-H-Protonen – wie zu erwarten ist – in α_1 - und α_2 -Positionen vorliegen¹² (Abb. 7).

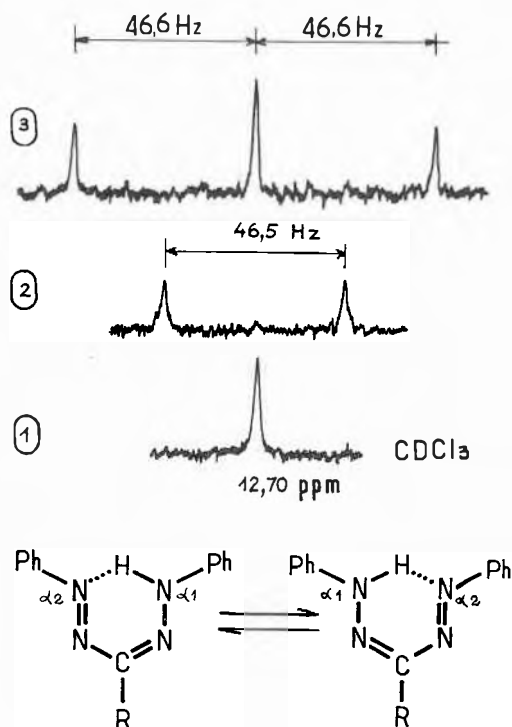


Abb. 8. NMR-Spektren in $CDCl_3$ (60 Hz, TMS):

- ① NH-Signal von Penta-O-acetyl-D-galactose-formazan
- ② NH-Signale von Penta-O-acetyl-D-galactose-formazan, markiert mit ^{15}N in α_2 -Position
- ③ NH-Signale von Penta-O-acetyl-D-galactose-formazan, markiert mit ^{15}N in α_1 - und α_2 -Positionen

Die gefundenen gleichen Kopplungswerte der N^{15} -Atome in α_1 - und α_2 -Positionen schalten die Möglichkeit von Resonanzhybriden und einer schnellen Tautomerisierung aus.

Tatsächlich fanden wir im Falle der Formazane¹⁸, in denen ein tautomerisches Gleichgewicht vorliegt, Kopplungswerte, die genau die Hälfte der Werte der chelatisierten N-H-Protonen in Osazonen sind (Abb. 8).

Dann haben wir die Osazone in β_1 - und β_2 -Positionen mit ^{15}N substituiert. In der Initialform der Osazone zeigt das nicht chelatisierte N-H-Proton keine merkbare Änderung, dagegen erscheint das chelatisierte N-H-Proton als ein Quadruplett mit $J = 5$ und $J = 2$ Hz Kopplungskonstanten*. Da in der Endform der Osazone keine Spin-Spin-Kopplung des chelatisierten Protons beobachtet wurde, soll diese Erscheinung in der Initialform die Folge einer direkten Wechselwirkung zwischen den zwei Stickstoffatomen der Chelatbildung sein¹² (Abb. 9).

Zirkulardichroismus

Um einen Zusammenhang zwischen Struktur und optischen Eigenschaften der Osazone zu finden, hatten wir sie auf ihren Zirkulardichroismus untersucht. Nach Studium einer großen Zahl von Osazonen konnten wir feststellen, daß alle Osazone wesentlich gleiche Spektren zeigen mit einem Maximum um $250 m\mu$ und einem Minimum zwischen 350 und $400 m\mu$, wenn das C-3-Hydroxyl in der Fischerschen Formel nach *rechts* liegt. Wenn das C-3-Hydroxyl nach *links* liegt, ist das Spektrum das Spiegelbild des vorigen mit einem Minimum um $250 m\mu$.

* Keine ^{15}N -H-Kopplung wurde in den aus Salicylaldehyd und Anilin- ^{15}N oder ähnlichen Verbindungen hergestellten Schiffchen Basen gefunden, wenn diese in der Iminophenol-Form (a) vorliegen²¹ (Abb. 11).

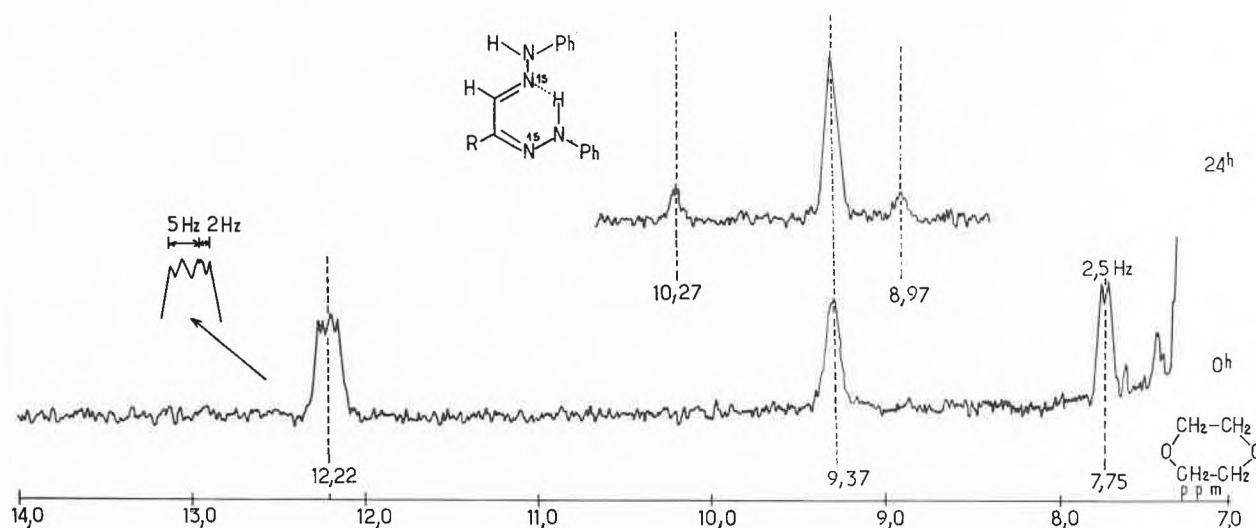


Abb. 9. NMR-Spektren in Dioxan (60 Hz, TMS) von D-Xylosazon, markiert mit ^{15}N in β_1 - und β_2 -Positionen: (a) sofort nach Auflösen, (b) nach 24 Stunden

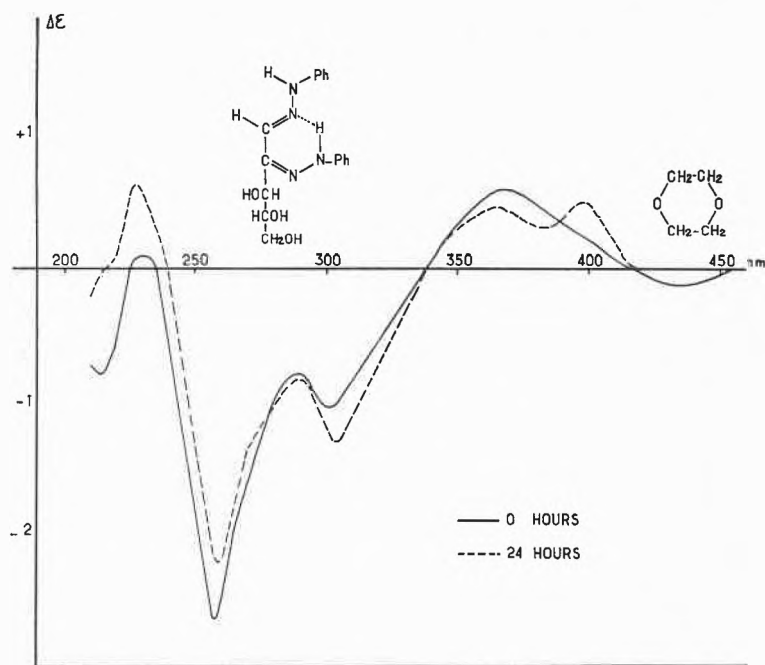


Abb. 10. Zirkulardichroismusspektren von D-Xylosazon in Dioxan. Ordinate: Extinktion; Abszisse: Wellenlänge nm

und mit einem Maximum zwischen 350 und 400 m μ . So ist der Zirkulardichroismus eine geeignete Methode, die Konfiguration von Zuckerosazonen in C-3 sicher und schnell festzustellen¹⁹ (Abb. 10).

Regel der Mutarotation

Während dieser Untersuchungen konnten wir die folgenden Gesetzmäßigkeiten zwischen Struktur und Änderung der optischen Drehwerte der Osazone feststellen²⁰.

Tabelle IV

 $-61^{\circ} \xrightarrow{\text{Py/Et}} -30^{\circ}$ $\ominus \rightarrow \oplus$ D-erythro D-Arabinose D-Ribose	 $+60,5^{\circ} \xrightarrow{\text{Py/Et}} +31^{\circ}$ $\oplus \rightarrow \ominus$ L-erythro L-Arabinose L-Ribose	 $-22,5^{\circ} \xrightarrow{\text{Py/Et}} -48^{\circ}$ $\ominus \rightarrow \ominus$ D-threo D-Xylose D-Lyxose	 $+22^{\circ} \xrightarrow{\text{Py/Et}} +45^{\circ}$ $\oplus \rightarrow \oplus$ L-threo L-Xylose L-Lyxose
 $-72,5^{\circ} \xrightarrow{\text{Py/Et}} -40^{\circ}$ $\ominus \rightarrow \oplus$ D-arabino D-Glucose D-Mannose	 $-38^{\circ} \xrightarrow{\text{Py/Et}} -36^{\circ}$ $\ominus \rightarrow \oplus$ D-ribo D-Allose D-Altrose	 $+80^{\circ} \xrightarrow{\text{Py/Et}} +18^{\circ}$ $\oplus \rightarrow \ominus$ D-lyxo D-Galactose D-Talose	 $+7^{\circ} \xrightarrow{\text{Py/Et}} +50^{\circ}$ $\oplus \rightarrow \oplus$ D-xylo D-Gulose D-Idose

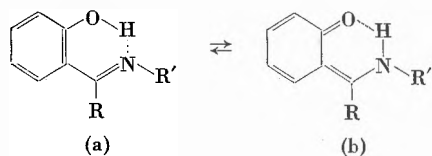


Abb. 11. Nitrogen-15-substituierte Schiffsche Base: (a) Iminophenol-Form, (b) Ketoamin-Form

1. Alle Osazone, die am C-4 das Hydroxyl nach *rechts* tragen, zeigen einen *negativen* Initialdrehwert. Alle Osazone dagegen, die am C-4 das Hydroxyl nach *links* tragen, zeigen einen *positiven* Initialdrehwert, und keines der anderen Hydroxyle übt einen Einfluß auf den Initialwert der Mutarotation aus.
2. Während der Mutarotation streben die Drehwerte nach *positiveren* Werten, wenn im Osazon mehr Hydroxyle nach rechts als nach links liegen, und nach *negativeren* Werten, wenn die Mehrzahl der Hydroxyle nach links liegt. Alle Hydroxylgruppen sind in dieser Hinsicht gleichwertig, einzig der Beitrag des C-3-Hydroxyls ist größer: er entspricht dem Beitrag von eineinhalb Hydroxyle.
3. Aus den ersten zwei Regeln folgt, daß in der Pentosenreihe aus der Änderung der Drehwerte während der Mutarotation die Konfiguration des Osazons be-

stimmt werden kann. Bei den Hexosen muß man dazu noch die Konfiguration des C-3-Hydroxyls kennen, was man aber aus den Zirkulardichroismus-Werten leicht entnehmen kann. Wenn in den Osazonen der Hexosenreihe alle drei Hydroxyle auf derselben Seite liegen, wie im Falle des D- und L-*ribo*-Hexulosa-zons, ist die Änderung der Drehwerte während der Mutarotation sehr niedrig (Tabelle IV).

Derzeitig können wir nicht erklären, warum das C-4-Hydroxyle eine so bevorzugte Rolle in dem Initialdrehwert der Osazone spielt. Eine Übersicht der optischen Eigenschaften von heterozyklischen Zuckerderivaten zeigt doch, daß dieselbe Erscheinung auch noch in der Reihe der Flavazone vorkommt¹⁸ (Abb. 12).

Da die Flavazone eine stark konjugierte Struktur haben, ist es wahrscheinlich, daß die Ursache dieser eigenartigen Eigenschaft im Falle der Zuckerosazone in deren quasi-aromatischen Natur zu suchen ist. Die Möglichkeit einer Chelatbildung zwischen dem C-4-Hydroxyl und dem β_2 -Stickstoffatom wurde auch in Betracht gezogen. Die Untersuchungen werden in dieser Richtung mit Zirkulardichroismus und Kernresonanzspektroskopie fortgesetzt (Abb. 12).

Literatur

1. P. A. LEVENE und W. A. JACOBS, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 42 (1909) 3249.
2. E. ZERNER und R. WALTUCH, *M. Chem.* 35 (1914) 1025.
3. W. N. HAWORTH, *The Constitution of Sugars*, E. Arnold & Co., London 1929, S. 7.
4. L. L. ENGEL, *J. Amer. Chem. Soc.* 57 (1935) 2419.
5. L. MESTER und A. MAJOR, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 3232.
6. L. MESTER, *Carbohydrate Chemistry of Substances of Biological Interest, Fourth International Congress of Biochemistry 1958*, Vol. I, S. 173, Pergamon Press.
7. J. FRIED, S. E. WALZ und O. WINTERSTEINER, *J. Amer. Chem. Soc.* 68 (1946) 2746.
8. G. HENSEKE und H. KÖHLER, *Ann. Chem.* 614 (1958) 105.
9. O. L. CHAPMAN, R. W. KING, W. J. WELSTEAD jr. und T. J. MURPHY, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 4968.
10. L. MESTER, E. MOCZAR, G. VASS und A. SCHIMPL, *Carbohydr. Res.* 5 (1967) 406.
11. O. L. CHAPMAN, *Tetrahedron Letters* (1966) 2599.
12. L. MESTER, G. VASS, A. STEPHEN und J. PARELLO, *Tetrahedron Letters* 1968, 4053.
13. L. FIESER und M. FIESER, *Organic Chemistry*, Health & Co., Boston (Mass.) 1944, S. 351. *Organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1965, S. 1157.
14. L. MESTER, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 4301.
15. D. M. G. LLOYD und D. R. MARSHALL, *Chem. Ind.* 1964, 1760.
16. L. MESTER, E. MOCZAR und J. PARELLO, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 596.
17. L. C. DORMAN, *Tetrahedron Letters* 1966, 459.
18. L. MESTER, A. STEPHEN und J. PARELLO, *Tetrahedron Letters* 1968, 4119.
19. L. MESTER, G. VASS und J. PARELLO, unveröffentlicht.
20. L. MESTER und M. MESTER, unveröffentlicht.
21. G. O. DUDEK und E. P. DUDEK, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 2407.
22. B. JAMBOR und L. MESTER, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 9 (1956) 485.
23. L. MESTER und G. VASS, unveröffentlicht.

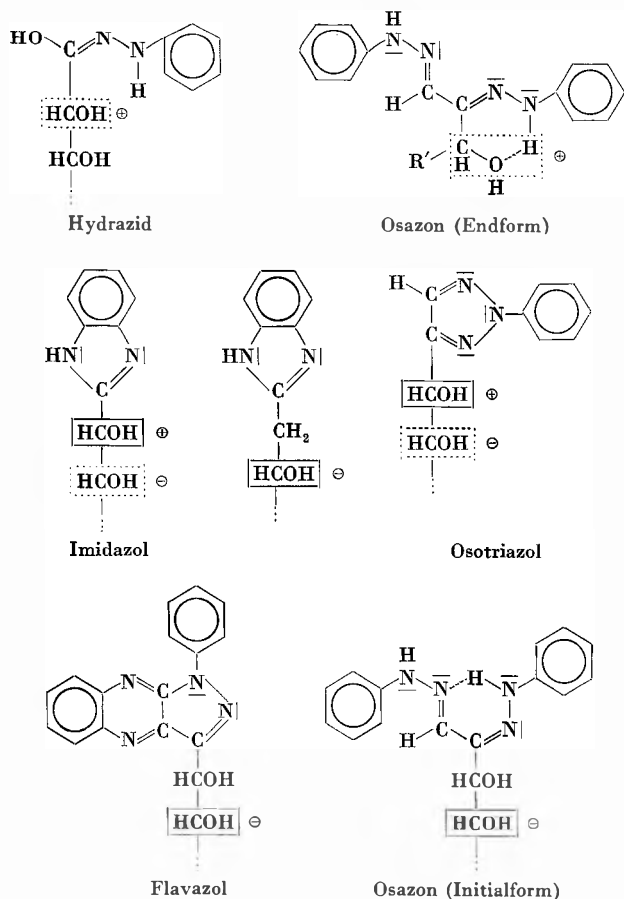


Abb. 12. Beziehung zwischen Konfiguration und Zeichen der optischen Drehwerte von heterozyklischen Zuckerderivaten

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

Kinetische Untersuchungen an der Reaktion von Cystin mit dem Sulfidion in alkalischer Lösung*

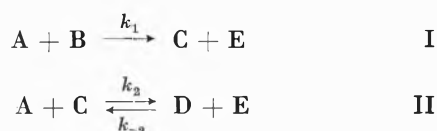
Summary

The reaction of cystine and sodium sulfide in alkaline solution was analysed by voltametric and spectrophotometric methods. The results conform with the suppositions of other authors, i. e. the reaction proceeds in two steps. The kinetic evaluation shows, that the first step determines the rate.

Einleitung

Die chemischen Reaktionen bei der Behandlung von Wolle mit Alkalien sind sehr ausführlich untersucht worden¹. Mehrere Zwischen- und Endprodukte wurden isoliert und dazugehörige Reaktionsabläufe postuliert. An einzelnen Teilsystemen wurden kinetische Messungen vorgenommen, ohne aber die Parameter, wie Reaktionsordnung und Molekularität, abzuklären.

Wir beschränken uns im folgenden auf die Teilreaktion des Cystins mit dem Sulfidion. Wie aus den Arbeiten anderer Autoren² hervorgeht, können folgende Reaktionsschritte als wahrscheinlich angenommen werden:



A: Sulfidion, B: Cystin, C: organisches Disulfid RSS^- ,
D: Disulfidion S_2^{2-} , E: Cystein

Es handelt sich also um bimolekulare, konkurrierende Folgereaktionen³. Es ist nicht möglich, das formulierte organische Disulfid direkt nachzuweisen, doch wird aus dem Spektrum der Reaktionslösung auf die Entwicklung einer solchen Substanz geschlossen². Bei dem vorgegebenen Reaktionsschema stellt die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten auch ohne Berücksichtigung der Rückreaktion von Reaktion II spezielle Probleme. Wie eine Betrachtung der chemischen und physikochemischen analytischen Methoden zeigt, ist eine genügend genaue Messung der einzelnen Komponenten mit großen Schwierigkeiten verbunden. In den bekannten Arbeiten

ist deshalb kein Versuch zur Ermittlung der kinetischen Parameter vorgenommen worden.

Bei unsern Versuchen wurden die Bedingungen so gewählt, daß diese ungefähr denjenigen bei der alkalischen Wollschädigung entsprechen, also kleine Ausgangskonzentrationen an Cystin und alkalisches Milieu. Die Ermittlung der Cystinkonzentration geschah mittels polarographischer Methode.

Experimentelles

Die Bestimmung der Cystinkonzentration erfolgte nach der polarographischen Methode von KOLTHOFF und BARNUM⁴. Das Arbeiten in saurer Lösung hat den Vorteil, daß Cystin und Cystein nebeneinander getrennt nachgewiesen werden können. Der Fehler der polarographischen Messung beträgt $\pm 5\%$.

Aus den alkalischen Reaktionslösungen wurden in bestimmten Zeitintervallen 3 ml entnommen, diese zu 25 ml 0,1-n HCl gegeben, mit HCl 2-n auf pH 1,5 eingestellt und schließlich 0,5 ml einer 10^{-2} molaren alkoholischen Thymollösung zutropft. Anschließend wurde in einer so vorbereiteten Lösung das Polarogramm aufgenommen und anhand einer Eichkurve die Cystinkonzentration bestimmt. Wie die bei 20°C durchgeführten Experimente zeigen, findet keine Hydrolyse des Cystins in alkalischer Lösung (pH = 13,8) statt. Ebenso konnte bei denselben Bedingungen kein Abbau des Cystins durch Zugabe von Cystein festgestellt werden. Bei höheren Temperaturen laufen entsprechende hydrolytische Spaltungen ab⁵.

Bei der eigentlichen Meßreihe wurde der vorgegebenen alkalischen Cystinlösung unter Konstanthalten des pH (13,8) Natriumsulfid zugefügt. Für die polarographischen Messungen stand ein Polarecord der Firma Metrohm AG, Herisau, zur Verfügung.

Die spektrophotographischen Messungen, im Bereich der Wellenlängen 300 bis 380 m μ aufgenommen, sind mit einem Spektralphotometer PMQ II der Firma Zeiß durchgeführt worden. Leider sind diese Messungen zur Erfassung des organischen Disulfidgehaltes durch die Anwesenheit von Polysulfiden, wie sie aus der Reaktion

* Eingegangen am 11. November 1968.

¹ H. ZAHN, *Chimia* 15 (1961) 378. R. L. ELLIOT, R. S. ASQUITH und M. A. HOBSON, *J. Textile Inst. Trans.* 51 (1960) 692. H. ZAHN und E. GOLDSCH, *Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem.* 330 (1962) 38.

² G. S. RAO und G. GORIN, *J. Org. Chem.* 24 (1959) 749.

³ A. A. FROST und R. G. PEARSON, *Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim 1964.

⁴ I. M. KOLTHOFF und C. BARNUM, *J. Amer. Chem. Soc.* 63 (1941) 520.

⁵ Diss. E. GOLDSCH, Technische Hochschule Aachen, 1961.

entstehen, gestört und liefern keine Absolutwerte für die Konzentration des RSS^- . Trotzdem kann die Veränderung der Extinktion bei der Wellenlänge $335 \text{ m}\mu$ herangezogen werden², um den zeitlichen Verlauf der RSS^- -Konzentration festzuhalten (Abb. 3, Kurve B).

Ergebnisse und Diskussion

Die kinetische Auswertung des Systems bietet einige Probleme. Das Reaktionsschema mit konkurrierender Reaktionsfolge, belastet mit einer Gleichgewichtsreaktion, ist vom mathematischen Gesichtspunkt her schwierig zu erfassen³. Selbst wenn die Kinetik aller Reaktionsteilnehmer experimentell ermittelt werden könnte, was beim Sulfidabbau des Cystins nicht möglich ist, sind quantitative Behandlungen schwer durchzuführen.

Betrachten wir vorerst die Kinetik des Cystins, einer Komponente, die nur an der ersten Reaktion beteiligt ist. Die Resultate aus den Experimenten mit einem beliebigen Verhältnis der Anfangskonzentrationen von Cystin zu Sulfidion sind in der ersten Abbildung aufgeführt. Wie der Linearisierungsversuch nach stöchiometrischem Ansatz einer Reaktion zweiter Ordnung zeigt (Abb. 1), ist eine solche möglich, wenn zwei Sulfidionen auf ein Cystin angesetzt werden. Natürlich läßt sich nach dem allgemeinen Ansatz einer Reaktion zweiter Ordnung in einem einfach logarithmischen Maßstab immer eine Linearisierung erreichen.

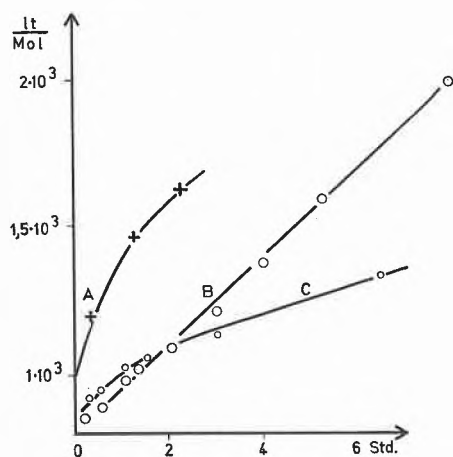


Abb. 1. Auswertung der kinetischen Messungen nach einer Reaktion zweiter Ordnung mit stöchiometrischem Ansatz

- A) $c_{0\text{Cystin}} : c_{0\text{S}_2^-} = 1 : 3,75$
 B) $c_{0\text{Cystin}} : c_{0\text{S}_2^-} = 1 : 2$
 C) $c_{0\text{Cystin}} : c_{0\text{S}_2^-} = 1 : 1$

Dieser einfache Test im Hinblick auf die Reaktionsordnung wird mittels der Fajanschen Methode, einer Bestimmung der Reaktionsordnung, geprüft. Wechselt man in stöchiometrischem Ansatz – hier 1 : 2 – die Anfangskonzentration c_0 und ermittelt die Halbwertszeit $t_{1/2}$, so kann im Diagramm $\log c_0 - \log t_{1/2}$ aus der Stei-

gung der Geraden die Reaktionsordnung leicht herausgelesen werden.

Es gilt die Beziehung:

$$\text{tg } \varphi = 1 - n,$$

$n = \text{Reaktionsordnung.}$

Die nächste Abbildung zeigt die Resultate der Anwendung dieser Methode auf unsere Reaktion.

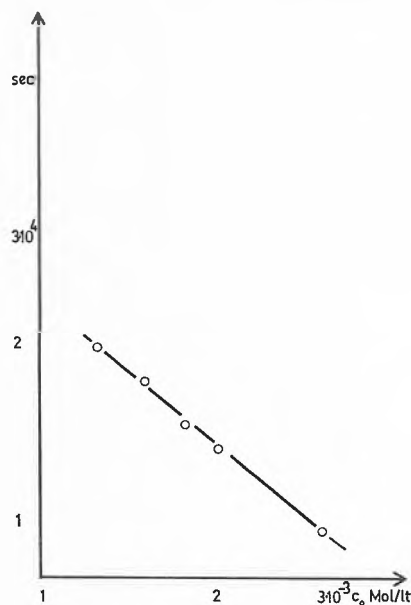


Abb. 2. Bestimmung der Reaktionsordnung. Abszisse: Anfangskonzentration des Cystins; Ordinate: Halbwertszeit

Es ergibt sich eine Reaktionsordnung von 1,9. Dies darf in Anbetracht der Voraussetzungen und der Fehlergrenzen als übereinstimmend mit einer geforderten Ordnung von 2 angesehen werden.

Diese experimentellen Tatsachen haben ihre Auswirkung auf das zweite Reaktionssystem. Mit dem Verbrauch von zwei Sulfidionen auf ein Cystin ist die Voraussetzung geschaffen, daß die zweite Reaktion ziemlich vollständig verlaufen muß und eine Rückreaktion bei den folgenden Auswertungen vernachlässigt werden kann.

Weitere Informationen über dieses Reaktionssystem liefert die spektrographische Ermittlung der Konzentrationsänderung des organischen Disulfides in Funktion der Zeit. Trotz der experimentellen Schwierigkeiten können die notwendigen Abschätzungen vorgenommen werden. Betrachten wir die zeitliche Abhängigkeit der Extinktion des organischen Disulfides (Abb. 3), so zeigt sich, daß nach 5 Std. die Konzentration des RSS^- maximal wird und sich mit zunehmender Reaktionsdauer nur noch wenig ändert. Diese Bedingung, in die Differentialgleichung für den Umsatz des RSS^- einbezogen, ergibt unter Vernachlässigung der Rückreaktion:

$$\frac{dc_C}{dt} = k_1 \cdot c_A \cdot c_B - k_2 \cdot c_A \cdot c_C \approx 0;$$

daraus wird das Verhältnis

$$\frac{k_1}{k_2} \approx \frac{c_C \text{ stationär}}{c_B}$$

Die Konzentration c_B aus dem polarographischen Experiment, bei einem Ansatz $c_{0B} = 1,25 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter ermittelt, beträgt nach 5 Std. $7 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter. Ohne

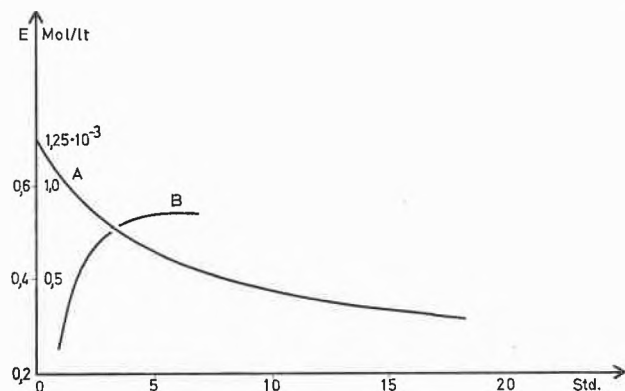


Abb. 3. Vergleich des zeitlichen Verlaufs der beiden konkurrierenden Folgereaktionen: A) Abbau des Cystins, B) Bildung des organischen Disulfides (E = Extinktion)

Berücksichtigung der Folgereaktion ergibt sich aus der Reaktionsgleichung I für $c_{0B} - c_B = c_C$ ein maximaler Wert von $5,5 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter, so daß $k_1 < k_2$ wird. Da aber, wie erwähnt, das Gleichgewicht der Reaktion II stark nach der rechten Seite verschoben ist und so c_C einen viel kleineren Wert als $5,5 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter annimmt, kann $k_1 \ll k_2$ angesetzt werden.

Unter diesen Voraussetzungen sieht die Lösung des kinetischen Problems bei stöchiometrischem Ansatz ($\frac{c_{0S_{1-}}}{2} = c_{0\text{Cystin}} \equiv c_{0B}$) für den Spezialfall $k_1 \ll k_2$ wie folgt aus:

$$c_{0B} \cdot k_1 \cdot t = \frac{1}{2} \left(\frac{c_{0B}}{c_B} - 1 \right),$$

also wie eine trimolekulare Reaktion zweiter Ordnung. Die aus dem polarographischen Experiment bestimmte Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_1 ergibt einen mittleren Wert von $(1,85 \pm 0,15) \cdot 10^{-2}$ Mol⁻¹ Liter sec⁻¹.

Über die Ermittlung von weiteren kinetischen Parametern, die bei der alkalischen Wollschädigung auftreten können, werden wir zu einem späteren Zeitpunkt berichten.

CH. ANGST und F. HÜGLI

Technikum Winterthur, Textilabteilung

Nouveaux dérivés alkylés et acétylés de carbonyles d'osmium*

Summary

The sodium salt $\text{Na}[\text{OsH}(\text{CO})_4]$ has been obtained in high yields by the reduction of $\text{OsH}_2(\text{CO})_4$ with sodium sand in tetrahydrofuran. The nuclear magnetic resonance and infrared spectra are in agreement with a symmetry C_{3v} and a metal-hydrogen bond.

This monosodium derivate is a strong nucleophilic reagent and reacts with methyl iodide to give the new alkyl compound: $\text{OsCH}_3\text{H}(\text{CO})_4$. Nmr and infrared spectra indicate a *cis*-octahedral structure for this substance.

Methylhydridotetracarbonylosmium could not be isolated in a pure state; at room temperature it decomposes very rapidly with evolution of methane. On addition of triphenylphosphine or methyl iodide the decomposition is promoted; $\text{Os}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ and $\text{OsCH}_3\text{I}(\text{CO})_4$ are formed.

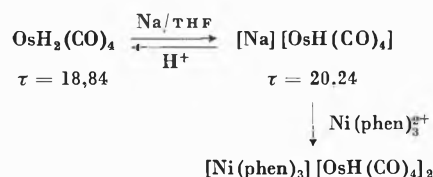
The reaction of $\text{OsBr}_2(\text{CO})_4$ with methyl magnesium bromide was also investigated. The salt $[\text{MgBr}]_2[\text{Os}(\text{COCH}_3)_2\text{Br}_2(\text{CO})_2]$ was obtained.

Infrared and nmr data suggest an all *cis*-configuration for the anion $[\text{Os}(\text{COCH}_3)_2\text{Br}_2(\text{CO})_2]^{2-}$.

Dans la triade Fe, Ru et Os, les complexes carbonylés avec une liaison métal-carbone du type σ , décrits dans la littérature sont rares et ceux de l'osmium plus particulièrement sont encore inconnus. C'est ce qui a stimulé notre intérêt pour ce type de composés¹ et la synthèse

relativement facile du dihydruure tétracarbonylé d'osmium^{2,3}, $\text{OsH}_2(\text{CO})_4$, nous a incités à choisir ce dérivé comme produit de départ pour nos recherches.

En réduisant le dihydruure $\text{OsH}_2(\text{CO})_4$ avec du sodium granulé dans un solvant inerte comme le tétrahydrofurane (THF) le sel de sodium $[\text{Na}][\text{OsH}(\text{CO})_4]$ a été obtenu:



L'existence en solution de ce monoanion a été confirmée par des spectres rmn et infrarouges. Le spectre rmn donne un seul pic à 20,24 τ et par acidification ce signal est shifté vers 18,84 τ , absorption caractéristique de $\text{OsH}_2(\text{CO})_4$.

Dans l'infrarouge vers 2000 cm^{-1} 4 bandes d'absorption ont été observées: 2010 cm^{-1} (moyenne), 1949 cm^{-1} (forte), 1881 cm^{-1} (très forte) et 1848 cm^{-1} (forte). Ce

* Publication préliminaire présentée à la Session d'hiver de la Société suisse de chimie à Neuchâtel, 15 février 1969.

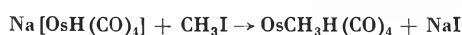
¹ F. L'ÉPLATTENIER, *Inorg. Chem.* (sous presse).

² F. CALDERAZZO et F. L'ÉPLATTENIER, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 1220.

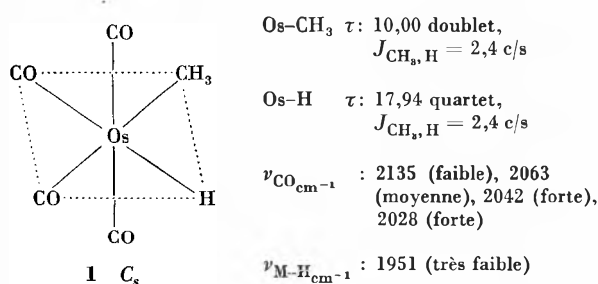
³ F. L'ÉPLATTENIER et F. CALDERAZZO, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 2092.

spectre est tout à fait conforme à celui de $[\text{FeH}(\text{CO})_4]^-$ publié par THOMAS⁴, qui avait attribué une structure bipyramidale trigonale de symétrie moléculaire C_{3v} à ce composé avec une liaison fer-hydrogène. La présence du monoanion $[\text{OsH}(\text{CO})_4]^-$ dans ces solutions de réduction du dihydruure est aussi confirmée par la synthèse de ce complexe $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{OsH}(\text{CO})_4]_2$, obtenu par addition d'une solution aqueuse de $\text{Ni}(\text{phen})_3^{2+}$ et d'une solution de $[\text{OsH}(\text{CO})_4]^-$ dans THF.

Ce sel de sodium $\text{Na}[\text{OsH}(\text{CO})_4]$ se comporte comme un nucléophile très actif et réagit avec du iodure de méthyle par exemple pour donner $\text{OsCH}_3\text{H}(\text{CO})_4$:



Cet hydruure méthylé n'a pas pu être isolé à l'état pur en raison de son instabilité thermique; mais son existence et sa structure en solution ont pu être démontrées à l'aide de spectres infrarouges et rmn.



Dans le spectre rmn de $\text{OsCH}_3\text{H}(\text{CO})_4$ en solution dans THF, on observe un doublet à 10,00 τ avec une constante de couplage $J_{\text{CH}_3, \text{H}} = 2,4 \text{ c/s}$, attribué aux hydrogènes du groupement méthyle et un quartet à champ élevé ($\tau = 17,94$; $J_{\text{CH}_3, \text{H}} = 2,4 \text{ c/s}$) signal caractéristique pour un hydrogène coordonné à un métal de transition.

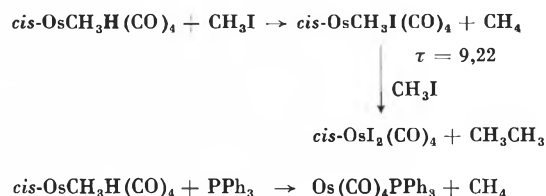
Le rapport des surfaces intégrées pour ces différents types d'hydrogènes (3:1) confirme la présence d'un groupement méthyle pour chaque hydrogène relié directement à l'osmium. Dans l'infrarouge, aux alentours de 2000 cm^{-1} , on observe cinq bandes d'absorptions; ceci est conforme à une symétrie moléculaire C_s , c'est-à-dire à la formation du dérivé *cis*. En effet, le spectre d'un tel isomère doit se présenter sous la forme de quatre bandes fondamentales d'extension C-O ($3A' + A''$) et d'une bande fondamentale d'extension métal-hydrogène (A'). Par comparaison avec le spectre de $\text{OsH}_2(\text{CO})_4$ et en raison de sa faible intensité, la bande à 1951 cm^{-1} a été attribuée à une vibration d'extension métal-hydrogène.

Thermiquement, cet hydruure méthylé d'osmium est nettement moins stable que $\text{OsH}_2(\text{CO})_4$. A 20° , il se décompose assez rapidement avec dégagement de méthane:

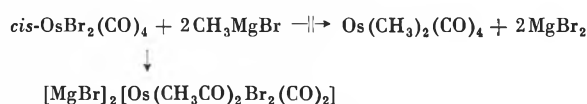


⁴ J. P. THOMAS, Ph. D. Thesis, Purdue University, June 1962.

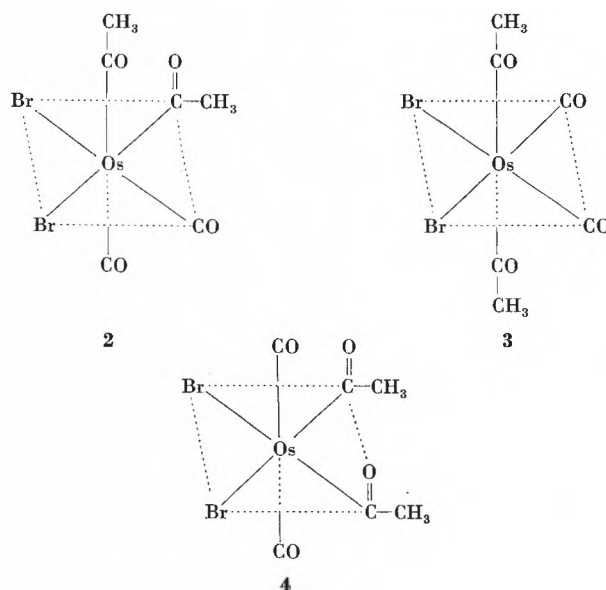
Cette décomposition est fortement accélérée en présence de nucléophiles. L'iodure de méthyle ou la triphénylphosphine (PPh_3) provoque un dégagement très rapide de méthane à température ambiante avec la formation de $\text{OsCH}_3\text{I}(\text{CO})_4$ et des traces de diiodure $\text{OsI}_2(\text{CO})_4$ ou du dérivé monosubstitué $\text{Os}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$, déjà décrit précédemment⁵:



Une méthode courante de synthèse de dérivés alkylés ou arylés de métaux de transition est la réaction d'un halogénure métallique avec un réactif de GRIGNARD⁶. Cependant, la réaction du dibromure tétracarbonylé d'osmium avec le bromure de méthylmagnésium ne donne pas un dérivé méthylé d'osmium comme prévu, mais un anion acétylé, comme indiqué ci-dessous:



La grande réactivité électrophilique des carbones des fonctions acétyles provoque une addition nucléophile du GRIGNARD sur ces fonctions carbonyles, sans rupture de la liaison osmium-brome. Les deux bromes restant en position *cis* comme dans le produit de départ, trois isomères géométriques sont encore possibles pour un tel dérivé:



⁵ F. L' EPLATTENIER et F. CALDERAZZO, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 1290.

⁶ M. L. H. GREEN, *Organometallic Compounds, Vol. 2: The Transition Elements*, 3^e édition, Methuen, Londres 1968.

Le spectre rmn avec deux singulets d'intensité égale à 7,39 τ et 7,63 τ , suggère la présence de deux groupements acétyles non-équivalents. Les structures 3 et 4 sont donc exclues. La structure 2 est aussi en accord avec le spectre infrarouge: deux bandes d'extension C=O d'intensité comparable à 2022 cm^{-1} et 1935 cm^{-1} . Pour le groupement CO de la fonction acétyle, une seule bande assez large à 1552 cm^{-1} est observée.

La position relativement basse de cette vibration, qui est comparable à celle obtenue pour



indique une délocalisation partielle de la charge anionique sur les groupements acétyles.

F. L'EPLATTENIER

Institut de chimie, Université de Neuchâtel, 2000 Neuchâtel

[†] F. CALDERAZZO et K. NOACK, *J. Organomet. Chem.* 4 (1965) 250.

Das Potential in der Umgebung einer Ionenladung in wässrigen Elektrolytlösungen*

Summary

The exchange of a proton (or of the ion CH_3Hg^+) between two donors differing by an electric charge only (Fig. 1, 2) is governed exclusively by electrostatic forces, and ΔG of such a process gives some experimental information on the effective dielectric constant ϵ_e to be used in considering the interaction of ions in solution. The enthalpy change ΔH of the proton transfer process on the other hand is dependent not only on ϵ_e , but also on $\partial\epsilon_e/\partial T$. The results (Fig. 3 and 4) explain the fact that ion association due to electrostatic forces (hard donors and acceptors) are entropy controlled mainly.

Schon 1923 postulierte N. BJERRUM¹, daß die beiden Aciditätskonstanten einer symmetrischen Dicarbonsäure deshalb voneinander verschieden seien, weil das zweite Wasserstoffion von der negativen Ladung wegtransportiert werden muß, welche bei der ersten Dissoziation auf der Molekel zurückbleibt. Ganz allgemein verlassen die H^+ zweiprotoniger Säuren die Molekel stufenweise, unabhängig vom Ladungszustand der Säure, was vor allem darauf zurückzuführen ist, daß das erste die Säuremolekel verlassende Proton im Felde des zweiten, das zweite aber nicht im Felde des ersten wegtransportiert wird.

Beim Vergleich der beiden Dissoziationsschritte betrachtet man zwei Protonendonatoren I und II, die sich durch eine Ionenladung voneinander unterscheiden:

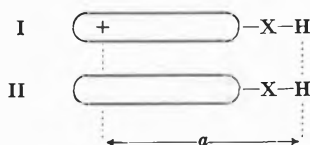


Abb. 1

Wenn die aciden Gruppen von I und II völlig identisch sind in bezug auf die Bindungsenergie für das acide Proton, so mißt ihr pK -Unterschied die Energie, welche beim Wegtransport des H^+ von der Ionenladung aus dem Abstand a ins Unendliche zu gewinnen ist. Der pK -

Unterschied ist deshalb auch ein Maß für das Potential der Ionenladung am Ort des aciden Protons². Die beiden sich um eine Ionenladung unterscheidenden Säuren müssen dabei nicht unbedingt die Dissoziationsstufen derselben zweiprotonigen Säure sein.

Carbonsäuren sind eher ungünstig für derartige Betrachtungen, weil die Deprotonierung von $-\text{COOH}$ zur symmetrisch gebauten Carboxylatgruppe führt, ein Vorgang, der mit einer Verlagerung von Elektronendichte verbunden ist. Bei der Deprotonierung einer Ammoniumgruppe ($-\text{NH}_3^+ \rightarrow -\text{NH}_2$) oder eines Mercaptans ($-\text{SH} \rightarrow -\text{S}^-$) kann man mit viel größerer Berechtigung annehmen, daß lediglich das Proton das Orbital verläßt und die Elektronendichteverteilung sich dabei nur unwesentlich ändert. Anstatt die Stabilität von zwei Protonkomplexen wie I und II kann man auch diejenige zweier Metallkomplexe vergleichen, die sich um eine Ionenladung voneinander unterscheiden³. Günstig sind in dieser Beziehung Methylquecksilberkomplexe, weil CH_3-Hg^+ , wie H^+ , nur eine einzige Koordinationsstelle betätigt⁴.

An folgenden Säurepaaren wurden die Verhältnisse studiert:

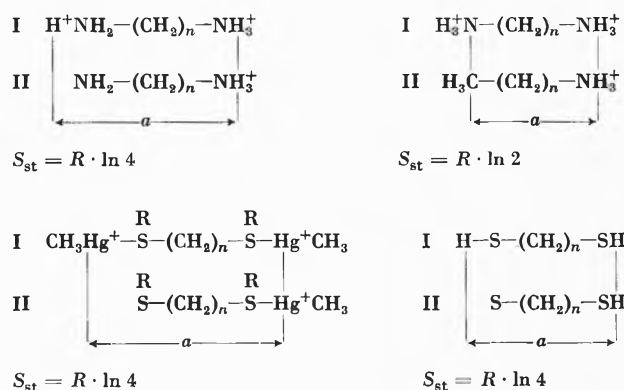


Abb. 2

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 15. Februar 1969 in Neuenburg.

¹ N. BJERRUM, *Z. physik. Chem.* 106 (1923) 219.

² G. SCHWARZENBACH, *Z. physik. Chem.* 176 (1936) 133.

³ G. SCHWARZENBACH und W. SCHNEIDER, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 1931.

⁴ M. SCHELLENBERG, Diss. ETH 3408 (1963).

Mit ΔG , ΔS und ΔH bezeichnen wir den Unterschied der thermodynamischen Daten der beiden zu vergleichenden Säuren I und II:

$$\Delta G = -2,305 \cdot R \cdot T \cdot (pK_I - pK_{II})$$

$$\Delta S = \Delta S_I - \Delta S_{II}$$

$$\Delta H = \Delta H_I - \Delta H_{II}$$

Die elektrische Arbeit zum Wegtransport eines Ions der Ladung $+e$ (H^+ oder CH_3Hg^+) von der Ladung, um die sich die Glieder eines Paares voneinander unterscheiden (ebenfalls eine Elektronenladung $+e$), beträgt pro Mol:

$$A_{el} = N \cdot \frac{e^2}{a \cdot \epsilon_e} \quad (1)$$

Damit erhalten wir für die thermodynamischen Größen:

$$\Delta G = -T \cdot S_{st} - A_{el}, \quad (2)$$

$$\Delta S = S_{st} - A_{el} \cdot \left(\frac{1}{\epsilon_e} \cdot \frac{\partial \epsilon_e}{\partial T} \right), \quad (3)$$

$$\Delta H = -A_{el} \cdot \left(1 + \frac{T}{\epsilon_e} \cdot \frac{\partial \epsilon_e}{\partial T} \right), \quad (4)$$

wobei der statistische Faktor S_{st} den Unterschied der Anzahl der aciden und basischen Gruppen in I und II bzw. deren Dissoziationsprodukte berücksichtigt.

Als Dielektrizitätskonstante (DK) für die Berechnung von A_{el} darf in Gleichung (1) nicht einfach die makroskopische DK ϵ von etwa 80 eingesetzt werden, sondern eine effektive DK ϵ_e , die wesentlich kleiner sein muß als ϵ , wegen der in den starken Feldern in der Umgebung der Ionenladung eintretenden dielektrischen Sättigungserscheinungen, deren theoretische Behandlung auf bisher nicht überwundene Schwierigkeiten stößt^{5,6}. Mit (2) läßt sich nun aber A_{el} experimentell gewinnen und mit (1) auch ein empirischer Wert für ϵ_e erhalten. Die Reaktionsenthalpie ΔH des Proton- bzw. CH_3Hg^+ -Austausches zwischen der Säure I und der zu II korrespondierenden Base liefert uns mit (4) auch die Temperaturabhängigkeit der effektiven DK.

Die Resultate haben folgendes ergeben:

1. Wenn man ϵ_e als Funktion von a aufträgt, erhält man mit allen vier Paaren (Abb. 2) dieselbe Kurve (Abb. 3 und Zitat²).
2. Die effektive DK sinkt ab von 80 auf etwa 17, wenn der Abstand a von 15 auf 4,5 Å zurückgeht (Abb. 3).
3. Die Temperaturabhängigkeit von ϵ_e ist negativ, aber numerisch sehr viel kleiner als diejenige der Makro-DK (Abb. 4): $-0,25$ bei $a \approx 10$ Å; $-0,04$ bei $a = 4,5$ Å; im Vergleich zu $\partial \epsilon / \partial T = -0,386$ (20°) für die Makro-DK.

⁵ H. SACK, *Physik. Z.* 27 (1926) 206, 28 (1927) 199.

⁶ J. B. HASTED et al., *J. Chem. Physics* 16 (1948) 1, 11.

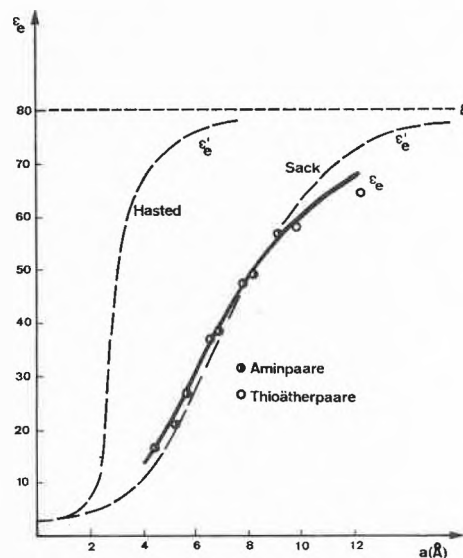


Abb. 3. Die effektive Dielektrizitätskonstante ϵ_e als Funktion des Abstandes von einer Ionenladung. Die Werte ϵ_e sind mit Modellvorstellungen berechnet zur Deutung der durch Elektrolyte bewirkten Verkleinerung der Dielektrizitätskonstante von Wasser^{5,6}. Man beachte, daß ϵ_e und ϵ'_e verschieden definiert sind*

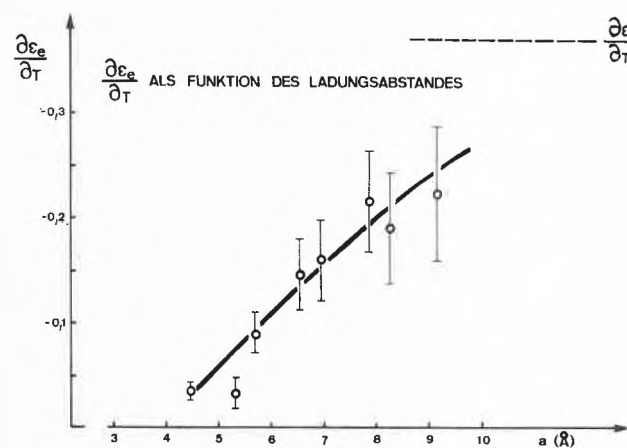


Abb. 4. Die Temperaturabhängigkeit der effektiven Dielektrizitätskonstanten. Die Unsicherheit der Meßdaten ist durch die Länge der senkrechten Striche angedeutet. Sie ist deshalb so groß, weil $\partial \epsilon_e / \partial T$ aus der Differenz zweier Zahlen ähnlicher Größe erhalten wird (Gleichung 4)

4. Wenn man die Makro-DK einsetzt, erhält man für den Klammerausdruck der Gleichung (4) $-0,4$, so daß ΔH positiv wird und numerisch etwa 40% von ΔG ausmachen sollte. Das Experiment zeigt aber, daß ΔH

* ϵ'_e mißt die Polarisierbarkeit des Lösungsmittels im Abstand a (s. Zitate⁵ und ⁶), so daß folgende Beziehung gilt:

$$\int_{a=\infty}^a \frac{e^2}{\epsilon'_e \cdot a^2} \cdot da = \frac{e^2}{\epsilon_e \cdot a}$$

Da ϵ'_e eine Funktion von a ist, sind ϵ'_e und ϵ_e nicht identisch; vielmehr muß ϵ_e größer sein als ϵ'_e . Daß man experimentell findet, daß ϵ_e eher kleiner ist als ϵ'_e , kommt davon her, daß zwischen den beiden sich beeinflussenden Ionenladungen der Säurepaare sich die Kohlenwasserstoffkette befindet (s. Abb. 1).

nur wenig von Null abweicht, weil $(-\partial \epsilon_e / \partial T)$ mit abnehmendem Abstand a prozentual rascher kleiner wird als ϵ_e , so daß gilt:

$$\frac{T}{\epsilon_e} \cdot \frac{\partial \epsilon_e}{\partial T} \approx -1.$$

5. Die beiden Ionenladungen der Säure I beeinflussen sich wegen dem organischen Träger, auf welchem sie sitzen, stärker, als wenn sich lediglich das Lösungsmittel dazwischen befände. Wenn der Träger voluminöser gemacht wird, so sinkt bei gleichbleibendem Abstand sowohl ϵ_e als auch $-\partial \epsilon_e / \partial T$.

6. Diese Befunde sind zum Verständnis der lediglich durch Coulomb-Kräfte bedingten Komplexbildung von Bedeutung. Es ist gut bekannt, daß solche Assoziatbildungen schwach exotherm oder schwach endotherm sein können ($\Delta H \approx 0$) und daß das Addukt seine Bildung vor allem einer großen positiven Reaktionsentropie verdankt⁷.

TH. LANDIS und G. SCHWARZENBACH

Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH, Zürich

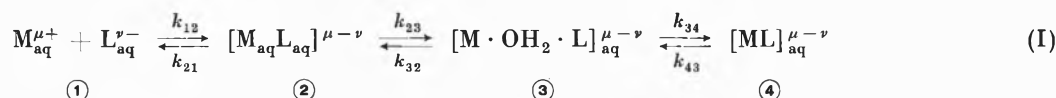
⁷ S. AERLAND, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 306.

Die Substitutionslabilität der Metall(III)-aquoionen*

Summary

The rare earth metal ions show a characteristic nonlinear correlation between $\log k_{34}$ (k_{34} : rate constant of the water substitution in the inner coordination sphere) and the reciprocal ionic radius. Similar correlations with thermodynamic parameters are found and discussed in terms of the structure of the aquo ions.

Mittels der von EIGEN und Mitarbeitern¹ entwickelten chemischen Relaxationsmethoden ist es gelungen, grundlegende Fragen über Eigenschaften von Metallionen in Lösung zu beantworten. Es ist möglich geworden, auch von labilen Komplexen das dynamische Verhalten quantitativ zu erfassen. So konnte u. a. der Mechanismus der Metallkomplexbildung im Prinzip aufgeklärt werden.



EIGEN und TAMM² haben gefunden, daß bei der Reaktion eines Metallions mit einem Komplexbildner L die H₂O-Moleküle in den verschiedenen Koordinationsschalen stufenweise substituiert werden [siehe Reaktionsschema (I)]. Im allgemeinen ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Substitution in der inneren Koordinationsschale des Metallions. Die Geschwindigkeit dieses Schrittes (③ → ④) ist charakteristisch für das Metallion, jedoch weitgehend unabhängig von der Natur des substituierenden Liganden, da hier offenbar ein dissoziativer Mechanismus bevorzugt wird. Die cha-

rakteristische Geschwindigkeitskonstante für die H₂O-Substitution (k_{34}) ist mit der Bruttogeschwindigkeitskonstante $\vec{k}$ durch die Gleichgewichtskonstante K_{13} für die Besetzung der benachbarten Koordinationsschale verknüpft (Gleichgewicht ① ⇌ ③), und es gilt in vielen Fällen: $\vec{k} = K_{13} \cdot k_{34}$.

Bei den Metallionen mit edelgasähnlicher Elektronenkonfiguration ist ein einfacher Zusammenhang zwischen k_{34} und dem Radius sowie der Ladung des Metallions festgestellt worden³. Je kleiner der Radius und je höher die Ladung des Metallions, um so fester sind die zu substituierenden H₂O-Moleküle gebunden, um so langsamer erfolgt daher ihre Substitution. Beim Vorliegen elektrostatischer Wechselwirkung zwischen Metallion und H₂O

ist es verständlich, wenn in einem beschränkten Bereich eine lineare Abhängigkeit zwischen $\log k_{34}$ und dem reziproken Ionenradius r besteht. Mit dieser einfachen Regel³ kann die Substitutionslabilität der Alkaliionen, der zweiwertigen d^0 -, d^5 - und d^{10} -Kationen erstaunlich gut beschrieben werden. Es schien zunächst, daß sie auch auf die dreiwertigen Metallionen anwendbar sei. Die k_{34} -Werte der kleinen M(III)-Aquoionen wie Al ($\approx 1 \text{ sec}^{-1}$), Fe ($\approx 10^2 \text{ sec}^{-1}$) und Ga ($\approx 10^3 \text{ sec}^{-1}$) entsprechen nämlich tatsächlich den Erwartungen dieser Regel.

Die Grenzen dieser Regel konnten anhand der Untersuchung der Substitutionslabilität der Ionen der Seltenen Erden aufgezeigt werden⁴. Die dreiwertigen Lanthaniden, deren Ionenradien mit zunehmender Ord-

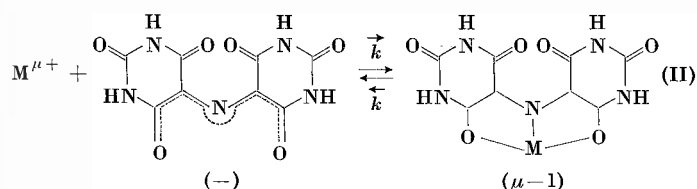
* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 15. Februar 1969 in Neuenburg.

¹ M. EIGEN und L. DE MAEYER, in *Technique of Organic Chemistry* (A. WEISSBERGER, Ed.), 2nd edition, Vol. VIII/2, Interscience, New York 1963.

² M. EIGEN und K. TAMM, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 66 (1962) 107.

³ M. EIGEN, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 67 (1963) 753; *Pure Appl. Chem.* 6 (1963) 97.

⁴ G. GEIER, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 69 (1965) 617; *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 94.



nungszahl kontinuierlich kleiner werden, eignen sich wie sonst keine andere Metallgruppe ganz besonders gut zur systematischen Untersuchung des Einflusses der Ionengröße auf das komplexchemische Verhalten. Es hat sich herausgestellt, daß das Murexid-System (II) bestens geeignet ist zur Bestimmung der charakteristischen Geschwindigkeitskonstante⁴. Der Farbstoff Murexid bildet mit den Metallionen verschieden gefärbte Komplexe. Der Relaxationsvorgang kann deshalb mittels einer Temperatursprung-Apparatur direkt optisch verfolgt werden. In Abb.1 sind die Bruttogeschwindigkeitskonstanten ($\log k$) in Funktion des reziproken Ionenradius aufgetragen.

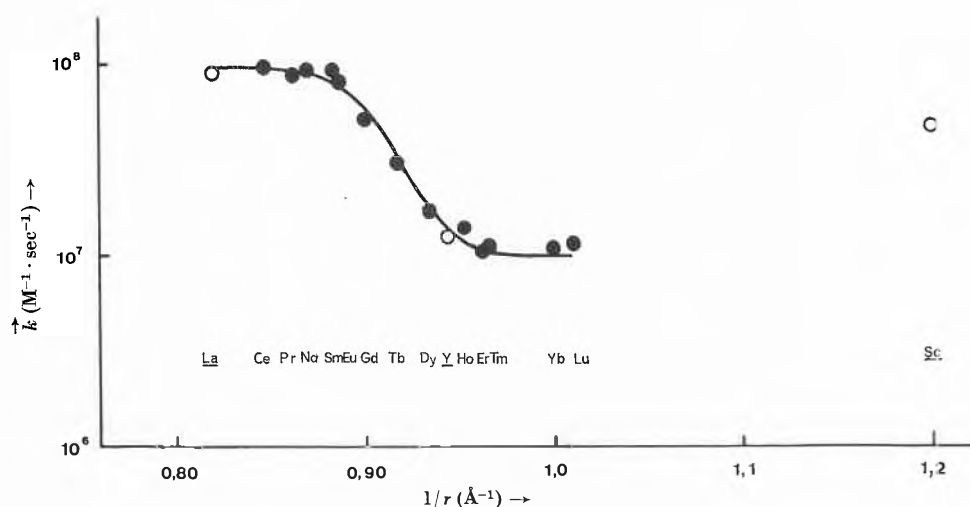


Abb.1. Geschwindigkeitskonstante $\log k$ als Funktion des reziproken Ionenradius (nach GOLDSCHMIDT)

Aufgrund elektrostatischer Betrachtungen kann abgeschätzt werden, daß K_{13} für alle Lanthaniden etwa 1 beträgt. Die numerischen Werte für k_{34} sind deshalb etwa von derselben Größe wie die experimentell bestimmbaren k -Werte.

An diesen Konstanten sind drei Aspekte bemerkenswert:

1. Im Gegensatz zur Ladung-Radius-Regel reagieren diese dreiwertigen Metallionen wesentlich schneller als zweiwertige d^0 - und d^5 -Kationen mit vergleichbarem Ionenradius (Mg^{2+} : $r = 0,78 \text{ \AA}$, $k_{34} \approx 10^5 \text{ sec}^{-1}$; Mn^{2+} : $r = 0,91 \text{ \AA}$, $k_{34} \approx 4 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$). Vor allem Sc^{3+} und die schweren Lanthaniden reagieren um Größenordnungen schneller als erwartet.
2. Die Geschwindigkeitskonstanten variieren über diesen relativ großen Ionenradienbereich nur innerhalb einer Größenordnung.
3. Die Geschwindigkeitskonstanten stehen in keiner einfachen Beziehung zum Ionenradius.

Es konnte inzwischen bestätigt werden, daß diese Geschwindigkeitskonstanten tatsächlich für die Lanthaniden charakteristisch sind und nicht wesentlich vom Murexid abhängen. Die H_2O -Austauschgeschwindigkeitskonstanten ($\text{O}^{17}\text{-NMR}$) sind von derselben Größenordnung⁵ wie die entsprechenden k_{34} -Werte. Außerdem sind die k -Werte für die Liganden Oxalat⁶ und Anthranilat⁷ von derselben Größenordnung und verlaufen innerhalb der Lanthanidenreihe ähnlich wie beim Murexid. Wir konnten auch zeigen, daß die Koordinationszahl der Lanthaniden in den Aquoionen konstant ist und wahrscheinlich 9 beträgt⁸.

Der scheinbar eigentümliche Verlauf der H_2O -Substitutionsgeschwindigkeitskonstanten kann folgendermaßen gedeutet werden. Die Labilisierung der Koordinationsschale der dreiwertigen Seltenen Erden ist eine direkte Folge der erhöhten Koordinationszahl. Die benötigte Energie zur Aufbrechung einer Metall- H_2O -Bindung ist bei einer Neuerkoordinierung kleiner als bei oktaedri-

scher Anordnung. Im Bereich von La bis Eu ist die Komplexbildungsgeschwindigkeit maximal. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist hier nicht die Substitution in der inneren Koordinationsschale ($3 \rightarrow 4$). Diese ist hier nämlich stark gekoppelt mit derjenigen in der äußeren Schale ($2 \rightarrow 3$), und es ist deshalb verständlich, daß die k -Werte in diesem Bereich nicht variieren. (Die Substitutionsgeschwindigkeiten in den äußeren Schalen der Metallionen hängen nur von der Oxydationsstufe, nicht aber vom Ionenradius des Metalls ab².) Mit abnehmendem Ionenradius wird aber k_{34} kleiner, und damit die Substitution in der inneren Koordinations-

⁵ D. FIAT und J. REUBEN, Weizmann Institute, persönliche Mitteilung.

⁶ A. J. GRAFFEO und J. L. BEAR, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 30 (1968) 1577.

⁷ H. B. SILBER, R. D. FARINA und J. H. SWINEHART, *Proceedings of the XIth International Conference on Coordination Chemistry, Haifa 1968*, 165.

⁸ G. GEIER und U. KARLEN, *Proceedings of the XIth International Conference on Coordination Chemistry, Haifa 1968*, 159.

schale bei den auf Eu folgenden Ionen geschwindigkeitsbestimmend für den Gesamtvorgang (I). In der Reihe Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er vermindert sich die Substitutionslabilität entsprechend der bekannten Regel. Die k_{34} - bzw. k -Werte für Tm, Yb, Lu erfahren allerdings keine weitere Verminderung mehr, sondern bleiben innerhalb der Meßgenauigkeit konstant. Dies beweist, daß für die Labilität der Ln-OH₂-Bindung der Ionenradius nicht ausschlaggebend ist. Offenbar gilt die Ladung-Radius-Regel nur für oktaedrische Komplexe. Sofern keine Ligandfeldstabilisierungseffekte wirksam sind, kompensieren sich dann die verschiedenen Terme des Wechselwirkungspotentials für die M-OH₂-Bindung (M: I-, II- oder III-wertig) zu einer linearen Beziehung zwischen $\log k_{34}$ und $1/r$. Bei der Neunerkoordination⁹, wie sie bei den Aquoionen der Lanthaniden auftritt, sind nicht mehr alle H₂O-Moleküle äquivalent, 6 H₂O-Moleküle sitzen auf den Ecken eines trigonalen Prismas, 3 H₂O-Moleküle ragen aus den Prismenflächen in der Höhe des Zentralions. Es gibt dreierlei H₂O-H₂O-Abstände, die sich mit kleiner werdendem Ionenradius nicht in gleicher Weise ändern. Es ist deshalb verständlich, wenn sich die Abstoßungsterme im Bereich der kleinen Ionen (Er, Tm, Yb, Lu) relativ stärker auswirken als bei den größeren Ionen der Lanthanidenserie. Daß der Verlauf der $\log k_{34}$ -Werte in der Tat charakteristisch ist für die Struktur der Wasserhülle zeigt sich auch darin, daß die entsprechenden $\log k$ -Werte der H₂O-Substitution bei den Ln-EDTA(OH₂)_x-Komplexen in ganz anderer Weise mit $1/r$ korrelieren.

Es ist interessant, daß auch mit thermodynamischen Parametern von H₂O-Substitutionen bei Aquoionen ähnliche, nichtlineare Korrelationen mit $1/r$ bestehen. Als Beispiel seien die ΔH -Werte für die Komplexbildung mit verschiedenen Chelatliganden erwähnt. In Abb. 2 sind die Enthalpieänderungen in Funktion der Ordnungszahl aufgetragen.

Bei diesen Reaktionen werden den Lanthanid-Ionen stets 9 Ligandatome angeboten, die sämtliche koordi-

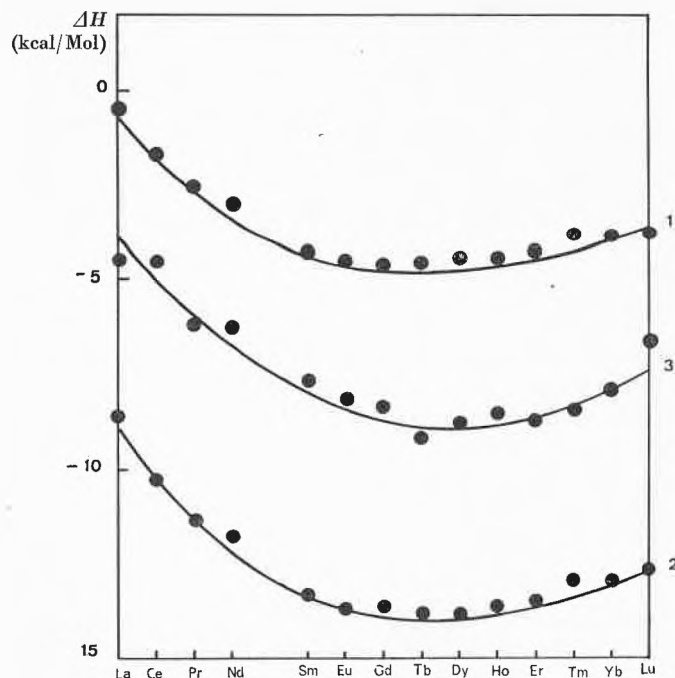
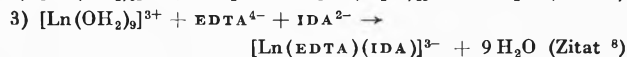
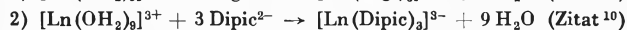


Abb. 2. ΔH -Werte für die Substitution von 9 H₂O-Molekülen



Digl = Diglycolat

Dipic = Dipicolinat

IDA = Iminodiacetat

EDTA = Äthylendiamintetraacetat

nerten H₂O-Moleküle zu substituieren vermögen. Der wiederum ungewöhnliche Trend innerhalb der Lanthanidenreihe hängt ebenfalls mit der Besonderheit der Neunerkoordination zusammen.

G. GEIER

Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH, Zürich

⁹ L. HELMHOLTZ, *J. Amer. Chem. Soc.* 61 (1939) 1544.

¹⁰ I. GRENTHE, *Acta Chem. Scand.* 17 (1963) 2487.

Eine neue Peptidsynthese:

Abspaltung des *o*-Nitrophenylsulfenyl (NPS)-restes *in situ* während der Synthese mit Thiophenylestern*

Summary

Thiophenylesters of acylated aminoacids react in high yield with NPS-protected** esters of aminoacids to dipeptides and disulfides. The reaction depends strictly on catalysis of imidazole. Protected peptides were shown to react in the same manner. Under the same conditions yields were found better in the peptide synthesis with NPS-protected esters of aminoacids than in the synthesis with unprotected esters of aminoacids.

* Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, Jahnstraße 29, Abteilung Chemie, Direktor: Prof. Dr. Th. WIELAND, und dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main, ehemaliger Direktor: Prof. Dr. Th. WIELAND.

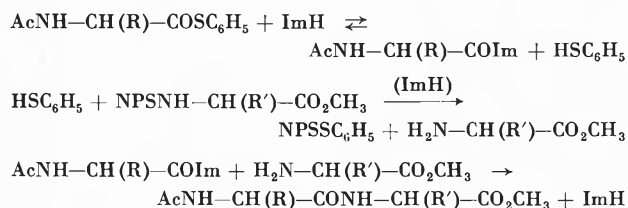
Eingegangen am 21. Februar 1969.

** Benutzte Abkürzungen: NPS = *o*-Nitrophenylsulfenyl-; Z = Carboxybenzyloxy-; Boc = *t*-Butyloxycarbonyl-; For = Formyl-.

Die von I. GOERDELER und A. HOLST¹ sowie von L. ZERVAS und Mitarbeitern² empfohlene Abspaltung des NPS-Schutzrestes mit Chlorwasserstoff in Äther oder Eisessig führt zu *o*-Nitrophenylsulfenylchlorid als energiereichem Reaktionsprodukt, das anwesendes Tryptophan zu 2-Tryptophyl-*o*-nitrophenylthioäthern umsetzen kann³.

Weniger energiereiche Verbindungen erhielt K. PODUSKA bei der Acidolyse des NPS-Restes in Alkoholen. Die entstehenden Sulfensäureester reagieren nicht mehr mit Aminen und wurden bei weiteren Syntheseschritten nicht entfernt⁴. Die Spaltung der S-N-Bindung gelingt auch durch den nukleophilen Angriff von Thiolen am Schwefelatom. A. FONTANA und Mitarbeiter⁵ empfehlen zur selektiven Entfernung des NPS-Restes Thiophenol oder Thioglykolsäure, die mit dem Schutzrest reaktions-träge Disulfide bilden.

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß die Abspaltung des NPS-Restes und die Verknüpfung zum Peptid in *einem* Schritt mit hohen Ausbeuten zu bewerkstelligen sind. Die Peptidbildung aus NPS-geschütztem Aminosäurealkylester und acyliertem Aminosäurethiophenylester ist jedoch nur in Gegenwart von Imidazol (ImH) möglich. In der Reaktionsfolge dürfte durch Imidazolidbildung aus dem Thiophenylester freigesetztes Thiophenol den NPS-Rest abspalten. Auch diese Spaltung ist durch Imidazol – als Base oder als bifunktionelles Agens – katalysiert. Im einzelnen werden folgende Schritte angenommen:



Erstaunlicherweise erleichtert der NPS-Rest an der Esterkomponente den Umsatz; das Dipeptid entsteht in analoger Reaktion aus freiem Aminosäureester mit geringerer Ausbeute als aus dem noch geschützten Aminosäureester.

Die Peptidsynthese kann unter sehr milden Bedingungen geführt werden. So reagieren 1 mMol Z-L-Alanin-thiophenylester und 1 mMol NPS-L-Phenylalaninmethylester mit 4 mMol Imidazol in 1 ml absolutem Tetrahydrofuran bei 45°C unter Rühren in 30 min zu 85 bis 90% rohkristallinem (umkristallisiert: 75 bis 78%) Z-L-Alanyl-L-phenylalaninmethylester. Zusatz von 0,2

mMol Thiophenol erhöht die Ausbeute an Reinprodukt auf 88%.

Die Bildung der Peptide ist nicht an absolutes Tetrahydrofuran als Lösungsmittel gebunden. Sie gelingt auch in der Schmelze, oder in absolutem Dimethylformamid, absolutem Pyridin, Dimethylsulfoxid oder absolutem Dioxan. In Alkoholen tritt Umesterung des Thiophenylesters als stark konkurrierende Reaktion ein. Dabei sinkt die Ausbeute an Dipeptid ab: sie betrug in absolutem Methanol weniger als 5%, in Isopropanol 39%. In nicht gereinigtem *t*-Butanol wurden 78% Dipeptid erhalten. Der Umsatz verlief in diesem Alkohol langsamer als in allen anderen Lösungsmitteln, aber ohne nachweisbare Bildung des *t*-Butylesters. Dimethylformamid vermag hier nicht, wie in Versuchen von WIELAND und KAHLE beschrieben⁶, den bifunktionellen Katalysator zu ersetzen. Ohne Imidazol kommt auch in Dimethylformamid die Reaktion nicht in Gang. 1,2,4-Triazol und Tetrazol katalysieren die Reaktion nicht.

Der Methylester (als Schutzgruppe) reagiert bis 70°C nicht mit dem Imidazol, kann also als Carboxyl-Schutzgruppe verwendet werden. Für die Aminogruppe wurden neben dem Carboxyoxyschutzrest der *t*-Butyloxycarbonylrest und der Formylrest als stabil erkannt. Auch der S-Benzylrest veränderte sich nicht. Versuche, die Thiophenylester durch sauerstoffhaltige aktivierte Ester, z. B. *p*-Nitrophenylester, zu ersetzen, lieferten keine befriedigenden Ergebnisse. Die hier als Reaktionsprodukt zu erwartenden Sulfensäure-*p*-nitrophenylester (*o*)-NO₂C₆H₄-S-O-C₆H₄(*p*)NO₂ konkurrieren durch ihre Aktivität mit der aktivierten Aminosäure und sind dadurch dem im anderen Fall entstehenden asymmetrischen Disulfid unterlegen. Die Ausbeute betrug 17% Dipeptid.

Die allgemeine Anwendbarkeit der Thioester-Methode wurde durch Synthese einiger Dipeptide (Tabelle 1) und höherer Peptide (Tabelle 2) bewiesen.

Die Racemisierung wurde mit Hilfe des Anderson-Tests⁷ bestimmt. Beim Umsatz von Z-Glycyl-L-Phenylalanylthiophenylester mit NPS-Glycinäthylester wurden 12% Racemat gefunden; für die analoge Reaktion mit *p*-NO₂-Thiophenylester lag der Wert bei 4% (von insgesamt 85%).

Ein großer Vorteil der Synthese ist die einfache Aufarbeitung. Das als Nebenprodukt anfallende (*o*)-Nitrophenyldisulfid ist in Benzol, ja sogar in Petroläther 30/80 löslich und kann bei gut kristallisierenden, benzolunlöslichen Peptidderivaten durch Digerieren entfernt werden.

Die zur Aufarbeitung der Standardansätze benutzte Filtration der rohen Reaktionsgemische über eine kleine Kieselgelsäule (siehe experimentellen Teil), ist ebenfalls einfach und wurde bei allen Dipeptidansätzen mit Erfolg angewandt. Dabei wurden die Disulfide, nicht umgesetzt-

¹ I. GOERDELER und A. HOLST, *Angew. Chem.* 71 (1959) 775.

² L. ZERVAS, D. BOROVAS und E. GAZIS, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 3660.

³ E. SCOFFONE, A. FONTANA und R. ROCCHI, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 25 (1966) 170.

⁴ K. PODUSKA, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 33 (1968) 3779.

⁵ A. FONTANA, R. MARCHIORI, L. MORODER und E. SCOFFONE, *Tetrahedron Letters* 1966, 2985.

⁶ TH. WIELAND und W. KAHLE, *Liebigs Ann. Chem.* 691 (1966) 212.

⁷ G. W. ANDERSON und F. M. CALLAHAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2902. G. W. ANDERSON und R. W. YOUNG, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 5307.

Tabelle 1. N-Acyldipeptidmethylester, dargestellt unter Standardbedingungen

	Ausbeute (roh)	Ausbeute nach Umkristallisation	Schmelzpunkt (unkorrigiert)	$[\alpha]_{405}^{25}$ in Methanol
1 Z-Ala-Phe-OMe	90	78	101	— 24,3 *
2 Z-Trp-Phe-OMe	74 (Öl)	65	127	— 47,0 **
3 Boc-Hyp-Phe-OMe	76 (Öl) ***	—	—	—
4 Z-Ala-Val-OMe	86	75	82	— 87,9
5 Z-Ala-Ala-OMe	97	92	100	— 120,3
6 Boc-Cys (SBz)-Phe-OMe	72 (Öl)	62	150	schwer löslich
7 Z-Ala-Cys (SBz)-OMe	66	60	128	schwer löslich
8 Boc-Cys (SBz)-Cys (SBz)-OMe	83	75	85	schwer löslich
9 Z-Gly-Phe-OMe	83 (Öl)	—	—	—
10 For-Leu-Phe-OMe	79	67	113	— 105,0

* Gleicher Drehwert, wenn das Peptid über gemischte Anhydride dargestellt wurde.

** Gleiches Resultat, wenn die Reaktion 10 min bei 70° geführt wurde.

*** Nach 30 min nur halber Umsatz; daher wurde die Reaktionszeit auf 60 min verlängert. Auch nach dieser Zeit sind noch Reste Thiophenylester unumgesetzt.

Tabelle 2. Nach der vorliegenden Methode * hergestellte Tri-, Tetra- und Pentapeptide

	Aktivierte Komponente	Äquivalente ImH	Ausbeute roh	Ausbeute nach Umkristallisation	Umkristallisation aus	Schmp. (°C)
11 Z-(Gly) ₂ -Phe-OMe	Z-(Gly) ₂ - thiophenylester	4	68 (Öl)	—	—	—
12 Z-Ala-Gly-Ala-Phe-OMe	Z-Ala- thiophenylester	5	90	65 ***	Essigester	167–169
13 Z-(Gly) ₂ -Val-Ala-Phe-OMe	Z-(Gly) ₂ - thiophenylester	6	85	67 ****	absol. THF/ Methanol/H ₂ O	206–208
14 Z-Ala-Val-Ala-Phe-OMe	Z-Ala-(p)NO ₂ - thiophenylester	6	73	65	absol. THF/ Methanol/H ₂ O	239–241

* 30 min bei 50° in absol. Tetrahydrofuran (THF), 20% Überschuß an Thiophenylesterkomponente.

** Kein Überschuß an Thiophenylesterkomponente.

*** Reaktion wurde in absol. Dimethylformamid durchgeführt.

**** Reaktionszeit betrug 60 min.

ter NPS-Aminosäurealkylester und der in seltenen Fällen noch vorhandene Acylaminosäurethiophenylester mit Benzol eluiert; das chromatographisch fast reine Dipeptidderivat folgte durch Elution mit Essigester, während Imidazol vom Kieselgel nur mit polarem Lösungsmittel, wie z. B. Alkohol, entfernt werden kann.

Vieles spricht für den mehrstufigen Mechanismus der Peptidbildung. So beobachtet man sofort nach Vermischen der drei Komponenten Geruch nach Thiophenol. (Dabei färbt sich der Ansatz dunkelbraun; diese Farbe entsteht nur in hochkonzentrierten Lösungen, besonders wenn viel Imidazol zugegen ist, und wandelt sich mit Abnahme des Thiophenols gegen Ende der Reaktion in liches Gelb.) Weiterhin zeigt eine elektrophoretische Untersuchung der laufenden Reaktion, daß freier Aminosäurealkylester durch Abspaltung des NPS-Restes entsteht. Schließlich ist die Ausbeute durch Zugabe von Thiophenol anzuheben. Alle diese Beobachtungen sprechen gegen eine direkte Reaktion des Thiophenylesters mit der NPS-geschützten Aminosäure und für eine stufenweise Reaktionsfolge.

Die Reaktionszeit ist von Temperatur und Imidazolkonzentration abhängig. Bei einer Temperatur von 60 bis 70°C ist die Reaktion nach 15 bis 10 min abgeschlos-

sen, ebenso bei 8 mMol Imidazol/mMol Aminosäurekomponenten. Bei einer Konzentration von 1 mMol Imidazol braucht die Reaktion etwa 1 Std. In allen Fällen sinkt dabei die Ausbeute, und es treten Nebenprodukte deutlicher hervor (siehe Tabelle 3). Ein Optimum dürfte bei 45°C und halbstündiger Reaktion mit 4 bis 5 mMol Imidazol/mMol Reaktionspartner liegen.

Die Reaktionszeit wird auch durch Substituenten am Thiophenylester beeinflusst. So reagiert der p-Nitrothiophenylester⁸ 2- bis 3fach schneller, der p-Thiokresylester 1,5fach langsamer. Da am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt Imidazol beteiligt ist, liegt nahe, daß die Imidazolyse des aktiven Esters, oder, sofern diese nicht eintritt, doch zumindest die thiophenolfreisetzende Reaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist und nicht, wie man vermuten könnte, die Thiolyse der —S—NH-Bindung. Dafür spricht auch die durch Elektrophorese nachweisbare, also recht hohe Konzentration an freiem Aminosäurealkylester im Reaktionsgemisch.

Folgerichtig verlief der Umsatz des NPS-geschützten L-Phenylalaninmethylesters mit nahezu gleicher Ge-

⁸ TH. WIELAND und B. HEINKE, *Liebigs Ann. Chem.* 615 (1958) 184.

⁹ R. H. MAZUR, B. W. ELLIS und P. S. CAMMARATA, *J. Biol. Chem.* 237 (1963) 1619.

Tabelle 3. Analytische Daten

Peptid Nr.	Summenformel	Molekulargewicht	C ber.	gef.	H ber.	gef.	N ber.	gef.
1	C ₂₁ H ₂₄ N ₂ O ₅	384,42	65,61	66,01	6,29	6,48	7,29	7,37
2	C ₂₉ H ₂₉ N ₃ O ₅	499,55	69,72	69,79	5,85	6,09	8,41	8,59
4	C ₁₇ H ₂₄ N ₂ O ₅	336,38	60,70	60,84	7,19	7,48	8,33	8,22
5	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O ₅	308,33	58,43	59,05	6,54	6,48	9,09	9,49
10	C ₁₇ H ₂₄ N ₂ O ₄	320,38	63,73	63,50	7,55	7,36	8,74	9,17
12	C ₂₆ H ₃₂ N ₄ O ₇	512,55	60,92	60,62	6,29	6,18	10,93	11,38
13	C ₃₀ H ₃₉ N ₅ O ₈	597,65	60,29	59,66	6,58	6,41	11,72	11,48
14	C ₂₉ H ₃₈ N ₄ O ₇	554,63	62,80	61,51	6,91	6,54	10,10	9,69
			N		S			
6	C ₂₅ H ₃₂ N ₂ O ₅ S	472,59	5,93	5,47	6,78	7,03		
8	C ₂₅ H ₃₄ N ₂ O ₅ S ₂	506,67	5,53	4,86	12,66	12,77		

schwindigkeit wie der Umsatz des Phenylalaninmethylesterhydrochlorids, freigesetzt mit Triäthylamin. Die Ausbeute in der erstgenannten Reaktion war jedoch deutlich höher, vermutlich, weil die NPS-Schutzgruppe Thiophenol aus dem Reaktionsgemisch entfernt und zudem der Ansatz frei von Salzen ist. Es wurde erkannt, daß polare Stoffe, besonders Wasserstoffbrückendonatoren, der Dipeptidbildung abträglich sind (siehe Tabelle 4, der verzögerte und unvollständige Umsatz in *t*-Butanol, und Tabelle 1, der langsame und ebenfalls unvollständige Umsatz des *t*-Boc-L-Hydroxyprolinthiophenylesters).

Nicht umgesetzte Thiophenylesterkomponente wurde nur in diesen Fällen beobachtet. Trotz der hohen Ausbeuten war jedoch die NPS-Aminosäurekomponente nie vollständig umgesetzt. Auch 50% Überschuß an Thiophenylester oder Zusatz von 20% Thiophenol machten keinen vollständigen Umsatz. Die nicht umgesetzten NPS-Aminosäureester konnten quantitativ und schmelz-

punktsrein zurückgewonnen werden. Bei diesen Versuchen wurde erkannt, daß 2 mMol des geruchlosen *p*-Nitrothiophenols (mit und ohne Imidazol) den Schutzrest an 1 mMol NPS-Aminosäureester oder NPS-Tripeptidester bei 45° in weniger als 10 min quantitativ spaltet. Wurde zur Abspaltung Thiophenol benutzt, so verlief die Reaktion wesentlich langsamer, konnte jedoch mit Imidazol beschleunigt werden.

Beschreibung der Versuche

Die Reaktionsprodukte wurden in den allermeisten Fällen durch Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel HF₂₅₄ mit den Lösungsmitteln Chloroform/Äthanol (10 : 1), Chloroform/Essigester (10 : 1), Chloroform/Methanol (10 : 1) auf Einheitlichkeit geprüft. Nachweis durch Betrachten im UV und mit *t*-Butylhypochlorit und Tolidin⁹.

⁹ R. H. MAZUR, B. W. ELLIS und P. S. CAMMARATA, *J. Biol. Chem.* 237 (1963) 1619.

Tabelle 4. Variation der Reaktionsbedingungen von 1 mMol NPS-Phenylalaninmethylester mit 1 mMol verschiedener Thiophenylester bei 45°

	Konzentration an Imidazol [mMol]	Lösungsmittel****	Reaktionszeit [min]	Ausbeute nach Umkristallisation	Schmelzpunkt	[α] ₄₀₅ ²²
Z-Ala-SPh	4	THF	30	78	101	— 24,3
"	4	THF	30	88*	100	— 23,3
"	1	THF	60	72	100	— 22,7
"	8	THF	15	82	101	— 20,8
"	4	DMF	30	77	100	— 22,7
"	4	<i>i</i> -ProOH	30	39	100	— 23,6
"	4	MeOH	30	Spuren	—	—
"	4	<i>t</i> -ButOH	50	78	101	—
"	4	Pyridin	30	76	102	—
"	2	Dioxan	60	73 (65)**	101	— 22,8
Z-Ala-SPh(<i>p</i>)NO ₂	4	THF	10	84	—	— 23,8
"	0,3	THF	35	60	—	— 23,2
Z-Ala-SPh(<i>p</i>)CH ₃	4	THF	45	83 (88)***	—	—

* Bei Zusatz von 0,2 mMol Thiophenol.

** Nach 15 min Reaktionszeit bei 70°.

*** Mit 1,2 Äquivalenten Z-Alanin-*p*-thiokresylester.

**** Abkürzungen: THF = Tetrahydrofuran; DMF = Dimethylformamid; *i*-ProOH = Isopropanol; *t*-ButOH = tert.-Butanol; MeOH = Methanol.

Standardbedingungen der Synthesen

1 mMol Acylaminosäure, 1 mMol NPS-Aminosäuremethylester und 4 mMol Imidazol wurden zusammen in 1 ml Tetrahydrofuran gelöst und 30 min bei 45° gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, das rohe Gemisch in 20 ml Benzol gelöst und auf eine kleine Säule (15 mm Ø) gebracht, die mit 15 g Kieselgel (Merck 0,05 bis 0,2 mm) in Benzol gefüllt war. Es wurde mit Benzol eluiert, bis alle gelben Produkte die Säule verlassen hatten (etwa 150 ml); dann wurde das Dipeptidderivat mit 120 ml Essigester von der Säule gewaschen. Zur Reinigung wurde in folgenden Lösungsmitteln umkristallisiert: wenig Essigester/absol. Äther/Petroläther 30–80° oder wenig absol. Methanol/Essigester/absol. Äther oder Benzol/Petroläther 30–80°. Ausbeuten und Eigenschaften der unter diesen Bedingungen erhaltenen Dipeptidderivaten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

In Tabelle 2 sind einige größere Peptide aufgeführt, die nach dem analogen Prinzip erhalten wurden. Tabelle 3 enthält alle analytischen Daten.

Die Ausbeuten, die man bei Variation der Reaktionsbedingungen beim Umsatz von Z-Alaninthyphenylestern und

NPS-Phenylalaninmethylestern erhielt, sind in Tabelle 4 verzeichnet.

In einem präparativen Ansatz wurden 3,15 g (0,01 Mol) Z-L-Alaninthyphenylester, 3,32 g (0,01 Mol) NPS-L-Phenylalaninmethylester und 2,72 g (0,04 Mol) Imidazol in 15 ml absol. Tetrahydrofuran bei 45° 30 min unter Rühren umgesetzt. Man erhielt nach Filtration über Kieselgel und Umkristallisation aus Essigester/Petroläther 3,3 g (86%) Dipeptid vom Schmp. 95°.

Ich danke Herrn Prof. Dr. TH. WIELAND für sein großes Interesse an dieser Arbeit und für die Hilfe bei der Abfassung des Manuskripts. Herrn Prof. Dr. J. RUDINGER, Prag, danke ich für eine anregende Diskussion der Ergebnisse. Frau J. GRYGAR Frankfurt am Main, und Herrn H. TRISCHMANN, Heidelberg, danke ich für wertvolle technische Hilfe.

HEINZ FAULSTICH

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, und Institut für Organische Chemie der Universität, Frankfurt am Main

Réactions secondaires engendrées lors du dosage de l'hafnium par activation neutronique: sur la désintégration du lutétium-178*

Summary

A partial decay-scheme is proposed for Lu-178 m in order to fit with experimental observation. The authors suggest a transition between the isomeric state and the ground-state of Lu-178. This hypothesis is verified mathematically.

En soumettant pendant 30 min un échantillon d'hafnium à un flux de neutrons de pile, on obtient un spectre gamma complexe résultant de la superposition du spectre de l'Hf-180 m et de celui du Lu-178. L'Hf-180 m est produit par activation avec des neutrons thermiques selon la réaction $^{179}\text{Hf}(n,\gamma)^{180m}\text{Hf}$, alors que le Lu résulte de l'activation avec des neutrons non-thermalisés (neutrons rapides), qui provoquent la réaction $^{178}\text{Hf}(n,p)^{178}\text{Lu}$.

En considérant la courbe semi-logarithmique de décroissance des photopics du Lu, nous constatons que l'activité diminue à partir du temps de décroissance $t' = 0$, puis augmente à partir de $t' = 20$ min, passe par un maximum à $t' = 38$ min puis décroît de nouveau.

D'après le comportement de cette courbe, nous pouvons déduire les trois points suivants :

1. Nous nous trouvons en présence d'une chaîne radioactive ou famille.
2. Celle-ci comprend au moins trois membres radioactifs.
3. La période du 1^{er} membre est plus courte que celle du 2^e; la période du 2^e membre est plus longue que celle du 3^e: $T_1 < T_2 > T_3$.

* Reçu le 24 février 1969.

Aucun des schémas proposés par les divers auteurs ne rendant compte des particularités de notre courbe de décroissance, nous avons, en rassemblant les données les plus récentes de la littérature, proposé un nouveau schéma de désintégration permettant d'expliquer les phénomènes observés.

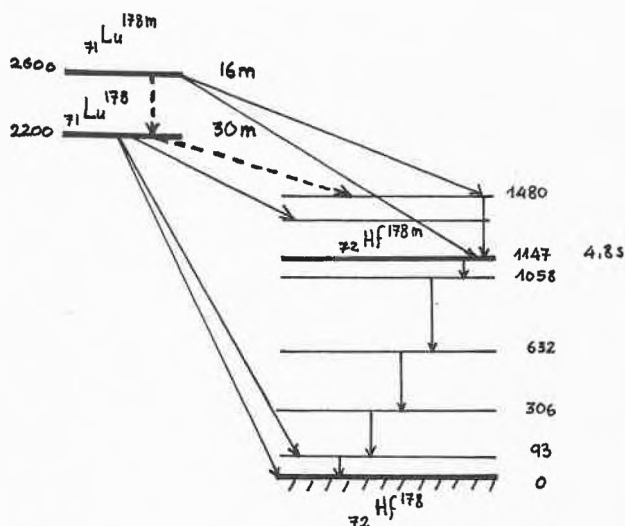


Fig. 1

Nous avons supposé qu'il existait une filiation entre l'état excité et l'état fondamental du Lu-178.

Le spectre gamma présente un photopic de 0,40 MeV qui correspondrait à la différence d'énergie entre ces deux niveaux. Après un certain temps de décroissance, ce pic disparaît : il est remplacé par 2 nouveaux pics situés à

0,33 et 0,42 MeV, ces derniers pourraient être les pics de 0,332 et 0,426 MeV de l'Hf-178 m. En outre, la présence d'un rayonnement X du Lu montre qu'il existe un rayonnement γ de cet élément et que celui-ci est partiellement converti.

Nous avons vérifié chimiquement et mathématiquement l'hypothèse émise ci-dessus.

1. Vérification chimique :

Nous avons séparé le Lu de la cible d'Hf par deux méthodes fondamentalement différentes :

- a) par échange ionique en milieu chlorhydrique concentré ;
- b) par extraction au moyen de la di-isopropylcétone servant à la fois de solvant et de complexant du Lu.

Dans les deux cas, le produit de séparation nous a donné le spectre caractéristique du Lu.

2. Vérification mathématique :

Nous avons calculé la valeur de $t'_{\max}$, c'est-à-dire le temps auquel la courbe de décroissance passe par un maximum.

Nous avons établi l'équation-solution de la chaîne radioactive en tenant compte du taux d'embranchement β - γ , de l'apport dû à l'activation directe du Lu-178 et des stocks initiaux formés durant l'irradiation. Après intégration, nous avons obtenu la valeur de l'activité gamma. Nous avons ensuite dérivé cette activité par rapport au temps et égalé la dérivée à zéro. De l'équation ainsi obtenue, nous avons tiré $t'_{\max}$.

Les valeurs obtenues par le calcul et les valeurs mesurées expérimentalement concordent.

L. BALSENC, R. BEELER, W. HÆRDI et D. MONNIER

Laboratoire de Chimie analytique, Université de Genève
Laboratoire de Physique Nucléaire Expérimentale,
Université de Genève

Über die drucklose Hydrierung von 3-Cyanpyridin*

Summary

3-Cyanopyridine is hydrogenated in the presence of a Pd/Pt/Carbon-catalyst in acetic acid anhydride as solvent at normal pressure and temperature. N,N'-Diacetyl-3-aminomethylpiperidine and Bis-(1,1'-diacetyl-pipecolyl-3-)amine were found as main reaction products.

Das Interesse an der Hydrierung von Cyanpyridinen zu den entsprechenden Aminomethylpiperidinen ist in der letzten Zeit beachtlich gestiegen. So werden Aminomethylpyridine und -piperidine für Arzneimittelsynthesen, zur Synthese von Tranquilisern, Polyamiden oder Cellulosefasern oder für die Herstellung von Azaindolidinen¹ eingesetzt. Die Hydrierung, die unter Erhalt der CN-Gruppierung zu Cyanpiperidinen führt, ist für den Einsatz derartiger Produkte in die Michael-Reaktion von Interesse². Die folgende Übersicht in der Tabelle 1 macht deutlich, daß eine Hydrierung von Cyanpyridinen zu Aminomethylpiperidinen bislang nur an RuO₂³, Raney-Nickel⁴ und K-6525 (Nickel/Al₂O₃)** unter hohem Druck in Gegenwart von Ammoniak gelang.

Die Hydrierung von Thiophen zu Thiolan und Chinolin zu Tetrahydrochinolin an Rheniumkatalysato-

ren wie Re₂S₇ oder Re₂Se₇^{5,6} ist nur für die unsubstituierten Verbindungen beschrieben.

Eine drucklose Hydrierung von Cyanpyridinen zu Aminomethylpiperidinen ist bisher nicht durchgeführt worden. Für eine drucklose Hydrierung in der Flüssigphase kommen offenbar nur Edelmetallkatalysatoren in Frage. Wir konnten feststellen, daß im Temperaturbereich von 10 bis 70° Pt/Kohle-Katalysatoren für die Hydrierung von Cyanpyridinen nicht geeignet sind. Es konnte keine Wasserstoffaufnahme beobachtet werden. Optimale Ergebnisse wurden mit Pd/Pt/Kohle-Katalysatoren der Zusammensetzung 2,4% Pd/1,5% Pt/A-Kohle erzielt, die durch Reduktion der entsprechenden Metallsalze mit Natriumborhydrid zu den auf Kohle niedergeschlagenen Edelmetallboriden erhalten wurden.

Alle Hydrierungen wurden in der Flüssigphase in Acetanhydrid als Lösungsmittel im Temperaturbereich von 10 bis 70° durchgeführt. Für die Versuche verwen-

* Eingegangen am 3. März 1969.

** Ergebnisse von K.-K. MOLL im VEB Leuna-Werke «Walter Ulbricht».

¹ K. WINTERFELDT und H. SCHÜLER, *Naturwiss.* 45 (1958) 492.

² Ciba Ltd. Co.; E. P. 900 447-448.

³ M. FREIFELDER und G. R. STONE, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 3805.

⁴ M. FREIFELDER, *Engelhard Ind., Inc. Techn. Bull.* 2 (1961) 93-6.

⁵ H. ADKINS, J. A. WOLF, A. PAVLIC und E. HUTCHINSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 66 (1944) 1293.

⁶ H. SMITH BROADBENT, L. H. SLOUGH und N. L. JARVIS, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 1519.

⁷ H. SMITH BROADBENT und C. W. WITTLE, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 3587.

⁸ H. G. KOLLOFF und J. H. HUNTER, *J. Amer. Chem. Soc.* 63 (1941) 490.

⁹ M. W. BULLOCK, J. J. HAND und E. L. R. STOCKSTAD, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 3693.

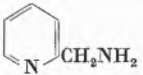
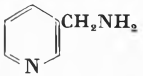
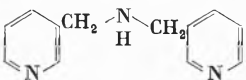
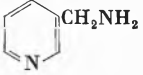
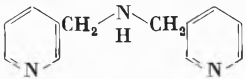
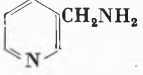
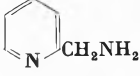
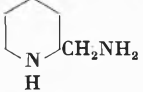
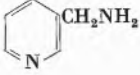
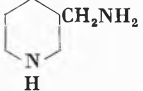
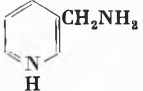
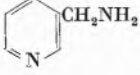
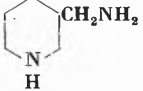
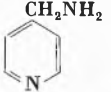
¹⁰ W. HUBER, *J. Amer. Chem. Soc.* 66 (1944) 876.

¹¹ K. WINTERFELDT und G. GIERENZ, *Chem. Ber.* 92 (1958) 240.

¹² B. PRIJS, A. H. LUTZ und H. ERLMEYER, *Helv. Chim. Acta* 31 (1948) 571.

¹³ M. FREIFELDER, R. M. ROBINSON und G. R. STONE, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 284.

Tabelle 1. Katalytische Hydrierung von Cyanpyridinen zu Aminomethyl-pyridinen und Aminomethyl-piperidinen

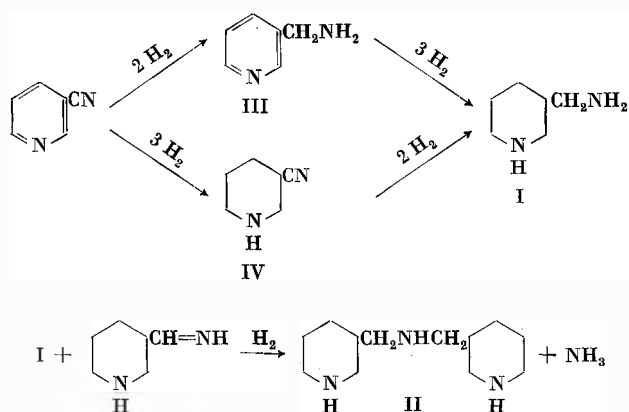
Einzatz	Produkt	Ausbeute	Temperatur	Druck	Katalysator	Literatur
		38,2%	25°	62 at.	Raney-Ni NH ₃	7
		42%	130°	200 at.	Raney-Ni	4, 8
		48%	130°	200 at.	Raney-Ni	4
		89%	25°	6 at.	Raney-Ni NH ₃	9
		8%	25°	6 at.	Raney-Ni NH ₃	9
		68%	95°	120 at.	RuO ₂ NH ₃	3
		62%	125°	1 at.	Pd/Kohle HCl	10
		68%	125°	150 at.	RuO ₂ NH ₃	3
		73,3%	90°	200 at.	Ni/Al ₂ O ₃ NH ₃	siehe **
		84,6%	150°	200 at.	Ni/Al ₂ O ₃ NH ₃	siehe **
		70%	70°	85 at.	Raney-Ni NH ₃	11 12

ten wir eine Apparatur nach H. C. BROWN¹³, deren Vorteil in der guten Beobachtbarkeit des Reaktionsverlaufes bei Hydrierversuchen mit geringen Substanzmengen (0,5 bis 5,0 g) liegen sollte. Der Hydrierwasserstoff wird durch die Zersetzung einer eingestellten Natriumborhydridlösung geliefert. Es konnte festgestellt werden, daß bei längerandauernden Hydrierversuchen (länger als 10 Stunden) sich eine merkliche Zersetzung des Natriumborhydrids bemerkbar machte, die sich in einer Diskontinuität beim automatischen Zutropfen der Natriumborhydridlösung äußerte. Andererseits enthielten die Zersetzungsprodukte noch aktiven Wasserstoff, so daß sich der Umrechnungsfaktor für die freigesetzte Wasserstoffmenge laufend änderte.

Da in Acetanhydrid hydriert wurde, werden als Reaktionsprodukte die N-acetylierten Derivate isoliert.

¹³ H. C. BROWN und C. A. BROWN, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 3989.

Entsprechend den folgenden formalen Reaktionsgleichungen sind bei der Hydrierung von 3-Cyanpyridin folgende Produkte zu erwarten:



Die Trennung des Hydrierproduktes gelingt durch fraktioniertes Umfällen mit *p*-Xylol und mit Hilfe der Säulenchromatographie. Der in *p*-Xylol schlecht lösliche Anteil konnte als N,N'-Diacetylverbindung des 3-Aminomethylpiperidins (I) identifiziert werden. Die auf diese Weise gewonnene Diacetylverbindung von I ist in allen Fällen mit etwa 5% der N,N'-Diacetylverbindung des 3-Aminomethyl-1,4,5,6-tetrahydropyridins (V) verunreinigt. Das nicht saubere Produkt zeigt eine UV-Absorption bei 238 nm ($\epsilon = 3,6 \cdot 10^3$), die der Diacetylverbindung von V zugeordnet wird ($\epsilon = 4,8 \cdot 10^4$), da die Diacetylverbindung von I bis 210 nm kein UV-Maximum aufweist.

Das Vorhandensein des 3-Aminomethylpyridins (III) als Acetylverbindung konnte ausgeschlossen werden; seine Hydrierung liefert ebenfalls das Acetylderivat von I. Die Unterscheidung ist einwandfrei mit Hilfe der UV-Spektren möglich. Die Acetylverbindung von III zeigt die typische Pyridin-Absorption bei 262 nm ($\epsilon = 4000$) mit zwei Schultern bei 254 und 269 nm. Die Acetylverbindungen von I und II und IV zeigen bis 210 nm im UV keine Absorption.

Die säulenchromatographische Abtrennung einer zweiten Fraktion aus dem Hydrierungsprodukt ist möglich. Es handelt sich hierbei um ein dimeres Hydrierungsprodukt mit dem Molgewicht 290, welches ein schwaches UV-Maximum bei 248 nm ($\epsilon = 3000$) aufweist.

Dieses Dimere ist die Diacetylverbindung des Bis-(pipercolyl-3-)-amins (II), dem Sekundärprodukt von I, welche mit etwa 5% der N,N'-Diacetylverbindung des Bis-(1,4,5,6-tetrahydropicolyl-3-)-amins (VI) verunreinigt ist. Die schwache UV-Absorption von $\epsilon = 3000$ bei 248 nm des unreinen Produkts wird der Diacetylverbindung von VI zugeordnet.

Die Hydrierung von 3-Cyanpiperidin verläuft in nahezu 100prozentiger Ausbeute zum N,N'-Diacetylderivat von I. Das Auftreten von sekundärem Amin erklärt sich zwanglos aus der Tatsache, daß in saurem Medium gearbeitet wurde. Die Gleichgewichtseinstellung bei der Reaktion von primärem Amin mit Iminen verläuft in Abwesenheit von Ammoniak zugunsten der Schiffschen Base entsprechend der folgenden Gleichung. Die Schiffsche Base wird sehr leicht zum sekundären Amin weiterhydriert:



Die Hydrierung von 4-Cyanpyridin verläuft unter Bildung völlig analoger, in 4-Stellung substituierter Verbindungen.

Wie bei der Hydrierung des 3-Cyanpyridins sind die isolierten Produkte mit den Diacetylderivaten des 4-Aminomethyl-1,4,5,6-tetrahydropyridins bzw. des Bis-(1,4,5,6-tetrahydropicolyl-4)-amins verunreinigt. Eine Trennung der Diacetylderivate durch Destillation ist nicht möglich. Die Trennung der entacetylierten freien Basen erfolgte chromatographisch.

Experimenteller Teil

Spektren: Die UV-Spektren wurden mit einem Beckman-UV-Spektrometer DB in Äthanol aufgenommen.

NaBH₄-Lösung: Zur Hydrierung wird eine eingestellte Lösung von 3,95 g Natriumborhydrid und 5 ml 2-n NaOH in 95 ml Äthanol verwendet.

Katalysatoren: 3 g Aktivkohle (0,2 bis 0,3 mm) werden mit 1 g einer 10prozentigen H₂PtCl₆-Lösung und 2,4 g einer 5prozentigen PdCl₂-Lösung getränkt. Die aufgetränkten Metallionen werden mit 6 ml NaBH₄-Lösung während 2 Stunden unter Stickstoff zu Metallboriden reduziert. Die Endzusammensetzung des Katalysators beträgt 2,4% Pd/1,5% Pt/Kohle.

Hydrierung: 1 bis 3 g Substanz werden in 200 ml Acetanhydrid bei 20° während 2 bis 20 Stunden hydriert. Nach Beendigung der Hydrierung wird das Acetanhydrid im Vakuum abgedampft und der Rückstand in Wasser gelöst, mit Natriumbicarbonat neutralisiert, mit Chloroform anschließend extrahiert und dann sowohl Chloroform als auch eventuell nicht umgesetztes 3-Cyanpyridin durch Destillation entfernt.

N,N'-Diacetyl-3-aminomethylpiperidin:

Aus dem vorbehandelten Hydrierprodukt wird durch fraktioniertes Ausfällen mit *p*-Xylol und Kristallisation aus Petroläther in einer Ausbeute von 50 bis 65% d.Th. die Diacetylverbindung von I erhalten. Die Kristallisation ist, wie bei allen Verbindungen dieses Verbindungstyps, sehr langwierig und dauert in der Regel 4 Wochen. F (aus Petroläther) 81 bis 82°C.

Analyse: C₁₀H₁₈N₂O₂ (MG: 198,1). Ber.: C 60,60, H 9,09, N 14,14; gef.: C 60,54, H 9,02, N 14,43.

Die reine Diacetylverbindung von I zeigt bis 210 nm keine Absorption. Das erhaltene Produkt zeigt eine UV-Absorption bei $\lambda_{\max} = 238$ nm, $\epsilon = 3600$, welche durch eine Beimengung von etwa 5% der N,N'-Diacetylverbindung von V bewirkt wird. Die entacetylierten Verbindungen I und V sind durch Destillation zu trennen. 3-Amino-methylpiperidin (V): Kp. 80 bis 82°C/15 Torr.

Bis-(N,N'-diacetyl-pipercolyl-3-)amin:

Das Hydrierprodukt wird in einer Säule ($\varnothing$ 2,5 cm, $l = 20$ cm) mit Al₂O₃ (nach BROCKMANN) und Chloroform als Laufmittel chromatographisch getrennt. Die Diacetylverbindung von II wird nach Abtrennen des Chloroforms aus Äther kristallin erhalten. F 80°C. Das aus Benzol ermittelte Molgewicht beträgt 295. Ausbeute 12 bis 15% d.Th.

Analyse: C₁₆H₂₈N₄O₄ (MG: 295). Ber.: C 65,09, H 9,83, N 14,23; gef.: C 65,46, H 7,59, N 14,68.

Nach dem UV-Spektrum ist die Diacetylverbindung von II mit etwa 6% Bis-(N,N'-diacetyl-1,4,5,6-tetrahydropicolyl-3-)amin ($\lambda_{\max} = 242$ nm, $\epsilon = 3000$) verunreinigt. Eine exakte Trennung der Diacetylderivate war nicht möglich.

N,N'-Diacetyl-3-aminomethyl-1,4,5,6-tetrahydropyridin:

Das durch Ausfällen mit *p*-Xylol erhaltene Gemisch der Diacetylverbindungen von I und V wird durch 2stündiges Kochen mit einem Überschuß an Ba(OH)₂ entacetyliert, das Reaktionsprodukt mit Chloroform extrahiert und destilliert. Kp. 108 bis 112°C/15 Torr. Das Destillationsprodukt wird mit einem Überschuß an Acetanhydrid umgesetzt und zur Kristallisation gebracht. Die erste Kristallisation aus wenig Acetanhydrid dauert mitunter Wochen; die erhaltenen Kristalle werden dann aus Petroläther (Kp. 30 bis 50°C) umkristallisiert. F 46 bis 48°C.

UV-Spektrum: $\lambda_{\max} = 238$ nm, $\epsilon = 4,8 \cdot 10^4$, Lösungsmittel Äthanol.

Analyse: C₁₀H₁₆N₂O₂ (MG: 196,1). Ber.: C 61,22, H 8,20, N 14,27; gef.: C 61,00, H 7,9, N 13,7.

N-Acetyl-3-aminomethylpyridin:

Zu einem Überschuß von Acetanhydrid wird bei 20°C unter Rühren 3-Aminomethylpyridin getropft. Das überschüssige Acetanhydrid wird abdestilliert und der Rückstand mehrfach aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält das sehr hygroskopische N-Acetyl-3-aminomethylpyridin, F 49°C.

UV-Spektrum: $\lambda_{\max} = 262 \text{ nm}$, $\epsilon = 4000$, 254 nm, 269 nm.

Analyse: $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ (MG: 150,1). Ber.: C 63,98, H 6,71, N 8,64; gef.: C 63,8, H 6,9, N 7,9.

N-Acetyl-3-cyanpiperidin:

Acetylierung von 3-Cyanpiperidin nach² mit Acetanhydrid, F 76 bis 77°C.

UV-Spektrum: $\lambda_{\text{end}} = 210 \text{ nm}$, Lösungsmittel Äthanol.

Analyse: $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ (MG: 152,1). Ber.: C 63,13, H 7,95, N 18,39; gef.: C 63,8, H 7,1, N 17,8.

EBERHARD FISCHER, GERHARD REMBARZ und
PETER FRANKE

Sektion Chemie der Universität Rostock (DDR)

[2.2...](2,6)Pyridinophane*

Summary

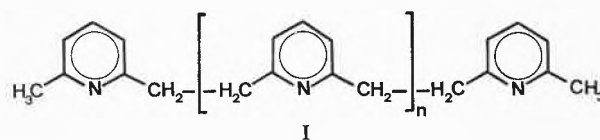
The chromatographic separation of the product resulting from the reaction of sodium and tetraphenylethylene on 2,6-dibromomethylpyridine led to the isolation of two macrocyclic ring systems, [2.2.2] (2,6)- and [2.2.2.2.2] (2,6)pyridinophane. The structure of these new compounds was confirmed by NMR and mass spectra analyses.

W. BAKER *et al.*¹ gelang im Jahre 1958 erstmals die Synthese eines [2.2...](2,6)Pyridinophans, des zehngliedrigen, heterozyklischen Ringsystems [2.2] (2,6)Pyridinophan. Über die Darstellung größerer Ringe dieses Typs mit vier und sechs Pyridineinheiten haben wir kürzlich berichtet². Es ist nun gelungen, die noch fehlenden ungeradzahligten Makrozyklen [2.2.2] (2,6)- und [2.2.2.2.2] (2,6)Pyridinophan in reiner Form herzustellen. Damit liegt erstmals eine lückenlose Reihe homologer Pyridinophane mit 2 bis 6 Pyridinuntereinheiten vor. Zur Synthese der zwei neuen Ringsysteme wurde 2,6-Di-bromomethylpyridin gelöst in Tetrahydrofuran, bei -75° bis -80°C unter Stickstoff mit Tetraphenyläthylen-dinatrium³ umgesetzt. Im erhaltenen Rohprodukt können massenspektrometrisch alle Makrozyklen mit 2 bis 7 Pyridineinheiten neben linearen Verbindungen (I) nachgewiesen werden.

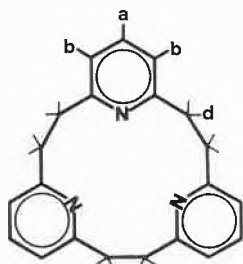
Das zyklische Dimere bildet sich unter den gewählten Versuchsbedingungen nur in außerordentlich kleiner

Menge. Dieses Resultat deckt sich mit Beobachtungen von W. BAKER *et al.*⁴, welche bei der Einwirkung von Natrium auf 2,6-Di-bromomethylpyridin unter den Bedingungen der klassischen Wurtz-Reaktion überhaupt kein zyklisches Dimeres nachweisen konnten.

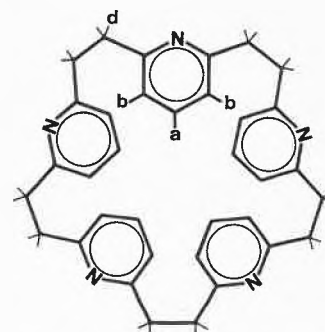
Wir haben unser Rohprodukt säulenchromatographisch an Alox (Camag, Akt. II, neutral) auftrennen können. Durch Eluieren mit Benzol werden vorerst Tetraphenyläthylen und Tetraphenyläthan entfernt. Anschließend können mit Methylenchlorid/Methanol (0,6% CH_3OH) lineares Dimeres (I, $n = 0$) und lineares Trimeres (I, $n = 1$) abgetrennt werden. Erhöhen der Methanolmenge auf 1% liefert eine Fraktion, welche aus [2.2.2] (2,6)Pyridinophan und dem linearen Pentameren (I, $n = 3$) besteht.



Die Auftrennung dieser Fraktion in die zwei reinen Verbindungen geschieht am besten durch präparative Schichtchromatographie (Kieselgel, Laufmittel: THF/MeOH [98:2], R_f zykl. Trimeres > R_f lin. Pentameren). Beide Verbindungen können aus Benzol kristallisiert werden. Eine weitere Fraktion enthält vorwiegend [2.2.2.2.2] (2,6)- und [2.2.2.2.2] (2,6)Pyridinophan, wel-



[2.2.2] (2,6)Pyridinophan



[2.2.2.2.2] (2,6)Pyridinophan

* Eingegangen am 7. März 1969.

¹ W. BAKER, K. M. BUGGLE, J. F. W. McOMIE und D. A. M. WATKINS, *J. Chem. Soc.* 1958, 3594.

² W. JENNY und H. HOLZRICHTER, *Chimia* 22 (1968) 306-7.

³ Vgl. dazu E. MÜLLER und G. RÖSCHEISEN, *Chem. Ber.* 90 (1957) 543.

⁴ *J. Chem. Soc.* 1958, 3597.

Tabelle 1

	Ber./Gef. C	H	N	Schmelzpunkt* °C	Ausbeute* %
[2.2.2] (2,6)-	79,96/79,96	6,71/6,76	13,32/13,20	191–192	4,2
[2.2.2.2.2] (2,6)-	79,96/80,07	6,71/6,88	13,32/13,14	158–159	1,3
I (n = 2)	79,58/79,44	7,16/7,15	13,26/13,51	146–147	1,8
I (n = 3)	79,58/79,37	7,16/7,08	13,26/13,13	150–151	1,2
I (n = 4)	79,58/79,81	7,16/7,05	13,26/12,98	180–181	1,5

* Schmelzpunkt und Ausbeute beziehen sich auf die analysenreine Verbindung.

che vorteilhaft durch fraktionierte Sublimation (zykl. Tetrameres: 150/160°, 0,01 mm; zykl. Pentameres: 200/210°, 0,01 mm) getrennt werden.

Inzwischen ist uns durch weitere chromatographische Auftrennung des Rohproduktes einer Wurtz-Reaktion mit 1,2-Di-(6'-chlormethyl-2'-pyridyl)-äthan² auch die Isolierung des reinen linearen Tetra- und Hexameren (I, n = 2 und 4) gelungen. Elementaranalyse, Schmelzpunkte und Ausbeute der neuen Verbindungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Ein Vergleich der physikalischen Eigenschaften der von uns isolierten [2.2. ...] (2,6) Pyridinophane zeigt die erwarteten Gesetzmäßigkeiten.

Die Schmelzpunkte der linearen Verbindungen nehmen mit zunehmender Kettenlänge zu (I [n = 0]: Smp. 48–49°C, I [n = 1]: Smp. 108–9°C, I [n = 2, 3, 4]: vgl. Tabelle 1). Im Gegensatz hierzu nehmen die Schmelzpunkte sowohl der geradzahigen als auch der ungeradzahigen Pyridinophane mit zunehmender Ringgröße ab (vgl. Abb. 1). Der Schmelzpunkt eines Pyridinophans mit ungerader Zahl Pyridineinheiten liegt tiefer als derjenige der beiden benachbarten geradzahigen Pyridinophane. Die gleichen Gesetzmäßigkeiten

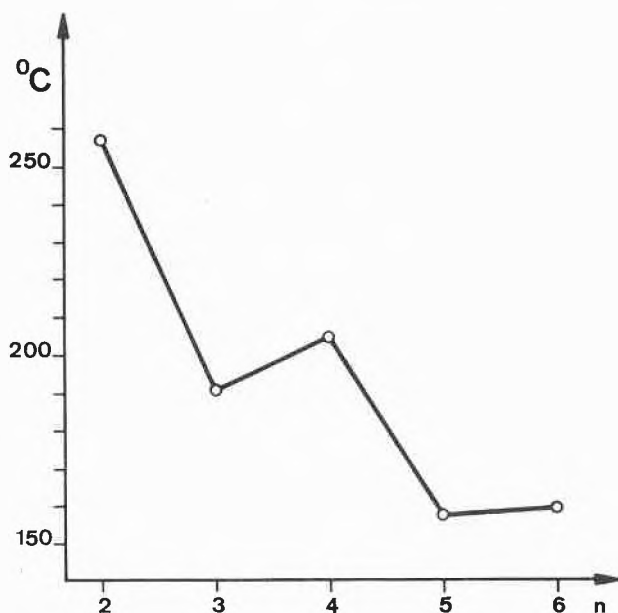


Abb. 1

haben wir früher schon in der [2.2. ...]-Metacyclophanreihe^{5,6} feststellen können.

Die Struktur der neuen Pyridinophane wird durch die NMR-Spektren und massenspektrometrische Molekulargewichtsbestimmungen bestätigt.

Tabelle 2. Protonenresonanzsignale der [2.2. ...] (2,6) Pyridinophane; Spektren aufgenommen in Deuteriochloroform bei 100 MHz mit TMS als interne Referenzsubstanz (δ in ppm)

	H _a *	H _b *	H _d **	J _{AB} [Hz]
[2.2.2]-	7,32	6,80	3,00	7,5
[2.2.2.2]-	7,28	6,76	3,06	7,5
[2.2.2.2.2]-	7,28	6,76	3,11	7,5
[2.2.2.2.2.2]-	7,22	6,72	3,14	7,6

* Schwerpunkte der Resonanzlinien.

** Singlett.

Die NMR-Spektren der [2.2. ...] (2,6) Pyridinophane (vgl. Tabelle 2) entsprechen dem A₂B-Typus und sind leicht analysierbar. Die aliphatischen C–C-Bindungen scheinen bei allen vier Ringsystemen eine beträchtliche Beweglichkeit zu besitzen, so daß die H_d-Protonen als Singlett erscheinen.

Die entsprechenden offenkettigen linearen Verbindungen (I) zeigen in bezug auf die Resonanz ein überraschendes Verhalten. Während die Resonanzsignale der H_d-Protonen sowohl der linearen Metaxylylene⁷ als auch der höheren [2.2. ...] Metacyclophane als Singlett erscheinen, findet man bei den linearen Pyridinderivaten (I) mit 4, 5 und 6 Pyridinringen für die Protonen der >CH₂-Brücken zwei Singlette (vgl. Tabelle 3). Der Unterschied in der chemischen Verschiebung dieser zwei Signale beträgt in CCl₄ etwa 4 Hz. Diese Differenz wird in Trifluoressigsäure, Deuteriochloroform oder Pyridin nicht größer. Nach Spreizung der Skala war eine Integration der beiden Signale möglich, wobei sich die in Tabelle 3 aufgeführten Verhältnisse H_{di} : H_{da} ergeben.

⁵ K. BURRI und W. JENNY, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 1981–3.

⁶ Vgl. dazu auch R. PATONI und W. JENNY, *Helv. Chim. Acta*, in Vorbereitung.

⁷ W. JENNY und K. BURRI, *Chimia* 21 (1967) 187; K. BURRI und W. JENNY, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 1984.

Tabelle 3. Protonenresonanzsignale der linearen Pyridinderivate I; Spektren, aufgenommen in CCl_4 bei 100 MHz mit TMS als interne Referenzsubstanz (δ in ppm)

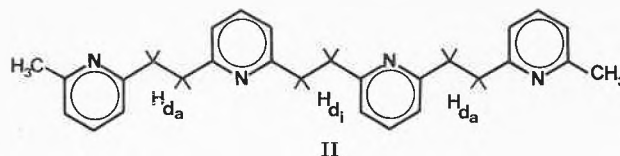
	H_a^*	H_b^*	H_{di}^{**}	H_{da}^{**}	Integration $\text{H}_{di} : \text{H}_{da}$	CH_3
I ($n = 2$)	7,31	6,83	3,17	3,13	1 : 2	2,48
I ($n = 3$)	7,31	6,82	3,17	3,13	1 : 1	2,48
I ($n = 4$)	7,35	6,86	3,18	3,14	3 : 2	2,51

* Schwerpunkte der Resonanzlinien.

** Singlett.

Dem gleichen Verhältnis entspricht bei allen drei Verbindungen auch die Anzahl der inneren zu den äußeren (an den α -Picolinrest gebundenen) Äthylenbrücken (vgl. Formel II für das Tetramere I [$n = 2$]).

Sollte diese Zuordnung richtig sein, so müßten das Dimere und das Trimere nur ein Singlett ergeben. Für das uns momentan zur Verfügung stehende lineare Dimere (I, $n = 0$) trifft diese Voraussage tatsächlich zu. Die chemische Verschiebung der H_a -Protonen wurde hier bei den Werten δ (ppm) 3,69 in Trifluoressigsäure, 3,35 in Pyridin und 3,09 in Tetrachlorkohlenstoff gefunden. Einen tieferen Einblick in die Ursache dieses überraschenden Verhaltens der höheren, offenkettigen Pyridinderivate I im Kernresonanzexperiment werden erst weitere experimentelle Daten erbringen können. Die Annahme liegt nahe, das unterschiedliche Aufspaltungsmuster der linearen Metaxylylene und der entsprechenden Pyridinderivate auf einen verschiedenen sterischen Aufbau (bevorzugte Konformationen) der zwei Verbindungsreihen zurückzuführen.



Einen wesentlichen Beitrag zur Konstitutionsaufklärung der zwei neuen Ringsysteme und der drei linearen Verbindungen lieferten die Massenspektren. In jedem Fall war eine einwandfreie massenspektrometrische Molekulargewichtsbestimmung gewährleistet, da alle fünf Verbindungen einen intensiven Molekül-Ionenpeak bilden. Sehr charakteristisch sind die Massenspektren der [2.2. ...] (2,6) Pyridinophane. Diese Makrozyklen bilden ein besonders stabiles Molekül-Ion. Der Molekül-Ionenpeak ist bei allen fünf Ringsystemen Basis-Peak. Auffallend ist wiederum die Fragmentierung, wobei die Fragment-Ionen deutlich in den erwarteten Dreiergruppen mit den Massenzahlen $M-(92 + n.105)$, $M-(106 + n.105)$ und $M-(120 + n.105)$ auftreten.

Die ausgemessenen Massenzahlen und ihre relativen Intensitäten lassen sich leicht aufgrund des früher in der Metacyclophanreihe abgeleiteten Fragmentierungsmechanismus⁸ erklären.

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

⁸ K. BURRI und W. JENNY, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 1978.

Versamlungsberichte

Chemische Gesellschaft Zürich

15. Januar 1969

Professor C. FURLANI (Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der Universität Perugia, Italien), *Neuere Entwicklungen der Chemie und Spektroskopie der Komplexe mit selenhaltigen Liganden*

Die Chemie der Komplexe mit Se-haltigen Liganden ist verhältnismäßig viel weniger untersucht worden als diejenige der Komplexe des homologen Donors Schwefel, hat aber in der letzten Zeit erneutes Interesse erweckt, da Selendonoren prinzipiell dasselbe vielfältige Verhalten wie Schwefeldonoren aufweisen (π -Donor-Eigenschaften usw.). Ihr Studium interessiert auch im Hinblick auf die Möglichkeit einer systematischen Untersuchung der Änderung des komplexchemischen Verhaltens der Elemente der 6. Gruppe (O, S, Se, Te), die weniger gut bekannt ist als die der Nachbargruppen, d.h. der 5. (N, P, As) oder der 7. (F, Cl, Br) Gruppe.

Ein Überblick der repräsentativen Fälle von Se-haltigen Komplexen, die neuerdings dargestellt und (besonders spektroskopisch) untersucht worden sind, umfaßt Inklusionen von Übergangsmetallionen (typisch $\text{Co}[\text{II}]$) in Wirtsgittern, wie ZnS oder CdSe, Komplexe mit Neutralliganden wie Selenoharnstoffen, Selenosemicarbaziden und ähnlichen Verbindun-

gen, Chelate von Diselenocarbonsäuren, wie Diselenocarbamaten und Diselenoxanthaten, und von Diselenophosphor- und -phosphinsäuren, neben den seit längerer Zeit bekannten Komplexverbindungen mit organischen Seleniden und den neuesten «non-innocenten» Diselenolatoverbindungen.

Im allgemeinen ist die Chemie der Komplexe mit Selenliganden bis auf kleine Einzelheiten vollkommen analog der Chemie der Komplexe mit den entsprechenden Schwefelliganden. So z. B. weisen die vierkoordinierten Komplexe $[\text{PdL}_4]^{2+}$, $[\text{PtL}_4]^{2+}$ ($\text{L} = \text{N}, \text{N}'$ -disubstituierter Thio- oder Selenoharnstoff) starke Tendenz zur Pentakoordination unter Bildung quadrat-pyramidischer Koordination auf.

Diselenoanionen bilden, ebenso wie die entsprechenden Dithioanionen, Innerkomplexe vom Nichteletrolyttyp mit den meisten Übergangsmetallen, die vieratomige Chelatringe



($\text{X} = \text{C}, \text{P}$) enthalten und meistens pseudooktaedrische oder quadratische Struktur aufweisen, mit der Ausnahme der fünfkoordinierten, verzerrten quadrat-pyramidischen $\text{Fe-dsec}_2\text{-X}$ -

Komplexe (dsec = Diäthylselenocarbamat, $X = Cl, Br, J$), wo die Stabilität der Fünfkoordination größer ist als bei den entsprechenden schwefelhaltigen Eisenkomplexen.

Aus dem Vergleich der spektrochemischen Parameter der bisher bekannten Komplexe mit selenhaltigen Liganden und den entsprechenden schwefelhaltigen Komplexen ergibt sich, daß Se eine nur mäßig schwächere Ligandenfeldstärke als S bewirkt, während es einen deutlich niedrigeren nephelauxetischen Effekt aufweist; die optische Elektronegativität X_{opt} beträgt etwa 2,6 für die meisten Selenliganden gegen 2,7 für Schwefel-liganden. Besonders durch die spektrochemische Reihenfolge $S \gtrsim Se$ unterscheiden sich die Liganden der 6. Gruppe von denjenigen der 7. Gruppe, wo die Abnahme der Ligandenfeldstärke mit zunehmender Atomzahl schärfer ist, und von denjenigen der 5. Gruppe, wo es ein Maximum bei Phosphor gibt



Diese Situation kann gedeutet werden, indem man annimmt, π -Antibindungseffekte nehmen bei der 6. Gruppe verhältnismäßig rasch mit zunehmender Atomzahl ab und bewirken damit eine langsamere Abnahme der gesamten Δ -Werte, während π -Backdonations-Effekte normalerweise zu klein sind, um den Gang der spektrochemischen Reihenfolge längs der 6. Gruppe wesentlich zu beeinflussen.

Die Ermittlung der elektronischen Abstoßungsparameter B_{35} und B_{55} der π -antibindenden und der σ -antibindenden d -Unterschale aus Absorptions- und Lumineszenzspektren von Chrom(III)-Komplexen mit S- und Se-haltigen Liganden bestätigt, daß das Ausmaß der Delokalisierung in den π -antibindenden d -Orbitals tatsächlich gering ist. *Autoreferat*

Chronik

Ehrungen

Der Zürcher Ordinarius für Mineralogie und Petrographie, Professor Dr. FRITZ LAVES, wurde von der Universität Bochum zum «Dr. rer. nat. ehrenhalber» ernannt.

Der Senat der schweizerischen Akademie der medizinischen Wissenschaften ernannte Dr. h. c. M. JACOTTET, Sandoz AG, Basel, zum Ehrenmitglied.

Universität Basel. Prof. Dr. MAX THÜRKAUF, Extraordinarius für Physikalische Chemie, ist auf Ende März 1969 zurückgetreten.

Eidgenössische Technische Hochschule. Dr. sc. math. M. A. KNUS wurde zum Assistenzprofessor für Mathematik gewählt.

Professor Karrer 80-jährig. Am 21. April 1969 wird Prof. Dr. PAUL KARRER, ehemals Ordinarius und Direktor des Chemischen Instituts der Universität Zürich, seinen 80. Geburtstag feiern. Leben und Werk des hochverdienten akademischen Lehrers und Forschers, dem als höchste Ehrung 1937 der Nobelpreis für Chemie verliehen wurde, sind anlässlich seines 70. Geburtstages in *Chimia* 13 (1959) 117 gewürdigt worden. Die Redaktion entbietet dem Jubilar die herzlichsten Glückwünsche.

† Dr. Walter Winter. Am 21. März 1969 starb unerwartet im Alter von 62 Jahren Dr. Ing. chem. WALTER WINTER, Direktor der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel. Dr. WINTER hat während seiner langjährigen Tätigkeit bei der Firma mit großer Sorgfalt und Sachkenntnis den Marken- und Patentsektor betreut.

Informationen

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 24. April: Prof. Dr. S. HÜNIG (Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg), Reversible Redoxsysteme mit stabilen Radikationen. – 8. Mai: Prof. P. v. R.-SCHLEYER (Princeton University, Department of Chemistry), Recent Development in the Chemistry of Adamantane and Diamondoid Molecules (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie der Universität Basel).

Berner Chemische Gesellschaft. 9. Mai: Dr. W. SCHULTZE (Institut für physikalische Chemie der Freien Universität Berlin), Wasseradsorption an Metallen und Metalloxyden (17.15 Uhr im großen Hörsaal des Organisch-Chemischen Instituts der Universität).

Chemische Gesellschaft Zürich. 7. Mai: PD Dr. PAUL HEIMBACH (Mülheim-Ruhr), Kombination katalytischer und klassischer Prozesse (18.15 Uhr im großen Hörsaal Nr. 208 der Chemischen Institute der Universität Zürich).

Société Chimique de Genève. 18 avril: Dr. C. K. JÖRGENSEN (Cyanamid European Research Institute, Cologny), Les raisons électroniques pour la variation de l'état d'oxydation (18.10 h, Petit Amphithéâtre de l'Ecole de Chimie).

Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Section de Chimie. 7. Mai: Dr. H. R. PFISTER (Ciba AG, Basel), Titel noch nicht bekannt (17.30 h., Ecole de chimie, Auditoire XII, Lausanne).

Photographisches Kolloquium der ETH, Zürich. 8. Mai: Dr. R. RÖHLER (Institut für medizinische Optik der Universität

München), Informationsspeicherung in photographischen Materialien und ihre visuelle Auswertung (17.15 Uhr im Hörsaal 22f, Clausiusstraße 25, Zürich).

Technorama der Schweiz. Am 25. April 1969 um 19.00 Uhr findet im großen Casinosaal in Winterthur die 13. ordentliche Generalversammlung des Vereins für ein Technorama der Schweiz statt. In einem leichtverständlichen Referat wird Prof. Dr. W. WINKLER, Direktor der HTL Brugg-Windisch, über einige Probleme der Atomtechnik und Atomphysik sprechen.

International Chemical & Petroleum Engineering Exhibition. Diese Veranstaltung wird vom 22. bis 30. April 1969 in Earls Court, London, durchgeführt. Adresse der Organisatoren: F. W. Bridges & Sons Ltd., Commonwealth House, New Oxford Street, London W. C. 1.

III. Internationales Symposium für Reinstoffe in Wissenschaft und Technik. Das Institut für Metallphysik und Reinstoffe der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin unter Mitwirkung der Chemischen Gesellschaft in der Deutschen Demokratischen Republik, der Physikalischen Gesellschaft in der DDR und der Gesellschaft Deutscher Berg- und Hüttenleute veranstaltet vom 4. bis 8. Mai 1970 in Dresden das 3. Internationale Symposium für Reinstoffe in Wissenschaft und Technik. Es soll dem Erfahrungsaustausch über grundlegende Fragen der Herstellung, Charakterisierung und Anwendung hochreiner Stoffe gewidmet sein. Auskunft und Anmeldungen beim Institut für Metallphysik und Reinstoffe

talle der DAW, Reinstoffsymposium, Winterbergstraße 28, DDR-8020 Dresden.

2. *Internationale Organoblei- und Organozink-Tagung*. Das endgültige Programm dieser Tagung, die am 8./9. Mai 1969 in Utrecht (Niederlande) stattfindet, ist erschienen und kann mit den Unterlagen für die Anmeldung bezogen werden beim Sekretariat, Second International Conference on Organolead and Organozinc Chemistry, c/o Jaarbeurs, Utrecht (Niederlande).

Studententagung über aktuelle Probleme der Atomenergie und Kerntechnik in der Schweiz. Diese Tagung der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie findet – nicht wie in *Chimia* 23 (1969) 119 irrtümlicherweise angekündigt – am 28./29. Mai, sondern am 29./30. Mai 1969 im Verkehrshaus Luzern statt.

Die industrielle Katalyse wird das Thema der «Tage der Chemie» sein, die von der FAST (Federazione delle Associazioni Scientifiche e Tecniche) organisiert und unter Mitwirkung der 3. Internationalen Tagung für Chemie und MAC 69 vom 19. bis 21. Mai 1969 auf dem Mailänder Messegelände stattfinden wird. Nähere Auskunft gibt das Kongreß-Sekretariat FAST, Piazzale R. Morandi 2, 20121 Milano (Italien).

2nd International Symposium on Radiosensitizing and Radioprotective Drugs. Dieses von der European Society for Biochemical Pharmacology veranstaltete Symposium findet vom 6. bis 8. Mai 1969 in Rom statt. Auskunft erteilt Dr. M. QUINTILIANI, Istituto Superiore di Sanità, 299, Viale Regina Elena, 00161 Roma (Italien).

IAEO-Symposium über Physik und Chemie der Kernspaltung. Die Internationale Atomenergie-Organisation (IAEO) veranstaltet vom 28. Juli bis 1. August 1969 in Wien das zweite Symposium über Physik und Chemie der Kernspaltung. Für Auskunft wende man sich an die Schweizerische Vereinigung für Atomenergie, Postfach 2613, 3001 Bern.

19. *Tagung der Nobelpreisträger in Lindau*. Die Nobelpreisträger-Tagung in Lindau in der Zeit vom 30. Juni bis 4. Juli 1969 ist turnusgemäß der Medizin gewidmet. Zwei der zwölf vorgesehenen Vorträge behandeln jedoch Themen wie «Die Bedeutung der Universität im Hinblick auf die Planung der Zukunft» (Prof. A. F. Cournand, New York), und «Die Rolle der amerikanischen Universität bei der Analyse und Lösung der wichtigen sozialen Probleme, denen heute alle Nationen gegenüberstehen» (Professor G. Wells Beadle, Chicago). Weitere Vorträge: Professor SELMAN A. WAKSMAN: Antibiotika; Professor A. SZENT-GYÖRGYI: Verhältnis von Molekülen und Elektronen zur Biologie; Professor R. GARNIT, Stockholm: Motoneuronen; Professor E. M. BURNET, Melbourne: Immunologische Überwachung.

III. *Internationaler Kongreß CHISA*. Die Gruppe für Chemie-Ingenieur-Wesen der Tschechoslowakischen Chemischen Gesellschaft veranstaltet in Marienbad (ČSSR) den dritten internationalen Kongreß für Chemie-Ingenieur-Wesen, Chemie-Apparatebau und Automation, CHISA 3. Der Kongreß, der vom 15. bis 20. September 1969 stattfindet, wird als 90. Veranstaltung der Europäischen Föderation für das Chemie-Ingenieur-Wesen durchgeführt. Für Informationen und Anmeldeformulare wende man sich an den Organisationsausschuß des 3. CHISA-Kongresses, Postfach 857, Prag 1 (ČSSR).

International Atomic Absorption Spectroscopy Conference. Diese Tagung, die vom 14. bis 18. Juli 1969 in Sheffield (England) stattfindet, steht unter dem Patronat der IUPAC und wird organisiert von der Atomic Absorption Spectroscopy Group of the Society for Analytical Chemistry in Zusammenarbeit mit der Spectroscopy Group of the Institute of Physics. Anmeldungen müssen bis zum 30. April 1969 erfolgen. Adresse für Auskunft und Anmeldung: I. A. A. S. Conference Secretary, 9/10, Savile Row, London W.1.

Anwendung von elektronischen Rechnern in der Betriebsplanung. Am 2. und 3. Juni 1969 findet in Paris als 87. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen ein 2. Europäisches Symposium über «Anwendung von elektronischen Rechnern in der Betriebsplanung» statt. Für

Auskunft und Anmeldung wende man sich an das Sekretariat SCI, 80, route de St-Cloud, F-92 Rueil-Malmaison (Frankreich).

Salon International de la Chimie. Unter diesem Titel findet vom 8. bis 13. Dezember 1959 in Paris eine Internationale Laboratoriumsausstellung statt. Sie wird organisiert unter dem Patronat des Comité Interprofessionnel des Fournisseurs du Laboratoire. Anfragen sind zu richten an das Commissariat Général, Sofrexpo, 80, route de St-Cloud, F-92 Rueil-Malmaison (Frankreich).

Chemical Instrumentation. Im Verlag Dekker, New York, erscheint seit Juli 1968 eine neue Zeitschrift mit dem Titel *Chemical Instrumentation. A Journal of Experimental Techniques in Chemistry and Biochemistry*. Als Redaktor zeichnet C. AUERBACH, Brookhaven National Laboratory, Upton (New York) 11973. Der Abonnementspreis für vier Nummern pro Jahr beträgt \$ 35.00.

Radiochemical and Radioanalytical Letters, ist der Titel einer neuen wissenschaftlichen Zeitschrift, die vom Verlag Elsevier Sequoia S.A. in Lausanne in Zusammenarbeit mit der Ungarischen Akademie der Wissenschaften herausgegeben wird. Die «Letters» werden kurze Mitteilungen aus allen Gebieten der Radiochemie und radiochemischen Analyse publizieren, und zwar innerhalb von acht Wochen nach Erhalt der Manuskripte. Die erste Nummer erscheint im Sommer 1969. Pro Jahr sind zwei Bände im Umfang von ungefähr je 400 Seiten vorgesehen in sechs bis neun Heften. Der Abonnementspreis beträgt sFr. 215.–. Probenummern können beim Verlag Elsevier Sequoia S.A., P. O. Box 851, 1001 Lausanne 1, angefordert werden.

Test Methods for Fatty Acids. Die Association of Fatty Acid Distillers, die Handelsorganisation der britischen Fettsäurefabrikanten, hat kürzlich eine neue Schrift herausgegeben, in der analytische Arbeitsmethoden auf dem Gebiet der Fettsäuren beschrieben werden. Die Herausgeber bezwecken, durch eine Standardisierung der Arbeitsmethoden Qualitätskontrollen und die Korrelation von Testmethoden zwischen Käufern und Verkäufern zu erleichtern. Die Schrift kann kostenlos bezogen werden bei The Association of Fatty Acid Distillers, Bebington, Wirral, Cheshire, L62, 4UF (England).

Erweiterung der Forschungsgemeinschaft Radiation Curing. Vor Jahresfrist war zwischen den Firmen Ciba AG, Basel, Dr. A. Landolt AG, Zofingen, Dr. Walter Mäder AG, Killwangen, und Novopan AG/Keller & Co. AG, Klingnau, eine Forschungsgemeinschaft Radiation Curing (RC) gegründet worden, die sich die Entwicklung und kommerzielle Verwertung von Verfahren zur Lackhärtung mittels ionisierender Strahlen zum gemeinsamen Ziel setzte. Das große Interesse, auf das dieses neuartige Verfahren in breitesten Kreisen stößt, führte dazu, daß inzwischen vier weitere Firmen der Forschungsgemeinschaft RC beigetreten sind, nämlich die Lonza AG, Basel, die Papierfabrik Cham AG, Cham, die Eisenwerkgesellschaft Maximilianshütte mbH, Sulzach-Rosenberg (BRD), und die Ernst Göhner AG, Zürich/Bauwerk AG, St. Margrethen. Die Gemeinschaft hat im Rahmen eines Forschungsauftrages die Inrescor AG, Schwerzenbach, mit den strahlenchemischen Arbeiten betraut.

Fusion Sandoz AG mit der Durand & Hugenin AG. Eingehende Studien und Erörterungen unter den drei Hauptaktionären der Durand & Hugenin AG haben erkennen lassen, daß eine Weiterführung des Betriebes der Durand & Hugenin AG auf der heutigen Grundlage von den Hauptaktionären nicht verantwortet werden kann. Als Ergebnis der Verhandlungen hat die Sandoz AG im Einvernehmen mit den beiden andern Partnern, der Ciba AG und der J. R. Geigy AG, beschlossen, die Aktiven und Passiven der Durand & Hugenin AG durch Fusion zu erwerben und damit die alleinige Verantwortung für den weiteren Betrieb und seinen Ausbau zu übernehmen.

Geigy beteiligt sich in Japan. Die japanischen Behörden haben einem Vertrag zur Begründung einer «Joint Venture» zwischen der Firma J. R. Geigy AG und der Musashino Chemical Laboratory Company Ltd. zugestimmt, der die gemeinsame Errich-

tung eines Fabrikationsbetriebes zur Herstellung von Stabilisatoren für die Kunststoffindustrie vorsieht. Die neuen Produktionsanlagen sollen in unmittelbarer Nähe des Musashino-Werkes in Isohara in der Provinz Ibaraki erstellt werden. Die Musashino-Geigy Company Ltd., deren Kapital zu gleichen

Teilen in den Händen von Musashino und Geigy liegen wird, soll ihren Hauptsitz in Tokio haben und ihre Produktion 1970 aufnehmen können. Die neue Beteiligung wird es Geigy erlauben, auch auf dem Gebiet der Produktion in Japan Fuß zu fassen.

Wirtschaft

Schweizerische chemische Industrie

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Januar 1969, verglichen mit Januar des Vorjahres, folgende Einfuhren/Ausfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Beträge in 1000 Fr.				
	Kapitel	Januar 1969	Januar 1968	Januar 1969	Januar 1968
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	23 090	16 816	4 948	3 492
Organische chemische Erzeugnisse	29	66 905	53 779	115 016	88 859
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	14 741	13 476	69 185	60 560
Chemische Düngemittel	31 a	5 183	4 378	273	141
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten	32	12 944	11 211	67 098	59 385
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	6 664	6 470	14 573	10 119
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	5 691	3 891	6 987	7 156
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	2 125	1 886	760	703
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe	36 b	386	289	208	279
Chemische Erzeugnisse für photographische und kinematographische Zwecke	37 c	531	562	53	52
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	14 886	9 567	26 912	20 515
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39 d	34 635	28 383	17 420	13 433
Diverse Chemikalien und Rohstoffe gemäß Erläuterung	div. e	14 684	14 226	4 085	3 791
Total		202 465	164 934	327 518	268 485
Zuwachsrates gegenüber dem Vorjahr (in %):		+ 22,7	+ 4,3	+ 22,0	+ 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. - 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 4006.10/20/30. 48 4812.01. - 59 5910.01.

Einfuhr / Ausfuhr

Die gesamtschweizerische Einfuhr/Ausfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Monat Januar 1969, verglichen mit Januar des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Fr.							
	Einfuhr Januar 1969	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Januar 1968	Anteil in % der Gesamt- einfuhr	Ausfuhr Januar 1969	Anteil in % der Gesamt- ausfuhr	Januar 1968	Anteil in % der Gesamt- ausfuhr
Maschinen und Apparate	152 127	9,4	137 412	9,3	266 461	20,1	263 987	21,8
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	83 534	5,1	68 642	4,7	80 423	6,1	70 784	5,8
Optische, medizinische usw.	33 960	2,1	29 033	2,0	54 460	4,1	50 423	4,2
Instrumente und Apparate	143 717	8,8	155 584	10,6	9 419	0,7	11 557	1,0
Diverse Fahrzeuge	199 608	12,3	153 538	10,4	78 343	5,9	77 490	6,4
Diverse Metalle	53 554	3,3	69 410	4,7	67 568	5,1	52 626	4,3
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	8 202	0,5	7 391	0,5	127 664	9,6	126 534	10,5
Uhren	202 465	12,4	164 934	11,2	327 518	24,7	268 485	22,2
Chemische Erzeugnisse	165 828	10,2	140 550	9,5	136 900	10,3	120 155	9,9
Textilien (ohne Position 5910.01)	584 228	35,9	547 241	37,1	177 839	13,4	167 998	13,9
Übrige Warengruppen								
Total	1 627 223	100,0	1 473 735	100,0	1 326 595	100,0	1 210 039	100,0
Zuwachsrates gegenüber dem Vorjahr (in %):	+ 10,4		+ 5,5		+ 9,6		+ 8,8	

Irland. Wie die irischen Finanzbehörden mitteilen, wurde die Großhandelssteuer (wholesale tax) von 5 % auf 10 % *ad valorem* erhöht.

Singapur. Wie die Regierung mitteilte, werden bis auf weiteres für Calciumchlorid, Calciumhypochlorid, Natriumhypochlorid sowie für Wasch- und Bleichmittel keine Einfuhrlicenzen mehr ausgeben werden.

Griechenland. Wie die Regierung ankündigte, wird die bisherige Umsatzsteuer in eine Mehrwertsteuer entsprechend der Regelung in der EWG umgestaltet werden. – Das griechische Finanzministerium plant die zollfreie Einfuhr von Düngemitteln, die nicht im Lande selbst hergestellt werden, sowie von Agrochemikalien.

Rumänien. Am 15. Dezember 1968 ist das in Genf am 7. November 1952 unterzeichnete Abkommen zur Erleichterung der Einfuhr von Warenmustern und Werbematerial für Rumänien in Kraft getreten.

Libyen. Da Libyen bis heute noch über keine eigene pharmazeutische Industrie verfügt, werden Lizenzen für die Einfuhr von Arzneimitteln ohne Schwierigkeiten erteilt.

Südafrika. Die Vorbereitungen für die Umstellung auf das metrische System sollen bis Ende 1969 abgeschlossen sein.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Bücherbesprechungen

Magnetische Kernresonanz und chemische Struktur. Von H. STRELOW. 2., erweiterte Auflage. Fortschritte der physikalischen Chemie, Band 7. Herausgegeben von C. W. JOST. XII + 174 Seiten. Verlag Steinkopff, Darmstadt 1968. Broschiert DM 34,-. – Das vorliegende Buch enthält eine gute und einfache Einführung in die Theorie der Kernresonanzspektroskopie und behandelt sämtliche wesentlichen Methoden, die heute Anwendung finden. Der Autor hat die seit der ersten Ausgabe (1962) aufgetretenen Entwicklungen der Kernresonanzspektroskopie bei der Erweiterung des Manuskripts berücksichtigt. Die Schlagkraft der Kernresonanzspektroskopie im Hinblick auf die Strukturaufklärung organischer Verbindungen wird in zehn Beispielen gut illustriert. Es ist jedoch bedauerlich, daß das Buch sonst äußerst wenig Daten und Hinweise zur Strukturaufklärung enthält. Es wird z. B. nur eine einzige Tabelle (mit sieben Werten) für die Kopplungskonstanten (Protonen) angegeben; ebenso sucht man vergebens nach Angaben über Lösungsmittelleffekte. Leider wird bei der Angabe der chemischen Verschiebung der Protonen (wahrscheinlich aus rein historischen Gründen) die heute allgemein anerkannte Skala nicht konsequent verwendet. In den verschiedenen Beispielen werden die chemischen Verschiebungen abwechselungsweise in Hertz- und ppm-Skalen bezüglich insgesamt mehr als fünf (!) verschiedener Referenzverbindungen angegeben, obwohl in der heutigen Praxis ausschließlich TMS verwendet wird. Dementsprechend ist das vorliegende Buch für den Praktiker, der sich mit der Anwendung der Kernresonanzspektroskopie in der organisch-chemischen Strukturaufklärung befaßt, nur von zweifelhaftem Wert. Trotz des relativ hohen Preises für eine broschiierte Ausgabe ist es aber doch demjenigen zu empfehlen, der sich für einen raschen Überblick über die Theorie und die verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten der Kernresonanzspektroskopie interessiert.

E. Pretsch

The Electrochemistry of Oxygen. Von J. P. HOARE. XIV + 423 Seiten. Verlag Interscience-Wiley, New York/London 1968. Gebunden 182 s. – Der Elektrochemie des Sauerstoffs ist im Laufe der Jahre viel Beachtung geschenkt worden, einerseits weil der Sauerstoff ein sehr verbreitetes Element ist, andererseits weil die elektrochemischen Reaktionen mit Sauerstoff für die Biologie sowie namentlich für die Batterien und die Brennstoffelemente von großer Bedeutung sind. Bis jetzt sind über tausend Veröffentlichungen auf diesem Gebiet erschienen! Es ist sehr zu begrüßen, daß es der Autor unternommen hat, über die vielen Publikationen zusammenfassend zu berichten und aus der außerordentlichen Vielfalt von experimentellen Resultaten und von oft sich widersprechenden Deutungen und Theorien diejenigen Ergebnisse herauszuarbeiten, bei denen heute einigermaßen Übereinstimmung der Meinungen vorhanden ist. Ein erster Abschnitt ist den Sauerstoff-Edelmetall-Elektroden gewidmet. Es werden hier u. a. die zahlreichen elektrochemischen Untersuchungen der O₂-Adsorption und der Ausbildung von oberflächlichen Oxidschichten an Edelmetallen kritisch erörtert. Zwei größere Kapitel behandeln die anodische O₂-Entwicklung und die für die Brennstoffelemente so wichtige kathodische Reduktion von Sauerstoff. Ferner werden die elektroanalytischen Aspekte der Elektrochemie des Sauerstoffs (einschließlich der elektrochemischen Methoden zur quantitativen Bestimmung des Sauerstoffs) ausführlich besprochen. Man vermißt hier einen Hinweis auf die zahlreichen Arbeiten Tüdt's über die amperometrische Bestimmung von Sauerstoff. – Ein weiterer Teil des Buches (etwa ein Viertel) befaßt sich mit den elektrochemischen Reak-

tionen des Sauerstoffs an relativ unedlen Metallen, mit Bildung ziemlich dicker Oxidschichten, von der Art, wie sie bei Akkumulatoren und Elementen auftreten (PbO₂, Ag₂O usw.). Die Diskussion dieses Abschnitts ist denn auch stark auf die Anwendungen bei der elektrochemischen Energieumwandlung ausgerichtet. Von Bedeutung für dieses Gebiet ist auch ein weiteres Kapitel über poröse O₂-Elektroden. Es ist hier etwas schade, daß die heute vielversprechenden und theoretisch interessanten Systeme mit Zirkonoxid nur knapp zur Sprache kommen. Im übrigen werden die eigentlichen anodischen Oxid-Sperrschichten (Ta₂O₅ usw.) nicht berücksichtigt, da sie Gegenstand anderer neuerdings erschienener Monographien sind (YOUNG). Den Abschluß bildet ein kurzes Kapitel über die Rolle des Sauerstoffs bei Korrosionsmechanismen. – Das Buch ist klar geschrieben und der Stoff übersichtlich dargestellt. Demjenigen, der sich über die Elektrochemie des Sauerstoffs orientieren möchte, wird die Monographie eine rasche Einführung erlauben. Für jeden, der sich mit dem Gebiet näher befaßt, wird sie ein unentbehrliches Hilfsmittel und eine Fundgrube von wertvollen Informationen verschiedenster Art sein.

N. Ibl

Organic Functional Group Analysis. Theory and Development. Von G. H. SCHENK. X + 297 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1968. Broschiert 30 s. – Obschon die physikalischen Methoden für die Strukturanalyse organischer Verbindungen in den vergangenen Jahren eine starke Entwicklung und Verfeinerung erfahren haben, sind die chemischen Verfahren zur quantitativen Bestimmung funktioneller Gruppen keineswegs bedeutungslos geworden. Vielmehr hat die praktische Erfahrung gezeigt, daß die instrumentellen und chemischen Methoden sich gut ergänzen. – Im vorliegenden Werk wird die über einen längeren Zeitraum erfolgte Entwicklung der funktionellen Gruppenanalyse anhand einiger ausgewählter Methoden aufgezeigt. Im ersten Teil des Buches, der sieben Kapitel umfaßt, wird u. a. auf die Bestimmung der Carbonyl-, Hydroxyl-, Amino- und Epoxid-Gruppe eingegangen und die Analytik der 1,3-Diene und Enole behandelt. Jedes Kapitel beginnt mit einer Diskussion der älteren Verfahren. Es werden anschließend theoretische Betrachtungen (Kinetik, Reaktionsmechanismen) eingeflochten und moderne Methoden besprochen. Wenn immer möglich verweist der Autor auch auf die Möglichkeiten der Kombination chemischer Methoden mit instrumentellen Verfahren. Am Schluß jedes Abschnittes findet sich ein ausführliches Literaturverzeichnis. Aus der Fülle der zitierten Arbeiten wurden deren 31 ausgewählt und im zweiten Teil des Buches in gekürzter Form wiedergegeben, wobei ältere und neueste Publikationen Berücksichtigung gefunden haben. – Das Buch kann allen jenen, die sich für die Fortschritte und Einsatzmöglichkeiten der funktionellen Gruppenanalyse interessieren, empfohlen werden.

M. Sahli

Einführung in die Koordinationschemie. Von W. SCHNEIDER. VIII + 174 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968. Gebunden DM 26,-. – «Dieses Buch ist seinen Voraussetzungen nach an die Schwelle zwischen Grundausbildung und spezialisiertem Unterricht zu setzen. Es war die Absicht des Autors, ein beschränktes, aber signifikantes Tatsachenmaterial einzufangen, einen adäquaten Überblick über die Koordinationschemie zu vermitteln und grundlegende Gesichtspunkte und Fragestellungen hervortreten zu lassen.» Sofern dieses, im Vorwort postulierte, hochgestellte Ziel erreicht wird – und es wird erreicht! –, so schließt SCHNEIDERS Buch eine Lücke, die von Studenten und Dozenten besonders in den letzten Jahren fast

schmerzlich empfunden wurde. Zwar fehlt es nicht an anorganischen Lehrbüchern, in denen die Chemie der Koordinationsverbindungen in abgeschlossenen Kapiteln zusammengefaßt ist. Solche Zusammenfassungen sind indessen oft Fremdkörper (insofern, als ihre Lektüre wesentliche Kenntnisse der Quantenchemie voraussetzt) oder ausgesprochen anämisch, weil der Autor das Tatsachenmaterial als spärliche Garnitur der Theorie verwendet. SCHNEIDERS Darstellung knüpft an das an, was der Student in den ersten zwei Jahren in Vorlesungen und Praktika an Empirischem und Theoretischem akkumuliert hat. Der Autor führt den Leser zunächst auf «WERNERS Spuren» zum Koordinationsbegriff. In den folgenden Kapiteln wird das Periodensystem rekapituliert: es werden metallische Zentren und Liganden, vorerst separiert, vorgestellt. Anschließend an eine Diskussion der Metallaquationen wird der Ligandensatz in wässrigen Lösungen – zunächst thermodynamisch – erörtert. Die sich dabei ergebenden Regeln über Zusammenhänge zwischen Natur der Reaktionspartner und Stabilität des Komplexes werden in Kapitel 6 synoptisch dargestellt. Kapitel 7 (Robuste Komplexe und präparative Komplexchemie) leitet über zu Fragen der Kinetik und des Mechanismus von Ligandentransfer-Reaktionen. Kapitel 9 befaßt sich mit der Farbe von Komplexen und bereitet das letzte Kapitel vor, in dem die Grundvorstellungen der Ligandenfeldtheorie eingeführt werden. Dazwischen finden wir zwei weitere Abschnitte: ein sehr schönes Kapitel über organometallische Verbindungen sowie ein kurzer Hinweis auf Verbindungen mit mehratomigen Koordinationszentren. – SCHNEIDER hat seinem Buch nicht nur wissenschaftliches, sondern auch künstlerisches Bemühen angedeihen lassen. Die Verwendung zahlreicher Synonyme und eine eigenwillige Rhythmik bringen Belebung, sind aber der Transparenz des Textes oft nicht eben förderlich. (Beiträge wie «mit dem Griff in den Raum und dem Konzept der Koordinationszahl überspringt WERNER die verheerende Hürde der unitarischen Valenzlehre» mögen als Konzession an das Olympiajahr 1968 gewertet werden!) Unerfreulich ist die graphische Gestaltung. Die Tabellen sind fast durchwegs schlecht organisiert. Gleichungen werden bis zur Unleserlichkeit zusammengestaucht und zudem oft falsch placiert. – Diese kritischen Bemerkungen sollen dem Buch keinen Abbruch tun. Es gehört zu den wenigen Neuerscheinungen, die wirklich lesenwert sind und die den Studierenden und den Praktiker zu fesseln vermögen.

Paul Schindler

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. – Der VII. Band der vorliegenden Reihe bringt in drei Kapiteln Beiträge zur präparativen Arbeitstechnik. Im ersten Kapitel – «Crystal Growth Techniques» von K. NASSAU – werden in übersichtlicher Darstellung die verschiedenen Methoden zur Züchtung von Einkristallen zusammengestellt. HERZOG, DEHNERT und LÜDDE behandeln im dritten Kapitel – «An Expedient Method for Preparative Procedures in an Inert Atmosphere» – nicht nur die Herstellung, sondern auch die Untersuchung von Substanzen, z. B. optische Messungen, pH-Bestimmungen usw., unter Luftausschluß. Ein wesentlich spezielleres Gebiet ist Gegenstand des von CANTERFORD und O'DONNELL verfaßten fünften Kapitels: «Manipulation of Volatile Fluorides and other Corrosive Compounds.» Zwei Kapitel sind neueren physikalisch-chemischen Methoden und ihren Anwendungen in der anorganischen Chemie gewidmet: «Mössbauer Spectroscopy» von SPIJKERMAN und «Electron Paramagnetic Resonance» von KOKOSZKA und GORDON. – Die sehr kompakt geschriebenen Übersichtsartikel sind reichhaltig mit Hinweisen auf die entsprechende Originalliteratur versehen. Der vorliegende Band stellt eine wertvolle Bereicherung der Handbibliothek des Anorganikers dar. A. Ludi

A Brief Introduction to Biochemistry. Von R. J. LIGHT. XIV + 166 Seiten. Verlag Benjamin, New York/Amsterdam 1968. Broschiert \$ 8.50. – Das vorliegende Buch aus den General Chemistry Monograph Series wendet sich an den Anfängerstudenten der Chemie oder Biologie und versucht dessen Interesse an der Biochemie durch die Darstellung einiger ihrer wichtigsten Grundlagen zu wecken. Es handelt sich also nicht um ein Lehrbuch, sondern um eines jener Orientierungsbücher über Biochemie, welche in der letzten Zeit recht zahlreich auf dem Markt erschienen sind. Viele von ihnen enttäuschen infolge schlechter Qualität oder weil die Stoffauswahl den Hobbies des Autors entspricht. Das vorliegende Buch gehört dagegen zu den guten und empfehlenswerten. – In der Kapitelfolge – Leben, Katalyse, Energie, Stoffwechsel, Informationsübertragung, Regulationsmechanismen – werden die großen Themen der Biochemie berührt. Ihre Abhandlung erfolgt exemplarisch, aber doch so, daß ein Minimum an Überblick entsteht. Der Autor versteht es, den nur allgemein wissenschaftlich vorgebildeten Leser jeweils in wenigen Sätzen in

spezifische Probleme der Biochemie hineinzuführen. Eine große Hilfe dabei bilden die didaktisch geschickt ausgewählten Figuren und Formeln. Der Stoff selbst entspricht dem modernsten Stand; der Aufbau ist durchwegs klar und kohärent. Wo aus didaktischen Gründen simplifiziert wird, wird darauf hingewiesen. Jedem Kapitel folgt eine Zusammenfassung, einige Aufgaben und Literaturhinweise auf Übersichtsartikel. Im Anhang werden die häufigsten biochemischen Begriffe definiert. Das Schlußkapitel bietet einen Ausblick in die großen, biochemisch noch unbewältigten Gebiete der Biologie und Medizin. – Das Buch ist zweifellos als stimulierende Einführung beim Studienbeginn sehr geeignet. Darüber hinaus aber dürfte es infolge seiner Modernität eine vortreffliche Repetition und Auffrischung für Naturwissenschaftler und Ärzte sein, die sich nur am Rande mit Biochemie beschäftigen können. Und schließlich kann es zur didaktischen Schulung auch dem Hochschullehrer in Biochemie wärmstens empfohlen werden.

M. H. Bickel

Organozinc Coordination Chemistry. Von J. BOERSMA und J. G. NOLTES. 120 Seiten. Herausgegeben von der International Lead Zinc Research Organization, New York 1968. Broschiert \$ 2.00. – This book resembles others emanating from the institute for Organic Chemistry, TNO, Utrecht, and published under the auspices of various metal research organizations. It provides a brief review of organozinc coordination chemistry as a general background to detailed discussion of the author's own work. Thus it is neither a straightforward account of original work nor an attempt at a balanced survey of the subject. It is more in the nature of a thesis. Nevertheless it will be of interest not only to workers in the field of organozinc chemistry, but also perhaps to those interested in coordination chemistry in general. – The particular areas studied are: dialkylzinc compounds and the possibility of π -bonding in their complexes with dipyrindine; unsolvated alkylzinc halides (mainly EtZnX) and their complexes; organozinc-oxygen and -nitrogen compounds; and catalytic properties of organozinc compounds for the trimerization of organic isocyanates. This is a neatly produced paperback, with a well-organized text and clear helpful diagrams.

J. R. C. Light

Strategy of Process Engineering. Von D. F. RUDD und C. C. WATSON. XXIV + 466 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1968. Gebunden 132 s. – Die neue Tendenz der Untersuchung der Eigenschaften und des Verhaltens großer Systeme (system engineering), losgelöst vom konkreten Beispiel, hat zur Veröffentlichung einer ganzen Anzahl von schwerverständlichen Lehrbüchern geführt. Der Zusammenhang zwischen dem ursprünglichen technischen Problem und dem mathematisch formulierten Modell des Systems ist oft kaum mehr erkennbar. In dieser Beziehung bildet das vorliegende Werk eine mustergültige Ausnahme. Der klar aufgebaute und gegliederte Text, versehen mit vielen Abbildungen, Schemata, Beispielen und Übungsaufgaben, gibt dem Leser einen guten Einblick in das weitläufige Fachgebiet der Prozeßentwicklung. Der erste Teil behandelt die eigentliche Definition der zu lösenden Probleme, die Suche nach allfälligen Alternativlösungen sowie die Bestimmung der wichtigsten Eigenschaften des zu untersuchenden Systems. Des weiteren werden die Methoden der Kostenprognose erläutert. Im zweiten Teil werden die verschiedenen Optimierungsverfahren besprochen, angefangen bei den direkten Methoden für wenige Variable, über das lineare und dynamische Programmieren bis zu den speziellen Möglichkeiten für große und komplexe Systeme. Der dritte Teil ist dem Problem der Berücksichtigung der Unsicherheit in der Bestimmung von Variablen sowie der Wirkung der Fehlerprognose auf die Erfolgsaussicht gewidmet. Daneben werden auch noch die Methoden der Simulation von großen Systemen aufgeführt. – Es wäre zu wünschen, daß in einer späteren Auflage neben dem Begriff der Wahrscheinlichkeit (probability) auch die in letzter Zeit geprägte Glaubwürdigkeit (credibility) gebraucht würde.

W. H. Richarz

Substoichiometry in Radiochemical Analysis. Rar J. RUZICKA et J. STARY. International Series of Monographs in Analytical Chemistry, Vol. 30. XII + 150 pages. Pergamon Press, Oxford 1968. Relié 55 s. – La série de monographies de chimie analytique éditée par Pergamon a déjà consacré trois volumes (2, 20 et 29) à l'exposé de méthodes radiochimiques modernes d'analyse, et deux autres (9 et 10) à la chimie analytique de radioéléments lourds; c'est dire l'attention et l'intérêt qu'elle accorde, avec raison, aux développements de la radiochimie analytique. Pour faire en quelque sorte suite à l'étude très complète écrite par BRAUN et TOLGYESKY sur les titrations radio-métriques, deux autres spécialistes de l'Europe Centrale, J. RUZICKA et J. STARY nous présentent aujourd'hui leur monographie consacrée aux applications de la sous-stœchiométrie à l'analyse radiochimique; ils connaissent très bien ce sujet pour être parmi les chercheurs ayant publié les principaux travaux dans ce domaine nouveau; ils le pré-

sentent d'une manière précise, complète et bien documentée. – Après une courte introduction générale, le second chapitre rappelle le principe de l'analyse par activation aux neutrons et montre comment la sous-stœchiométrie peut intervenir pour éviter l'emploi d'un standard à irradier de manière rigoureusement identique, et pour éluder la difficulté des réactions nucléaires secondaires; la majeure partie de ce chapitre traite de l'extraction par solvant (métaux chélatés, anions associés à des cations organiques) et d'autres types de réactions (échange d'ions, précipitation) qui permettent la mise en œuvre de la sous-stœchiométrie. Le troisième chapitre traite de l'application de la sous-stœchiométrie à l'analyse par dilution isotopique, en reprenant sensiblement le même plan adopté au chapitre précédent. Le chapitre 4 est consacré aux aspects expérimentaux généraux de la méthode sous-stœchiométrique, et le suivant à son application pour l'analyse quantitative de 22 éléments et des terres rares. Le chapitre 6 traite du cas particulier de l'analyse de substances déjà radioactives; le chapitre 7 montre que les méthodes sous-stœchiométriques sont susceptibles d'automatisation. Le chapitre suivant compare l'analyse par dilution isotopique utilisant la sous-stœchiométrie aux autres méthodes d'analyse radiométrique; le dernier chapitre évoque rapidement l'avenir des méthodes analytiques présentées. – L'ouvrage sera certainement très utile à tous les chimistes analystes, et plus particulièrement à ceux qui doivent doser des éléments en traces dans les matériaux à très haute pureté, utilisés dans les techniques d'avant-garde. Par la nouveauté de son sujet, il présente un intérêt qui dépasse les domaines particuliers de la chimie analytique et de la radiochimie.

P. Lerch

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. – Diese in der Reihe «Problems of Kinetics and Catalysis» erschienene Schrift basiert auf Referaten eines 1964 in Moskau abgehaltenen Kongresses. In 29 Beiträgen werden die allgemeinen Probleme bei der Wahl eines Katalysators, der Zusammenhang zwischen Katalysatoreigenschaften und Reaktionskinetik, die speziellen Probleme bei der Wahl oxidischer oder metallischer Katalysatoren sowie die Technik der Suche nach neuen Katalysatoren behandelt. Entsprechend der Zielsetzung des erwähnten Kongresses in Moskau behandeln alle Referate die heterogene Katalyse unter Berücksichtigung der modernen Theorien der elektronischen Konfiguration fester Stoffe. Das Studium dieser Schrift kann allen Katalysechemikern bestens empfohlen werden.

W. H. Richarz

Strahlenschutzpraxis, Teil III: Umgang mit Strahlern. Von M. OBERHOFER. Thieme-Taschenbücher, Band 14. 304 Seiten. Verlag Thieme, München 1968. Kartiert DM 19,80. – Das Wort «Strahler» im Untertitel bedeutet alle möglichen Quellen ionisierender Strahlung: Röntgenanlagen für die verschiedensten Zwecke, Teilchenbeschleuniger bis 100 MeV (auf die Abhandlung des Strahlenschutzes bei Beschleunigern für höchste Partikelenergien wird ausdrücklich verzichtet), Kernreaktoren, umschlossene radioaktive Strahlenquellen und offene radioaktive Stoffe. – Der Schutz vor den schädlichen Wirkungen der von den genannten Quellen ausgehenden Strahlungen ist in den industriell entwickelten Staaten Gegenstand rechtlicher Vorschriften. Diese enthalten als Kernstück die Festsetzung international anerkannter Höchstgrenzen für die Bestrahlung beruflich strahlenexponierter Personen sowie Maßnahmen zur Verhinderung einer unkontrollierten Ausbreitung radioaktiver Stoffe im Lebensbereich des Menschen. Sie schreiben besondere Arbeitsräume und besondere Arbeitshilfsmittel vor und enthalten Hinweise auf besondere Arbeitsmethoden. Wie nun aber im einzelnen bei der täglichen Arbeit mit Strahlenquellen vorzugehen ist, um die Strahlenbelastung des Personals mit vernünftigem Aufwand auf ein Minimum zu reduzieren, ist die Frucht von nunmehr über zwanzigjährigen Bemühungen und Erfahrungen in zahlreichen Forschungsinstituten, Industriebetrieben und Spitälern, über die der Verfasser offensichtlich in hohem Maße verfügt und die er in Form von Empfehlungen bei der Arbeit mit Strahlern in der eingangs angegebenen Reihenfolge in großer Vollständigkeit wiedergibt. Lediglich im Abschnitt über Arbeiten mit Tritium vermißt man den Hinweis, daß die üblichen persönlichen Dosimeter hier nicht brauchbar sind und statt dessen Tritiummonitoren für die Raumluft verwendet und Urinproben zur Ermittlung der internen Kontamination analysiert werden müssen. – Die Empfehlungen beziehen sich auf die Vorbereitung und Organisation der Arbeiten unter Bestrahlung, die technische Ausrüstung der Bestrahlungseinrichtungen und Laboratorien, die Beachtung vorkommender Defekte an geschlossenen radioaktiven Strahlenquellen und an Abschirmungen sowie von Ursachen der radioaktiven Kontamination von Personen, Geräten und Arbeits-

räumen. Das Kapitel über die Verhinderung bzw. Einschränkung von Kontaminationen und über Dekontaminationsverfahren zeichnet sich durch besonderen Kenntnisreichtum aus und bringt viele wertvolle praktische Anweisungen. Abschnitte über die Behandlung radioaktiver Abfälle und über das Verhalten bei Strahlenunfällen beschließen das Buch. – Die Folgen der Nichtbeachtung gewisser Empfehlungen werden durch Beispiele mit zum Teil drastischem Ausgang belegt. Über mehrere spezielle Probleme wird auf einschlägige Veröffentlichungen des Fachschrifttums hingewiesen. – Die Lektüre des Buches als Ganzes ist ziemlich eintönig; dank dem ausführlichen alphabetischen Sachregister eignet es sich aber hervorragend als Nachschlagewerk, das auch dem geschulten Strahlenschutzfachmann nützliche Ratschläge geben kann.

W. Rottenberg

Electron Paramagnetic Resonance: Techniques and Applications. Von R. S. ALGER. XVIII + 580 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 150s. – Der Autor des vorliegenden Buches besuchte 43 amerikanische und europäische Laboratorien, in denen auf dem Gebiet der paramagnetischen Elektronenresonanz gearbeitet wird. – Wenn jemand eine Reise tut, so kann er was erzählen. – Nach zwei einführenden Kapiteln über die Grundlagen der EPR-Spektroskopie folgen fünf Kapitel, in denen auf die experimentelle Methodik in verschiedenen Anwendungsgebieten eingegangen wird. Sehr viele Details, die in Originalpublikationen nicht oder nur unvollständig erwähnt werden, sind hier ausführlich diskutiert und durch zahlreiche ansprechende Illustrationen veranschaulicht. – Auf dem Gebiet der EPR-Spektroskopie, wo auch heute noch – trotz ausgezeichneten käuflicher Instrumente und Zubehörteile – das Gelingen eines Experimentes weitgehend von der Erfahrung des Experimentators abhängt, ist ein Buch, das das «know how» so vieler Leute vermittelt, besonders willkommen. Es kann daher jedem, der sich auf dem Gebiet der EPR-Spektroskopie betätigt oder dies zu tun gedenkt, warm empfohlen werden.

A. von Zelewsky

Complex Compounds of Transuranides. Von A. D. GEL'MAN, A. I. MOSKVIN, L. M. ZAITSEV und M. P. MEFO'D'EVA. VIII + 152 Seiten. Übersetzt aus dem Russischen. Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem 1968. Gebunden \$ 10.25. – Komplexverbindungen spielen bei der Identifikation und bei der Isolierung von Transuranelementen eine äußerst wichtige Rolle. Sie ermöglichen Aussagen über das chemische Verhalten und über die Wertigkeit von neuen synthetischen Elementen, schon bevor diese in wägbaren Mengen hergestellt werden können. Das aus dem Russischen übersetzte Buch enthält vor allem ein ausführliches Kapitel über die Komplexe von Plutonium; die Komplexchemie von Neptunium und den übrigen Transuranelementen bis zum Mendelevium wird dagegen nur kurz behandelt. Bei den Literaturangaben fällt auf, daß vor allem die russischen Arbeiten berücksichtigt wurden. Die modernsten, zitierten Arbeiten stammen zudem aus dem Jahre 1960 (russische Ausgabe 1961)! In einem Gebiet, das so raschen Fortschritten unterliegt, hat eine Übersetzung eines Buches nur dann einen Sinn, wenn sie rasch erfolgen kann. Das vorliegende Buch, das sieben bis acht Jahre nach der Publikation der Originalausgabe erschienen ist, muß deshalb als veraltet und in vielen Teilen als überholt angesehen werden.

H. R. von Gunten

Chimie nucléaire appliquée. Par E. ROTH. 630 pages. Masson, Paris 1968. Relié 98 FF. – Il s'agit d'un cours de chimie appliquée à la science et à l'industrie nucléaire donné par l'auteur au Conservatoire national des arts et métiers de Paris. Comme tel, cet ouvrage s'adresse donc plus à des cadres techniques du génie atomique, ou à des utilisateurs de substances radioactives, qu'aux chercheurs des sciences fondamentales. C'est une somme très large de connaissances, certainement utile aux spécialistes des techniques nucléaires. Malheureusement, la diversité et le nombre des matières touchées à certainement obligé l'auteur à un traitement quelque peu superficiel de certaines d'entre elles. Si la plupart des chapitres sont présentés d'une manière vivante et intéressante, la succession des sujets traités et les différences de niveau de la présentation des chapitres nous ont par contre quelque peu déconcerté. – Le premier chapitre est un rappel de quelques notions de physique nucléaire qui sera utile à la suite du cours, mais ne saurait dispenser le lecteur non spécialisé de lire préalablement un ouvrage élémentaire de physique nucléaire. Le chapitre II étudie surtout les réactions d'échange isotopique. C'est à la spectrographie de masse et aux isotopes stables qu'il est consacré le chapitre III; les chapitres suivants traitent de l'application des radioisotopes à la chimie et plus particulièrement à l'analyse: méthode de dilution isotopique, modes de séparation chimique des radionucléides, chimie des atomes chauds, préparation des radionucléides et des molécules marquées, analyse par activation. – Les chapitres X et XI sont con-

sacré à l'étude de l'interaction des radiations avec la matière, et à celle de leurs effets physicochimiques. Avec le chapitre XII, incursion est faite dans le domaine de la fission de l'atome, pour revenir dans les chapitres suivants à l'étude des actions physicochimiques des radiations dans les gaz, dans les solides (et en particulier les combustibles nucléaires), dans les liquides, puis à celle de la dosimétrie chimique; enfin le chapitre XVII traite de l'utilisation des effets chimiques du rayonnement. — Avec les chapitres XVIII et XIX les effets isotopiques sont abordés, suivis des modes de séparations isotopiques qui en découlent. — L'ouvrage se termine par l'énoncé détaillé de plusieurs problèmes qui constituent une illustration du livre et une introduction vers la pratique du génie nucléaire (réponses données, mais non développées).

P. Lerch

Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 9: *Molding to Petroleum Resins*. Herausgegeben von F. MARK, N. G. GAYLORD und N. M. BIKALES. XVI + 860 Seiten. Interscience-Wiley, New York/London 1969. Gebunden 470 s (Subskriptionspreis 350 s). — Der vorliegende 9. Band der *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* wurde wiederum von einer größeren Zahl (61) Autoren bearbeitet und behandelt einige sehr wichtige Gebiete der Polymerchemie. Von den theoretischen Kapiteln sind die Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung, die Morphologie, die Nomenklatur, die Kernresonanz, die optischen Eigenschaften, die Orientierung, die Osmometrie und die Permeabilität zu erwähnen. Von Ausgangsprodukten werden die Monomeren, die Peroxiverbindungen und die Petroleumadditive behandelt. Den meisten Raum nehmen natürlich die verschiedenen Polymeren ein: die natürlichen Polymeren beanspruchen allein 40 und Papier 34 Seiten. Die synthetischen Polymeren sind durch die Nitroäthylen- und Nitrosopolymeren, die Polyolefine, Polyoxetane, Polyperoxide und die Petroleumharze aus den Crackprodukten des Rohöls vertreten. Die Kopolymeren der Olefine mit Kohlenmonoxid und Schwefeldioxid werden ebenfalls näher behandelt. Die verschiedenen Verformungsverfahren (158 Seiten) zeichnen sich durch besonders gute Darstellung aus. Besonders hervorzuheben ist auch der klare Druck und die sehr instruktiven Schemata der einzelnen Verfahren. Die Literatur ist teilweise bis 1966 berücksichtigt. Sehr zu begrüßen ist die rasche Aufeinanderfolge der einzelnen Bände. Bei der Nomenklatur weist der Verfasser (FOX) mit Recht auf die Notwendigkeit einer einheitlichen Bezeichnung hin. Es geht wirklich nicht an, das Polyamid aus Pentamethylen-diamin und Pimelinsäure als «Polypentipimelamidamer» zu benennen.

H. Hopff

Encyclopedia of Chemical Technology (KIRK-OTHMER), 2nd Edition, Vol. 16: *Polyamides to Quinones*. Herausgegeben von A. STANDEN. XIV + 913 Seiten. Interscience-Wiley, New York/London 1969. Gebunden 470 s (Subskriptionspreis 350 s). — Der vorliegende 16. Band der Enzyklopädie behandelt wiederum eine Reihe von wichtigen Stichworten, die von 56 Autoren bearbeitet wurden. Die polymeren Verbindungen nehmen dabei eine bevorzugte Stellung ein und sind durch die Polyamide, die Polycarbonate, Polyester, die Schwefel enthaltenden Polymeren und die Polypeptide vertreten. In zwei Kapiteln werden die Polymerisationsmechanismen und die allgemeine Einteilung der makromolekularen Verbindungen mit den Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung besprochen. Die Zwischenprodukte sind durch Propan, Propylen, Propionsäure und die Derivate dieser Verbindungen vertreten. An apparativen Darstellungen wären die Pumpen, die Druckapparate, Druckmessungen und die Kräfteerzeugung zu erwähnen. Die pharmazeutische Chemie wird durch die Kapitel über Polymen-Antibiotika, Proteine, Psychopharmaka, Polypeptid-Antibiotika, die Pyridoxine, Pyridoxal und die Pyrazolone repräsentiert. Der Pyrotechnik, dem Pyrrol und den Chinonen sind die letzten Kapitel gewidmet. Bei den letzteren werden nur die Benzochinone, Naphthochinone und Phenanthrenchinon besprochen. Die Anthrachinone sind an anderer Stelle aufgeführt. Die Darstellung der einzelnen Kapitel ist auf demselben hohen Niveau wie bei den früheren Bänden. Einzelne Druckfehler tun dem Wert der Enzyklopädie keinen Abbruch. Polycapronamid ist von GABRIEL und MAAS 1899 und nicht 1889 erhalten worden (S. 29). Die Oxäthylierung von Polyamiden ist schon 1940 in den DBP 907 701 und 912 926 der BASF und nicht erst 1959 beschrieben (S. 7). Die Produkte sind unter dem Namen «Lurotex» im Handel. Sehr erfreulich ist die rasche Aufeinanderfolge der einzelnen Bände der Enzyklopädie.

H. Hopff

Weitere eingegangene und angekündigte Bücher
Besprechung vorbehalten

Reflexionsspektroskopie. Grundlagen, Methodik, Anwendungen. Von G. KORTÜM. VIII + 378 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1969. Gebunden DM 86,-.

Nuclear Quadrupole Coupling Constants. Von E. A. LUCKEN. X + 360 Seiten. Academic Press, London/New York 1969. Gebunden 100 s.
Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, Teil I: *Eigenschaften, Herstellung und Prüfung*. Von F. HÖLSCHER. Chemie, Physik und Technologie der Kunststoffe in Einzeldarstellungen, Band 13. VIII + 182 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1969. Gebunden DM 48,-.

Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, Teil II: *Anwendung*. Von H. REINHARD. Chemie, Physik und Technologie der Kunststoffe in Einzeldarstellungen, Band 14. VIII + 272 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1969. Gebunden DM 58,-.

Radiometrische Titrationen. Von T. BRAUN und J. TÖLGYESSY. Analytische Chemie in Theorie und Praxis, Band II. Herausgegeben von E. BLASUS und G. GOTTSCHALK. 144 Seiten. Verlag Hirzel, Stuttgart 1968. Broschiert DM 27,-.

Ions minéraux condensés. Von P. SOUCHAY. 498 Seiten. Verlag Masson, Paris 1969. Steif geheftet 110 F.

Praktikum der angewandten Radioaktivität. Von L. HERFORTH und H. KOCH. XII + 515 Seiten. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1968. Gebunden DM 48,-.

Lösungsmittel-Effekte in der organischen Chemie. Von CH. REICHARDT. Chemische Taschenbücher, herausgegeben von W. FOERST und H. GRÜNEWALD, Band 4. X + 190 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1969. Broschiert DM 16,-.

Handbuch der experimentellen Pharmakologie (HEFFTER-HEUBNER). Herausgegeben von O. EICHLER, A. FARAH, H. HERKEN und A. D. WELCH. Band XIV, Part 3: *The Adrenocortical Hormones*. Herausgegeben von HELEN W. DEANE und BETTY L. RUBIN. XII + 452 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968. Gebunden DM 138,-.

Dechema-Werkstoff-Tabelle. Dritte Bearbeitung. Herausgegeben im Auftrag der Dechema von E. RABALD und D. BEHRENS. 15. Lieferung der Gruppe «Chemische Beständigkeit der Werkstoffe». 4. Lieferung der Gruppe «Physikalische Eigenschaften der Werkstoffe». Verlag Chemie, Weinheim 1968. Blattfolgen gelocht für Ordner.

Constitution and Biosynthesis of Lignin. Von K. FREUDENBERG und A. C. NEISH. Molekularbiologie, Biochemie und Biophysik, Band 2. IX + 129 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968. Gebunden DM 28,-.

How to find out about the Chemical Industry. Von R. BROWN und G. A. CAMPBELL. The Commonwealth and International Library of Science, Technology, Engineering and Liberal Studies. XIV + 219 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1969. Broschiert 25 s.

The Determination of Epoxide Groups. Von B. DOBINSON, W. HOFMANN und B. P. STARK. Monographs in Organic Function Group Analysis, Vol. 1. Pergamon Press, Oxford/London 1969. Gebunden 42 s.

Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe. Herausgegeben von L. ZECHMEISTER. Band XXVI. IX + 456 Seiten. Springer-Verlag, Wien/New York 1968. Gebunden DM 132,- (Subskriptionspreis DM 118,80).

Equilibrium Statistical Mechanics. Von J. E. MAYER. The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics. Topic 8: *Statistical Mechanics*, Vol. 1. X + 242 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1969. Gebunden £ 5 5 s.

Computer Programs for Chemistry, Vol. 1. Von D. F. DETAR. Verlag Benjamin, New York/Amsterdam 1968. Gebunden \$ 14.75.

Excitons in Molecular Crystals. Theory and Applications. Von D. P. CRAIG und S. H. WALMSLEY. Frontiers in Chemistry. Herausgegeben von R. BRESLOW und M. KARPUS. XII + 172 Seiten. Verlag Benjamin, New York/Amsterdam 1968. Gebunden \$ 12.95.

Industrielle Keramik, Band 2: *Massen, Glasuren, Farbkörper, Herstellungsverfahren*. Von F. SINGER und S. S. SINGER. VII + 752 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1969. Gebunden DM 124,-.

Advances in Chromatography, Vol. 7. Herausgegeben von J. C. GIDDINGS und R. A. KELLER. XVIII + 313 Seiten. Verlag Dekker, New York 1968. Gebunden \$ 15.75.

Aromatic Nucleophilic Substitution. Von J. MILLER, Reaction Mechanisms in Organic Chemistry, Monograph 8, herausgegeben von C. EABORN und N. B. CHAPMAN. XII + 408 Seiten. Verlag Elsevier, Amsterdam/London/New York 1968. Gebunden Dfl. 65,-.

Electrode Reactions of Organic Compounds. Discussions of the Faraday Society, No. 45, 1968. Herausgegeben von der Faraday Society, London. 281 Seiten. Butterworth, London 1969. Gebunden £ 5.

Fluorine Chemistry Reviews, Vol. 2. Herausgegeben von P. TARRANT. VIII + 184 Seiten. Verlag Dekker, New York 1968. Gebunden.

Viertes Kolloquium über metallkundliche Analyse mit besonderer Berücksichtigung der Elektronenstrahl-Mikroanalyse, Wien, Oktober 1967. *Mikrochimica Acta*, Supplementum III. 286 Seiten. Springer-Verlag, Wien/New York 1968. Steif geheftet DM 60,-, Vorzugspreis für Abonnenten der *Mikrochimica Acta* DM 54,-.

Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids, Vol. X, Part 3: *The Biochemistry of Lipids containing Ether Bonds*, von F. SNYDER, und *Diol Lipids*, von L. D. BERGELSON. Seiten 239-335. Pergamon Press, Oxford/London 1969. Broschiert 42s.

Lebensmittel-Konservierung. Dechema-Monographien, Band 63. 385 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1969. Preis für Dechema-Mitglieder DM 56,-, für Nichtmitglieder DM 70,-.

Werner Centennial. A symposium co-sponsored by the division of Inorganic Chemistry and the Division of the History of Chemistry at the 152nd Meeting of the American Chemical Society, New York 1966. *Advances in Chemistry Series*, Vol. 62. Herausgegeben von R. F. GOLD. X + 661 Seiten. American Chemical Society Publications, Washington 1967. Gebunden \$ 15.00.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Ionen-Meter zur direkt-potentiometrischen Konzentrationsbestimmung

Konzentrationsbestimmungen einer Vielzahl von Kationen und Anionen lassen sich nach neuesten Entwicklungsarbeiten unter Verwendung von ionensensitiven Elektroden vornehmen. Die hierfür erforderlichen Meßketten sind den bekannten, für die pH-Messung eingesetzten Glaselektroden sehr ähnlich. Das Meßkettenpotential ist ein direktes Maß für die Konzentration der gefragten Ionenart.

Bislang wurde bei diesen Messungen so vorgegangen, daß zunächst mit Lösungen bekannter Zusammensetzung auf halblogarithmischem Diagrammpapier eine Millivolt-Konzentrations-Eichkurve aufgenommen wurde. Das sich für eine in der Konzentration unbekannte Probe einstellende Meßkettenpotential ließ sich dann leicht der gesuchten Konzentration zuordnen.

Mit der Entwicklung von «Ionen-Metern» ist das Aufstellen von Diagrammen jetzt überflüssig geworden. Die an das Ionen-Meter angeschlossene Meßkette wird zunächst mit zwei Lösungen bekannter Konzentration auf die logarithmisch geteilte Konzentrationskala des Meßgerätes geeicht. Die Konzentration unbekannter Proben läßt sich dann sofort auf dieser Skala ablesen.



Abb. 1. Ionen-Meter Modell 401 zur direkt-potentiometrischen Konzentrationsbestimmung der Orion Research (Polymetron AG, Glattbrugg)

Die Ionen-Meter Modelle 401 und 404 der Orion Research sind nach modernsten Gesichtspunkten der Verstärkertechnik aufgebaut. Im Eingang der volltransistorisierten Schaltung liegt ein mit einer Galliumarsenid-Photodiode bestückter Photo-Chopper. Die Eingangsimpedanz der Geräte beträgt $10^{13} \Omega$. Die Langzeitdrift ist äußerst klein. Die Stromversorgung erfolgt mit zwei gewöhnlichen

Batterien für Transistorradios, die bei täglich vier Stunden Betriebszeit für ein Jahr reichen. Die vom Lichtnetz unabhängigen Geräte eignen sich ausgezeichnet neben einem universellen Einsatz im Labor auch für ambulante Messungen in der Betriebspraxis und für Feldarbeiten. Das geringe Gewicht des Gerätes (2 kg) kommt dieser Verwendung entgegen.

Mittels des Bereichsschalters besteht die Möglichkeit, die Ionen-Meter für übliche pH- und mV-Messungen (0 bis 14 pH, ± 700 mV) einzusetzen. Von Vorteil ist ein gespreizter mV-Bereich (± 70 mV), der über eine eingebaute Schiebespannung über den gesamten normalen mV-Bereich verschoben werden kann. Spezielle Bereiche erlauben die oben erwähnte direkt-potentiometrische Konzentrationsbestimmung für ein- und zweiwertige Kationen sowie für einwertige Anionen unter Ablesen der gefragten Konzentration auf der zwei Dekaden umfassenden, logarithmisch geteilten Skala.

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Phoboton SI* und *Phoboton-Katalysator SI* bilden ein wasch- und trockenreinigungsbeständiges Hydrophobiersystem auf Siliconbasis mit einer besonderen Griffnote. Die beiden Produkte werden gemeinsam auf die verschiedensten Textilmaterialien appliziert, insbesondere solche aus Synthesefasern und deren Mischungen mit Baumwolle und Wolle. Die hervorragenden Hydrophobieeffekte zeichnen sich durch einen fließenden, nervigen Griff sowie durch die Verbesserung der Scheuer- und Weiterreißfestigkeit aus. *Phoboton-Katalysator SI* ist ein Originalprodukt der CIBA.

® *Sapamin NPF*, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein waschbeständiges, nichtionogenes Weichgriffmittel für Cellulose- und Synthesefaserstoffe in flüssiger, leicht gießbarer Handelsform. Das Produkt eignet sich besonders für die einbadige Anwendung mit thermohärtbaren Kunstharzen. *Sapamin NPF* ist nicht substantiv; die Applikation erfolgt deshalb vorzugsweise auf dem Foulard. Weitere Eigenschaften dieses Weichmachers sind: geringe Schaumbildung, gute Haltbarkeit beim Lagern, kein Angilben von Weißware sowie die gute Chlor- und Scorch-Beständigkeit.

® *Teralan-Farbstoffe* sind Mischungen von ausgewählten Dispersions- mit echten Wollfarbstoffen und dienen zum tongleichen Anfärben von Polyester-Wolle-Mischartikeln. Der Vorteil dieser Farbstoffe liegt im wesentlich vereinfachten Arbeiten, sowohl beim Einstellen einer Nuance wie auch beim Färben und Nuancieren. Das Sortiment umfaßt heute drei Farbstoffe für helle bis mittlere Töne und zum Einsatz in Trichromiekombinationen (*Teralangelb G*, *Teralanrot 2 B*, *Teralanblau R*) sowie sechs Farbstoffe zur Erzielung tiefer Nuancen (*Teralanbraun 3 G*, *Teralanbraun R*, *Teralanbordeaux B*, *Teralanmarineblau 2 G*, *Teralangrün G*, *Teralanschwarz G*) (Musterkarte 4570).

® = Registrierte Marke.

Erratum

In *Chimia* 23 (1969) Seite 80 wurde in der Rezension von *Structural Chemistry and Molecular Biology*, herausgegeben von A. RICH und N. DAVIDSON, Verlag Freeman, der Preis des Buches falsch angegeben. Es muß richtig heißen: Gebunden £4 14 0d.

Die elektrischen Eigenschaften der Festkörper, ein Problem der chemischen Bindung*

Von E. MOOSER**

Cyanamid European Research Institute, Cologny/Genève

Summary

The presence or absence of free conduction electrons in a solid depends essentially on the short-range interactions between the component atoms. The electrical properties of a solid may therefore be said to be determined by the chemical bond as characterized by composition and coordination configurations. Following a brief historical survey which shows how this fact gradually emerged from the ever increasing wealth of experimental data a qualitative explanation is given in terms of the tight-binding LCAO approximation. A series of polyanionic compounds and of compounds of the transition elements are discussed to illustrate the close relationship which exists between their electrical properties and their crystal chemistry.

Die Frage nach dem Zusammenhang zwischen den elektrischen Eigenschaften der Festkörper einerseits und ihrer chemischen Zusammensetzung und Struktur andererseits ist nicht neu. Schon 1925, also noch bevor die zu jener Zeit entstehende Quantenmechanik auf die Probleme der Festkörperphysik angewandt werden konnte, formulierte FRIEDERICH¹ auf Grund einer kritischen Sichtung des damals vorhandenen experimentellen Materials die folgenden Gesetzmäßigkeiten:

- «... in Verbindungen bedingen ungesättigte Valenzen des Metallatoms metallische elektrische Leitfähigkeit ... die entsprechenden gesättigten Verbindungen leiten den Strom äußerst schlecht.»
- «Die freien Wertigkeiten, d.h. die freien Wertigkeitselektronen, rufen im allgemeinen elektrische Leitfähigkeit hervor ...»
- «Verbindungen mit metallischer Leitfähigkeit (Elektronenleitfähigkeit) haben immer Atomgitter, nur Verbindungen ohne Elektronenleitfähigkeit können Ionengitter haben.»
- «Verbindungen mit Molekülgittern haben sie (die freien Metallelektronen), wie die Erfahrung zeigt, nicht.»

Diese FRIEDERICHschen Regeln, die für anorganische Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $A_m B_n$ formuliert wurden, weisen deutlich auf die wichtige Rolle hin, welche der chemischen Bindung am Zustandekom-

men spezifischer elektrischer Eigenschaften in Festkörpern zukommt. Leider gingen sie sehr schnell in der durch die Erfolge der Quantenmechanik ausgelösten Euphorie der Physiker verloren. Man hatte nämlich inzwischen gelernt, daß sich ein Elektron in einem Kristall so verhält, als ob es sich in einem die Struktur des Kristalls nachbildenden, periodischen Potential bewegen würde. Das zugehörige Spektrum der Elektronenzustände besteht aus Bändern abwechselungsweise erlaubter und verbotener Energien, deren Besetzung durch die Fermi-Statistik bestimmt ist. Dieses sogenannte Bändermodell läßt nach WILSON folgende Klassifizierung der Festkörper nach ihren elektrischen Eigenschaften zu: Falls die Zahl der Elektronen in einem Festkörper ausreicht, um das oberste besetzte Band bei der Temperatur $T = 0^\circ\text{K}$ vollständig zu füllen, und falls dieses Band durch eine endliche Energie ΔE vom nächst höheren getrennt ist, so ist der Festkörper ein Isolator. Wenn überdies für eine endliche Temperatur $T \neq 0^\circ\text{K}$ $\Delta E < kT$ gilt, so wird der Isolator halbleitend. Ergibt sich dagegen bei $T = 0$ nur eine teilweise Füllung des obersten besetzten Bandes, so ist der Festkörper ein metallischer Leiter.

Jede eingehende theoretische Diskussion der elektronischen Eigenschaften eines Festkörpers geht wesentlich von der Kenntnis seiner Bänderstruktur aus. Indessen ist zu beachten, daß die Berechnung von Bänderstrukturen auch heute noch sehr schwierig und zeitraubend ist und daß sie sich stets nur auf einen bestimmten Festkörper bezieht. Die Frage, ob chemische Zusammensetzung und Struktur eines Kristalls auf nichtleitende, halbleitende oder metallische Eigenschaften führen, läßt sich daher mit einer Bänderrechnung nicht allgemein beantworten, und es ist nicht verwunderlich, daß MEYER², als er 1944 diese Frage stellte, die FRIEDERICHschen Regeln wieder aufgriff. Inzwischen hatte sich viel neues, experimentelles Material angesammelt, mit dem MEYER die ursprünglichen Regeln bestätigen und verschärfen konnte. Seine Ergebnisse, reduziert auf ihren wesentlichen Inhalt, klingen beinahe banal:

- Halbleiter und Isolatoren sind normale Valenzverbindungen. Verbindungen, welche den Valenzregeln nicht genügen oder eine von der Stöchiometrie abweichende Zusammensetzung haben, sind gute, metallische Leiter.

* Vorgetragen in der Société Chimique de Fribourg, 12. November 1968.

** Neue Adresse des Autors: Laboratoire de Physique Appliquée, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Avenue Ruchonnet 2, Lausanne.

¹ E. FRIEDERICH, Z. Physik 31 (1925) 813.

² W. MEYER, Z. Elektrochem. 50 (1944) 274.

Tabelle 1. Nichtmetallische Verbindungen mit kubisch dichtgepacktem Anionen-Teilgitter

Anionen Wertigkeit 1	2	3	4	Bruchteil der mit Kationen gefüllten Zwischengitterplätze	
				tetraedrisch	oktaedrisch
SnI ₄				1/8	
HgI ₂				1/4	
	α -Ga ₂ S ₃			1/3	
α -Ag ₂ HgI ₄	CdIn ₂ Se ₄			3/8	
AgI	ZnS	InSb	β -SiC	1/2	
	AgInSe ₂	ZnGeP ₂		1/2	
	Cu ₂ FeSnS ₄			1/2	
		Mg ₃ As ₂		3/4	
		LiMgSb	Mg ₂ Sn	1	
		Li ₃ AlN ₂		1	
		Li ₅ GeP ₃		1	
	MgAl ₂ O ₄			1/8	1/2
		Li ₃ Bi	Li ₂ MgSn	1	1
CrCl ₃					1/3
CdCl ₂					1/2
NaCl	CdO				1

Trotz ihrer scheinbaren Banalität lassen diese beiden Sätze einige wichtige Schlüsse zu. So spricht man von normalen Valenzverbindungen, wenn durch die Verbindungsbildung die chemischen Partner ihre Wertigkeiten absättigen. Diese Absättigung findet auf mikroskopischem Maßstab, d.h. – von Randeffekten abgesehen – innerhalb weniger Formeleinheiten, statt. *Nichtleitung und Halbleitung sind daher eine Folge der Nahordnung und nicht des periodischen Gitterbaus.* Unseres Wissens war JOFFÉ³ der erste, der diese Tatsache erkannte und zur Diskussion amorpher Halbleiter heranzog.

Der Absättigung der Wertigkeiten in Nichtleitern und Halbleitern entspricht nach dem Bändermodell ein vollständig gefülltes oberstes «Valenzband». Da die Wertigkeit eines Atoms im wesentlichen durch seine Valenzelektronenkonfiguration definiert ist, ergibt sich also eine Beziehung zwischen der Bänderbesetzung in nichtmetallischen Verbindungen und den Elektronenkonfigurationen ihrer chemischen Komponenten. MEYER² glaubte diese Beziehung wie folgt ausdrücken zu können: «Ein Nichtleiter liegt vor, wenn die Elektronenanordnung des metallischen Verbindungsbestandteiles edelgasähnlich ist.» Inzwischen hat die Erfahrung gezeigt, daß zwar die metallischen Verbindungspartner – die Kationen* – die zur Füllung des Valenzbandes notwendigen Elektronen liefern, daß aber das Valenzband im allgemeinen von den Atomzuständen der Anionen* gebildet wird. Während wir die theoretische Begründung dieser Aussage auf später verschieben, führen wir hier einige empirische Tatsachen auf, welche einerseits die wichtige Rolle der Anionen in Nichtmetallen unterstreichen und andererseits aufzeigen, daß die Kationen als «Elektro-nenlieferanten» wirken.

* «Kation» bedeutet hier elektropositiver und «Anion» elektro-negativer Verbindungspartner. Eine Aussage über die effektiven Ladungen der Partner soll mit dieser Bezeichnung nicht gemacht werden.

³ A. F. JOFFÉ, *Bull. Acad. Sci. U. R. S. S.* 15 (1951) 477.

Zunächst sei bemerkt, daß mit Ausnahme einiger weniger Hydride und Auride alle heute bekannten Halbleiter zu den Zintl-Phasen gehören, oder anders ausgedrückt, daß mindestens einer der Verbindungspartner dieser Halbleiter aus den Gruppen IVB bis VII B des periodischen Systems stammt und somit ein typischer Anionenbildner ist. Darüber hinaus kristallisieren etwa 90% dieser Halbleiter in Strukturen, denen das folgende Bauprinzip zugrunde liegt: Das Teilgitter der Anionen ist dicht gepackt, und zwar kommen sowohl kubische als auch hexagonale und kompliziertere dichte Kugelpackungen vor. Die Zwischengitterplätze dieser Kugelpackungen nehmen die Kationen auf, deren Zahl beschränkt ist einerseits durch die Zahl der Zwischengitterplätze selbst – pro Gitterplatz gibt es zwei mit tetraedrischer und einen mit oktaedrischer Umgebung – und andererseits durch die Bedingung, daß die von den Kationen beigebrachten Valenzelektronen ausreichen müssen, um die Wertigkeit der Anionen abzusättigen. Bei vorgegebener Anionenvalenz besteht also die Möglichkeit, im Kationen-Teilgitter Substitutionen vorzunehmen, die zwar nicht die Zahl und Wertigkeit der Kationen selbst, wohl aber die Zahl der Valenzelektronen der Kationen erhalten. In Tabelle 1 sind eine Reihe nicht metallischer Verbindungen aufgeführt, die mit einem kubisch dicht gepackten Anionen-Teilgitter diesem Bauprinzip gehorchen. Die primäre Bedeutung der Anionen in diesen Strukturen wird durch die Beschränkung der Substitutionen auf das Kationen-Teilgitter unterstrichen.

Für die Kationen ergeben sich aus dem beschriebenen Bauprinzip stets tetraedrische und oktaedrische Koordinationskonfigurationen. Die Koordination der Anionen dagegen hängt vom Füllungsgrad der Zwischengitterplätze ab. Immerhin übersteigt die Zahl der nächsten Kationennachbarn eines Anions 8 nicht. Diese relativ niedrigen Koordinationszahlen sind charakteristisch für nichtmetallische Verbindungen: Sieht man von ausge-

sprochenen polaren Substanzen ab, so bleibt das Verhältnis $\frac{\text{Koordinationszahl}}{\text{Wertigkeit}}$ eines Atoms in einem Nichtmetall normalerweise kleiner als 3. Im Gegensatz dazu sind die Koordinationszahlen in Metallen im allgemeinen wesentlich höher als die entsprechenden Wertigkeiten, und diese Tatsache benutzte PAULING⁴ als Ausgangspunkt für seine Valenzbindungstheorie der Metalle. Demnach bildet jedes Atom z. B. im metallischen Lithium eine kovalente Bindung mit einem seiner Nachbarn. Da jedes Atom 8 nächste und 6 nur wenig weiter entfernte übernächste Nachbarn hat, gibt es viele Arten, eine Bindung pro Atom auf die zwischenatomaren Lagen des Kristalls zu verteilen. Diese Verteilungen – die Valenzstrukturen – sind untereinander mehr oder weniger äquivalent und tragen daher alle zur Kohäsion des Kristalls bei: es kommt zur Resonanz zwischen den verschiedenen Valenzstrukturen. Weil jeder Platzwechsel einer Bindung vom Platzwechsel mindestens einer zweiten Bindung begleitet ist, spricht man von synchroner Resonanz. Diese Resonanz genügt indessen nicht, um z. B. den Unterschied von 32,4 kcal/g-Atom der Bildungswärmen von diatomarem und metallischem Lithium zu erklären. Neben den der synchronen Resonanz zugrunde liegenden Valenzstrukturen der Form $\begin{array}{c} \text{Li-Li} \\ | \quad | \\ \text{Li-Li} \end{array}$ und $\begin{array}{c} \text{Li} \quad \text{Li} \\ | \quad | \\ \text{Li} \quad \text{Li} \end{array}$ postulierte daher PAULING, daß in Metallen polare Valenzstrukturen der Form $\begin{array}{c} \text{Li}^+ \text{Li} \\ | \quad | \\ \text{Li-Li}^- \end{array}$ existieren. Diese zusätzlichen Valenzstrukturen ermöglichen eine ungehinderte, nichtsynchrone Resonanz, welche die Deutung des Unterschieds der Bildungswärmen zuläßt. Damit sich diese ungehinderte Resonanz aber ausbilden kann, ist es notwendig, daß das Atom, das eine über seine Wertigkeit hinausgehende Zahl von Bindungen eingehen soll, in seiner Valenzschale leere, «metallische» Orbitale für diese Bindungen zur Verfügung hat. Wie die vollständige Besetzung des Valenzbandes in Nichtmetallen, ergibt sich also auch die partielle Füllung des obersten Bandes in Metallen aus den Elektronenkonfigurationen der chemischen Komponenten. Weil die Besetzung des obersten Bandes in Metallen aber nur insoweit definiert ist, als daß sie nicht vollständig sein darf, liefert der Zusammenhang zwischen Bänderbesetzung und Elektronenkonfigurationen keine einschneidende Bedingungen für Zusammensetzung und Struktur der Metalle.

Ganz anders liegen die Verhältnisse in Halbleitern und Isolatoren: die für die vollständige Auffüllung ihrer Valenzbänder notwendige Bindungssättigung ist bestimmend für ihre Kristallchemie. Um diese Tatsache aufzuzeigen, sei kurz an die Beschreibung der Elektronenzustände in Kristallen erinnert. Die dem n -ten Band eines Kristalls angehörigen Zustände Φ_{nk} sind von der Form

$$\Phi_{nk} = u_{nk}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}},$$

wobei die Funktion $u_{nk}(\mathbf{r})$ die Periodizität des Gitters aufweist, d. h. wenn $\mathbf{R}_j$ der Ortsvektor des j -ten Gitterpunktes ist, so gilt

$$u_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_j) = u_{nk}(\mathbf{r}).$$

Zur Berücksichtigung der auf mikroskopischem Maßstab stattfindenden Sättigung der Bindungen in Nichtmetallen macht man mit Vorteil für $u_{nk}(\mathbf{r})$ folgenden Ansatz (Näherung von gebundenen Elektronen her):

$$u_{nk}(\mathbf{r}) = \sum_j e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j)} \psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j),$$

mit dem

$$\Phi_{nk} = \sum_j e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j} \psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j).$$

Die durch diesen Ansatz definierte Funktion ψ_n charakterisiert das n -te Band. Sie hängt nur von der Differenz $\mathbf{r}-\mathbf{R}_j$ ab, d. h. sie ist in der Nähe des j -ten Gitterpunktes lokalisiert und kann somit als Linearkombination der Orbitale der in der unmittelbaren Umgebung dieses Gitterpunktes liegenden Atome konstruiert werden. Da wir nur an solchen Bändern interessiert sind, die nahe dem obersten besetzten Zustand liegen, genügt es im allgemeinen, zur Konstruktion der entsprechenden ψ_i die s - und p -Orbitale der Valenzschale der chemischen Komponenten heranzuziehen. Nur in Verbindungen der Übergangselemente müssen auch die d -Orbitale der nächst tieferen Schale mitberücksichtigt werden.

Die Konstruktion der ψ_i wird natürlich durch ihre Lokalisiertheit wesentlich erleichtert: Es braucht kein Übermaß an chemischer Intuition, um die den lokalen Bindungsverhältnissen gerecht werdenden ψ_i anzusetzen. So erscheint es vernünftig, die Valenzbänder von Ionenkristallen durch ψ_i zu beschreiben, die selbst Atomfunktionen sind. Valenz- und Leitungsbänder von kovalenten Kristallen mit Elektronenpaarbindungen dagegen werden mit solchen ψ_i gebildet, die man durch Linearkombination zweier Atomorbitale erhält, von denen jedes einem von zwei durch eine Paarbindung verknüpften Atomen angehört. In kovalenten Kristallen mit Resonanzbindungen schließlich kann man Valenz- und Leitungsbänder mit ψ_i beschreiben, die aus einem Orbital eines Atoms und je einem Orbital aller seiner Nachbarn linear kombiniert sind.

Die so angesetzten Funktionen ψ_i haben die Eigenschaften aller nach der Methode der Linearkombination von Atomorbitalen konstruierten Wellenfunktionen. Die wichtigsten dieser Eigenschaften sind unabhängig von Struktur und chemischer Zusammensetzung des Festkörpers, dessen Bänder die ψ_i beschreiben sollen. Insbesondere gilt ganz allgemein (siehe z. B. HULLIGER und MOOSER⁵):

1. Man kann zwischen bindenden, nicht-bindenden und anti-bindenden ψ_i unterscheiden.

⁴ L. PAULING, *Proc. Roy. Soc. A* 196 (1949) 343.

⁵ F. HULLIGER und E. MOOSER, *Progress in Solid State Chemistry*, Vol. 2 (1965) S. 330.

2. Die Zahl der ψ_i ist gleich der Zahl der Atomorbitale, aus denen sie konstruiert wurden, d.h. die ψ_i korrelieren mit den Orbitalen der chemischen Komponenten eines Festkörpers.
3. Für die nicht-bindenden ψ_i , die im wesentlichen selbst spezielle Kationen- oder Anionenorbitale sind, ist diese Korrelation trivial.
4. In der bindenden Linearkombination, welche einer Paarbindung zwischen einem Anion und einem Kation entspricht, ist das Gewicht des Anionenorbitals größer als das des Kationenorbitals (das Anion ist elektronegativer als das Kation). Das Umgekehrte ist der Fall für ein anti-bindendes ψ_i . Man sagt daher, daß die bindenden ψ_i mit den Anionenorbitalen, die anti-bindenden dagegen mit den Kationenorbitalen korrelieren.
5. Die bindenden und anti-bindenden ψ_i , die einer Bindung zwischen zwei gleichen Atomen entsprechen, korrelieren mit den gleichen Atomorbitalen. In der Gegenwart von Paarbindungen zwischen Anionen allein oder zwischen Kationen allein gilt also folgendes: Die Hälfte der Anionenorbitale (Kationenorbitale), die an Anion-Anion-(Kation-Kation)-Bindungen beteiligt sind, korrelieren mit bindenden, die andere Hälfte aber mit anti-bindenden ψ_i .
6. Wenn man zwischen den mit Anionenorbitalen und den mit Kationenorbitalen korrelierenden nicht-bindenden ψ_i unterscheidet, so gilt allgemein, daß ψ_i mit dem gleichen Bindungscharakter auf Zustände Φ_{ik} mit ähnlichen Energien führen.

Aus dem letzten der obigen 6 Punkte darf man schließen, daß die den verschiedenen ψ_i gleichen Bindungscharakters entsprechenden Bänder miteinander überlappen und so ein einziges zusammengesetztes Band bilden. Offensichtlich ist in Nichtmetallen ein solches zusammengesetztes Band gerade vollständig mit Elektronen aufgefüllt, und die Sättigung der Bindungen verlangt, daß dieses Band alle jene Φ_{ik} enthalte, die den bindenden und den mit Anionenzuständen korrelierenden nicht-bindenden ψ_i entsprechen.

Wenn in einem Kristall die Anionen nur Kationennachbarn haben, korrelieren nach Punkt 4 sämtliche bindenden ψ_i mit Anionenzuständen. Zusammen mit möglicherweise vorhandenen nicht-bindenden Anionenzuständen enthält also das zu füllende Band so viele Zustände, als es *s*- und *p*-Orbitale in den Valenzschalen der N_a Anionen pro Volumeneinheit gibt, d.h. im ganzen $4 N_a$ Zustände. Wenn aber jedes Anion im Mittel B_a Bindungen mit benachbarten Anionen eingeht, werden nach Punkt 5 $\frac{1}{2}N_a B_a$ Anionenorbitale anti-bindend. Um diesen Betrag verringert sich also die Zahl der zu besetzenden Zustände. Dagegen erhöht sie sich bei Anwesenheit von Kation-Kation-Bindungen um $\frac{1}{2}N_c B_c$, denn so viele Kationenorbitale werden bindend, falls jedes der im Einheitsvolumen enthaltenen N_c Kationen durchschnittlich B_c Bindungen mit Kationennachbarn

eingeht. Das zu füllende Band eines Nichtleiters enthält demnach im ganzen $4 N_a - \frac{1}{2} N_a B_a + \frac{1}{2} N_c B_c$ Zustände, von denen jeder 2 Elektronen mit antiparallelem Spin aufnehmen kann. Wenn wir, zur Vermeidung des Problems der *d*-Elektronen, zunächst von den Verbindungen der Übergangselemente absehen, so reicht offenbar die Zahl $n_a + n_c$ der in der Volumeneinheit enthaltenen Valenzelektronen der Anionen und Kationen eines Nichtleiters gerade aus, um diese Zustände vollständig zu besetzen, d.h. es gilt:

$$n_a + n_c = 2(4 N_a - \frac{1}{2} N_a B_a + \frac{1}{2} N_c B_c). \quad (1)$$

Berücksichtigt man noch die empirische Tatsache, daß in Nichtmetallen und insbesondere in Halbleitern die Wechselwirkung zwischen zwei benachbarten, gleichartigen Atomen als Paarbindung beschrieben werden kann, dann darf man die experimentell schwer zugänglichen Größen B_a und B_c durch die mittlere Zahl C_a der Anionennachbarn pro Anion und diejenige C_c der Kationennachbarn pro Kation ersetzen und erhält schließlich:

$$\frac{n_a + n_c - N_c C_c}{N_a} + C_a = 8. \quad (2)$$

Diese Beziehung gilt für Nichtmetalle. Die in ihr enthaltenen Konzentrationen N_a , N_c , n_a und n_c sind durch die chemische Zusammensetzung, die partiellen Koordinationszahlen C_a und C_c durch die Kristallstruktur gegeben. Man kann daher sagen, daß sie die Kristallchemie der Nichtmetalle wesentlich bestimmt. Ihre Bedeutung läßt sich aus folgenden Anwendungen auf elementare Halbleiter und auf Polyverbindungen sehr anschaulich demonstrieren.

In elementaren Halbleitern hat man: $n_c = N_c = C_c = 0$. Damit wird (2):

$$\frac{n_a}{N_a} + C_a = 8.$$

Da die Zahl $\frac{n_a}{N_a}$ der Valenzelektronen pro Atom gleich der Nummer *N* der Gruppe des periodischen Systems ist, in der das Atom steht, ergibt sich also sofort, daß die Strukturen der halbleitenden Elemente (Si, Ge, α -Sn, weißer und schwarzer P, S, Se und Te) der Hume-Rotheryschen 8—*N*-Regel gehorchen, daß also die Koordinationszahlen *C* in diesen Strukturen gegeben sind durch

$$C = 8 - N. \quad (3)$$

Es gibt indessen auch metallische «8—*N*-Strukturen». Als Beispiel dafür sei die *A*7-Struktur der Halbmetalle As, Sb und Bi erwähnt. In ihr hat zwar jedes Atom die der 8—*N*-Regel entsprechenden drei nächsten Nachbarn. Darüber hinaus aber hat jedes Atom noch drei übernächste Nachbarn, die nur wenig weiter entfernt liegen. Damit ergibt sich eine effektive Koordinationszahl, die größer als 3 ist, die Bindungen sind nicht mehr vollstän-

dig abgesättigt, und der halbmetallische Charakter von As, Sb und Bi wird verständlich.

In Verbindungen mit Polyanionen, d. h. in Verbindungen, in denen die Anionen unter sich Bindungen eingehen, hat man mit $C_a \neq 0$, $C_c = 0$:

$$C_a = 8 - \frac{n_a + n_c}{N_a} \quad (4)$$

Wenn C_a nicht eine mittlere Koordinationszahl darstellt, sondern tatsächlich die Koordinationszahl der

Anionen im Anionenteilgitter ist, so ergibt sich aus der Ähnlichkeit von (4) und (3), daß dieses Teilgitter der $8-N$ -Struktur eines Elements der Gruppennummer

$$N = \frac{n_a + n_c}{N_a} \text{ ähnlich sein muß.}$$

Dieses Bauprinzip, das von BUSMANN⁶ zum erstenmal erkannt wurde, ist in den Strukturen vieler Verbindungen mit Polyanionen realisiert. Wir erwähnen als erstes Beispiel CaGe_2 , in dem der (nur formale) Übergang der zwei 4s-Elektronen der Ca-Atome auf die Ge-Atome diesen eine Elektronenkonfiguration geben, wie sie dem As entspricht. Man findet daher als Teilgitter der Ge-Atome dieselben dreikoordinierten Schichten wieder, aus denen die $A7$ -Struktur von As aufgebaut ist (Abb. 1), und nach dem oben über As Gesagten ist es nicht verwunderlich, daß auch CaGe_2 halbmetallisch ist. Andere Halbmetalle mit derselben Struktur sind CaSi_2 und SrSi_2 .

Auch in KGe ergänzen die Valenzelektronen der Kationen die Elektronenkonfiguration der Ge-Atome zu derjenigen des As. In diesem Fall bildet sich aber ein Anionenuntergitter, bestehend aus Ge_4 -Tetraedern, aus, welches somit die Molekülstruktur des weißen P imitiert. KGe ist halbleitend, und es ist wahrscheinlich, daß alle andern Vertreter dieser Struktur, nämlich KSi , RbSi , RbGe , CsSi und CsGe , auch nichtmetallisch sind.

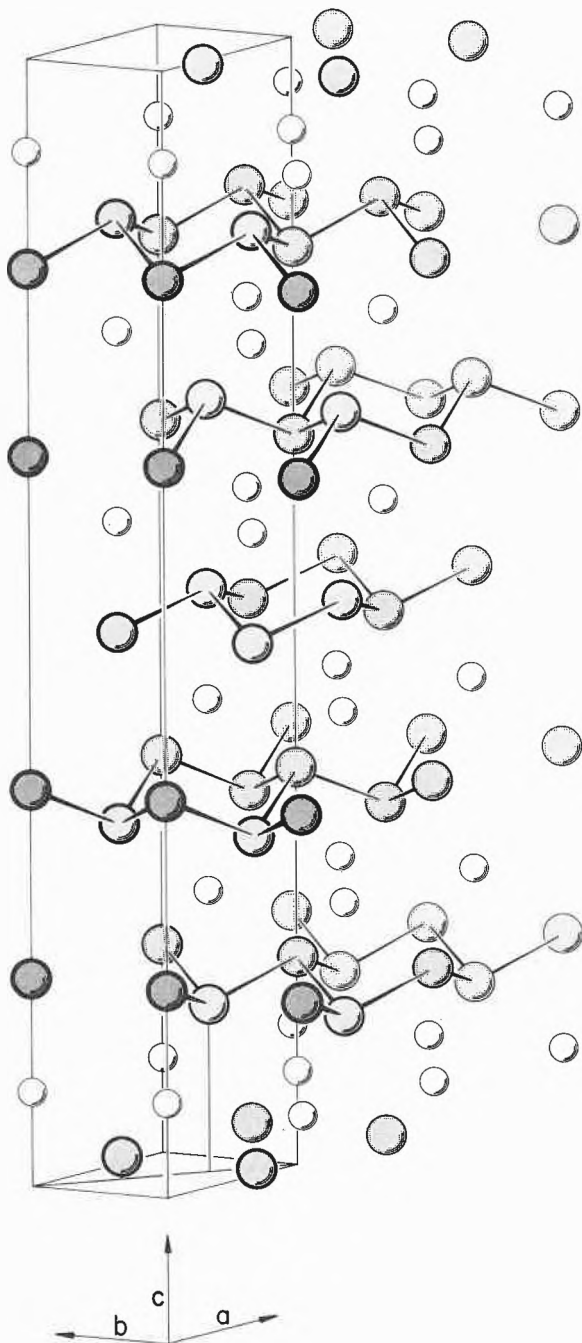


Abb. 1. Die Struktur des CaGe_2

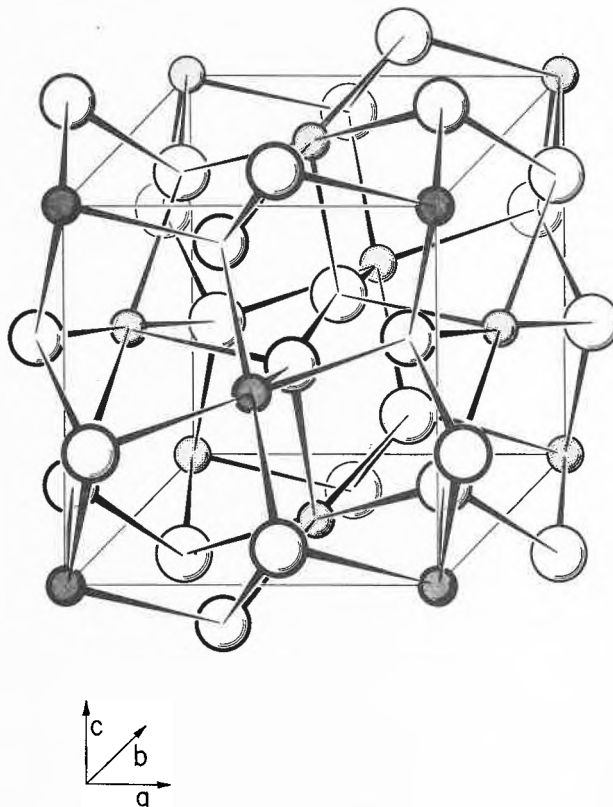


Abb. 2. Die Pyritstruktur

⁶ E. BUSMANN, Z. anorg. Chem. 313 (1961) 90.

Eine Nachbildung der Elektronenkonfigurationen der Elemente der 6. Gruppe und damit Anionenuntergitter in Form von Zickzack- und Spiralketten findet man in den nichtmetallischen Strukturen von LiAs und ZnP_2 , in denen auch die Verbindungen NaSb und KSb bzw. CdP_2 kristallisieren. In der Pyritstruktur (Abb. 2) schließlich, die nicht nur im namensgebenden FeS_2 , sondern auch in sehr vielen anderen Verbindungen der Übergangselemente auftritt, gruppieren sich die Anionen zu diatomaren Molekülen. Das Anionenuntergitter bildet also hier die 8-N-Strukturen der 7. Gruppe nach, und man darf nach (4) erwarten, daß $\frac{n_a + n_c}{N_a} = 7$. Damit dies tatsächlich zutrifft, muß man in der Zahl n_c der Valenzelektronen des Eisens nur die zwei 4s-Elektronen, nicht aber die sechs 3d-Elektronen berücksichtigen. Der Frage, wo die überschüssigen d-Elektronen in Verbindungen der Übergangselemente unterzubringen sind, werden wir uns nun zuwenden (siehe auch HULLIGER und MOOSER⁷).

Zunächst sei bemerkt, daß der d-Elektronen-Überschuß im hier gebrauchten Sinn überhaupt nur in nichtmetallischen Verbindungen, und zwar wie folgt, definiert ist: Im allgemeinen übersteigt die Zahl $n_a + n_c$ der Valenzelektronen bei Mitberücksichtigung der äußersten d-Elektronen der Kationen die Zahl der in Nichtmetallen zu besetzenden Zustände. Anstelle von (1) hat man daher:

$$n_a + n_c \geq 2(4N_a - \frac{1}{2}N_a C_a + \frac{1}{2}N_c C_c), \quad (5)$$

wo einmal mehr B_a durch C_a und B_c durch C_c substituiert wurden. Die Differenz zwischen den beiden Seiten dieser Ungleichung definiert tatsächlich einen d-Elektronen-Überschuß ν und daher eine «Elektronenkonfiguration d^ν in der Verbindung», wobei

$$\nu = \frac{n_a + n_c - N_a(8 - C_a)}{N_c} - C_c. \quad (6)$$

Oft ist es zweckmäßig, anstelle der partiellen Koordinationszahlen C_a und C_c die totalen Koordinationszahlen Γ_a und Γ_c zu verwenden, welche angeben, wie viele nächste Nachbarn, gleichgültig welcher Art, im Mittel jedes Anion bzw. jedes Kation hat. Da die Zahl $N_a(\Gamma_a - C_a)$ der Linien, die man von allen Anionen zu ihren nächsten Kationennachbarn ziehen kann, gleich der Zahl $N_c(\Gamma_c - C_c)$ der Linien ist, die man von den Kationen zu ihren nächsten Anionennachbarn ziehen kann, gilt:

$$N_a \Gamma_a - N_c \Gamma_c = N_a C_a - N_c C_c,$$

und damit wird (6):

$$\nu = \frac{n_a + n_c - N_a(8 - \Gamma_a)}{N_c} - \Gamma_c. \quad (7)$$

⁷ F. HULLIGER und E. MOOSER, J. Physic. Chem. Solids 26 (1965) 429.

Wenn man berücksichtigt, daß die äußersten d-Elektronen eines Atoms einige der Eigenschaften innerer Elektronen bewahren, so erscheinen die folgenden zusätzlichen Annahmen, die eine noch weiter gehende Charakterisierung der d-Elektronen-Konfiguration im Kristall gestatten, durchaus gerechtfertigt:

1. Die d-Bänder sind schmal, und ihre relativen Lagen auf der Energieskala sind bestimmt durch die Aufspaltung der d-Zustände des Kations im Kristallfeld seiner Liganden.
2. Die Spinpaarungsenergie in den d-Bändern darf nicht vernachlässigt werden.

Falls diese beiden Annahmen richtig sind – und das trifft für Nichtmetalle zu –, dann lassen sich die Ergebnisse der Kristallfeldtheorie auf die d-Bänder anwenden. Wenn also die Spinpaarungsenergie größer ist als die Kristallfeldaufspaltung, folgt daher sofort, daß jedes d-Band zunächst mit N_c Elektronen gleichen Spins aufgefüllt werden muß, bevor es Elektronen mit antiparallelem Spin aufnehmen kann, und man spricht von d-Elektronen-Konfigurationen mit hohem Spin. Wenn, im Gegensatz dazu, die Kristallfeldaufspaltung größer ist als die Spinpaarungsenergie, dann muß jedes der d-Bänder zunächst mit N_c Elektronenpaaren mit antiparallelem Spin besetzt werden, bevor die höher liegenden Bänder aufgefüllt werden. In diesem Fall spricht man von Konfigurationen mit niedrigem Spin.

Die Möglichkeit, die Besetzung der d-Bänder in dieser Weise zu spezifizieren, erlaubt es, die elektrischen und magnetischen Eigenschaften der Verbindungen der Übergangselemente zu interpretieren. Darüber hinaus aber ergeben sich wichtige Aufschlüsse über die Kristallchemie dieser Verbindungen. Gewisse d-Elektronen-Konfigurationen sind nämlich Jahn-Teller-stabil in

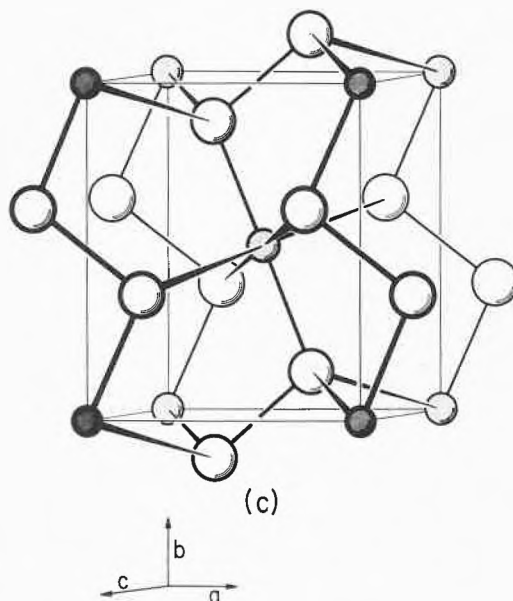


Abb. 3. Die Markasitstruktur

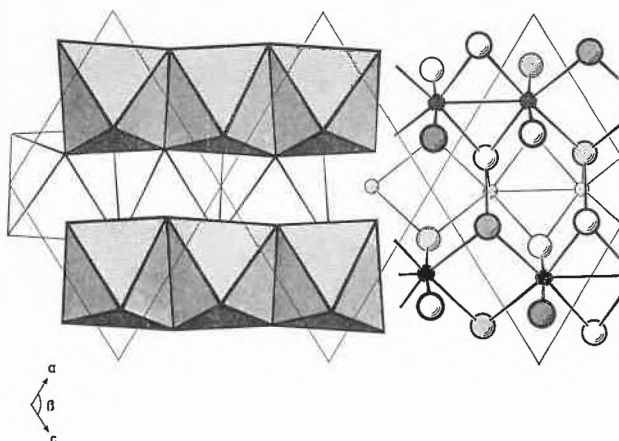


Abb. 4. Die Arsenopyritstruktur

bezug auf die Symmetrie der Kationenkoordinationspolyeder, während andere instabil sind und damit auf starke Gitterverzerrungen führen. Wir wollen diese Zusammenhänge am Beispiel der Pyrit-, Markasit- und Arsenopyritstrukturen (Abb. 2, 3, und 4) aufzeigen. In all diesen Strukturen hat jedes Anion einen Anionennachbarn ($B_a = C_a = 1$) und drei Kationennachbarn, die zusammen die vier Ecken eines deformierten Tetraeders besetzen. Die Kationen dagegen sind von je sechs Anionen umgeben, die ein deformiertes Oktaeder aufspannen. In der Pyritstruktur haben benachbarte Oktaeder gemeinsame Ecken, in der Markasit- und Arsenopyritstruktur dagegen gemeinsame Kanten. Da der Kation-Kation-Abstand über die gemeinsamen Kanten hinweg gemessen verhältnismäßig kurz ist, lassen sich in der Markasit- und der Arsenopyritstruktur lineare Kationenketten erkennen, und der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Strukturen besteht darin, daß in der ersteren alle Kettenglieder die gleiche Länge haben, während in der letzteren kurze und lange Glieder abwechseln. Das Auftreten kurzer Kettenglieder ist ein Indiz dafür, daß sich in der Arsenopyritstruktur Kation-Kation-Bindungen bilden ($B_c = C_c = 1$), d. h. daß sich nicht nur die Anionen, sondern auch die Kationen paarweise zu Molekülen vereinigen. Dadurch wird die Koordinationszahl Γ_c der Kationen im Arsenopyrit gegenüber derjenigen im Markasit um 1 auf 7 erhöht.

Nach dieser kurzen Beschreibung der Koordinationsverhältnisse in den drei uns interessierenden Strukturen wenden wir uns zunächst den Markasitphasen zu. In den über 20 bekannten Verbindungen mit Markasitstruktur treten die Konfigurationen d^2 , d^4 und d^6 auf. In der Tat verifiziert man leicht, daß z. B. für CrSb_2 mit $\frac{n_a}{N_c} = 10$, $\frac{n_c}{N_c} = 6$, $\frac{N_a}{N_c} = 2$, $C_a = 1$, $C_c = 0$, $\Gamma_a = 4$ und $\Gamma_c = 6$ sofort aus (6) und (7) der Wert $\nu = 2$ folgt. Ähnlich ergeben sich bei gleichbleibendem $\frac{N_a}{N_c}$, C_a , C_c , Γ_a und Γ_c für FeAs_2 ($\frac{n_a}{N_c} = 10$, $\frac{n_c}{N_c} = 8$) der Wert $\nu = 4$ und

für FeSe_2 ($\frac{n_a}{N_c} = 12$, $\frac{n_c}{N_c} = 8$) der Wert $\nu = 6$. Bei Berücksichtigung der magnetischen Eigenschaften der betrachteten Phasen findet man überdies, daß sich die Spinnomente der d -Elektronen zwar in den Konfigurationen d^4 und d^6 , nicht aber in d^2 kompensieren.

Die Verschiedenheit der Elektronenkonfigurationen der Kationen spiegelt sich in den kristallographischen Achsenverhältnissen $\frac{c}{a}$ und $\frac{c}{b}$ der Markasitphasen wider. So findet man bei den d^6 -Markasiten $\frac{c}{a} \simeq 0,74$ und $\frac{c}{b} \simeq 0,62$, bei den d^2 - und den d^4 -Markasiten dagegen $\frac{c}{a} \simeq 0,55$ und $\frac{c}{b} \simeq 0,48$. Wegen dieser beträchtlichen Unterschiede faßt man die d^2 - und d^4 -Markasite oft unter dem Namen Loellingite zusammen. Da die Achsenverhältnisse $\frac{c}{a}$ und $\frac{c}{b}$ die Form der Koordinationsoktaeder der Kationen bestimmen, verhält sich in den d^6 -Markasiten die zu den Kationenketten parallel verlaufende Oktaederkante zur Kante senkrecht dazu wie 1,14 : 1, während das gleiche Verhältnis in den Loellingiten 0,74 beträgt. In den normalen Markasiten sind daher die Koordinationsoktaeder entlang den Kationenketten etwas gedehnt, in den Loellingiten sind sie stark zusammengepreßt. Diese Deformationen lassen sich wie folgt erklären. Die d^6 -Konfiguration mit niedrigem Spin ist Jahn-Teller-stabil in bezug auf die Oktaedersymmetrie, denn sechs Elektronen reichen aus, um die dieser Symmetrie entsprechenden drei tiefliegenden $d\gamma$ -Zustände aufzufüllen. Da in diesem Fall eine Deformation der Oktaeder und damit eine weitere Aufspaltung der d -Zustände keinen Energiegewinn bringen kann, darf man erwarten, daß die d^6 -Konfiguration in den Strukturen mit den kleinsten Deformationen auftritt. Dies sind aber bei der hier gegebenen chemischen Zusammensetzung gerade die normale Markasit- und die Pyritstruktur. In beiden beträgt die mittlere Abweichung der Oktaederwinkel nur etwa 5% des Idealwerts von 90° , und man findet daher die d^6 -Konfiguration mit niedrigem Spin nicht nur in normalen Markasiten, sondern auch in vielen Pyritphasen. FeS_2 und FeSe_2 haben beide eine normale Markasit- und eine Pyritmodifikation. Mit vollbesetzten $d\gamma$ -Zuständen sind die d^6 -Markasite und Pyrite nichtmetallisch, und ihre Kationen tragen kein magnetisches Moment.

Im Gegensatz dazu sind die in den Loellingiten auftretenden Konfigurationen d^2 mit hohem und d^4 mit niedrigem Spin Jahn-Teller-instabil in bezug auf die Oktaedersymmetrie. Das Zusammenpressen der Oktaeder entlang der Kationenketten bewirkt nämlich eine Aufspaltung der drei $d\gamma$ -Zustände derart, daß zwei Zustände auf der Energieskala absinken, während der dritte ansteigt. Da die beiden tiefsten Zustände die zwei bzw. vier überschüssigen d -Elektronen der Loellingite aufnehmen können, ergibt sich also in diesem Fall aus der Oktaederdeformation ein Energiegewinn. Mit zwei Elek-

tronen sind die tiefsten d -Zustände des d^2 -Loellingits CrSb_2 halb besetzt. Bei nichtverschwindender Spinpaarungsenergie erklärt sich somit das magnetische Moment, das zwei nichtkompensierten Spins pro Kation entspricht und das den Antiferromagnetismus des CrSb_2 bedingt. Die nichtverschwindende Spinpaarungsenergie liefert auch die Deutung für die Halbleitereigenschaften von CrSb_2 : damit ein Elektron sich in den partiell gefüllten d -Zuständen frei durch den Kristall bewegen kann, muß man ihm mindestens die Spinpaarungsenergie zuführen, d.h. die Elektronenleitung im CrSb_2 ist mit einer Aktivierungsenergie verknüpft. Die nichtmetallischen Eigenschaften der d^4 -Loellingite und die Abwesenheit eines magnetischen Moments auf ihren Kationen aber erklärt sich aus der vollständigen Besetzung der zwei untersten d -Zustände durch vier Elektronen.

Mit einer Valenzelektronenkonzentration von $\frac{n_a + n_c}{N_c}$ = 19 würde sich in den Arsenopyritphasen (FeAsS , CoAs_2 usw.) bei Nichtberücksichtigung der Kation-Kation-Bindung aus (6) oder (7) der Wert $\nu = 5$ ergeben. Dieser Wert kann aber ganz offensichtlich nicht stimmen, denn in keiner der etwa 35 bekannten Arsenopyritphasen tragen die Kationen ein magnetisches Moment. Nimmt man hingegen an – und dies wird durch die abwechselungsweise kurzen und langen Glieder in den Kationenketten nahegelegt –, daß die Kationen paarweise zu diatomaren Molekülen verbunden sind, so findet man mit $B_c = C_c = 1$, $I_c = 7$ den Wert $\nu = 4$. Aufgrund einer d^4 -Konfiguration mit niedrigem Spin lassen sich die elektrischen und magnetischen Eigenschaften der Arsenopyrite wie diejenigen der d^4 -Loellingite deuten.

Zum Auftreten von diatomaren Kationenmolekülen in der Arsenopyritstruktur sei bemerkt, daß die d_{xy} -Orbitale benachbarter Kationen entlang den Kationenketten beträchtlich überlappen (siehe Abb. 5). Da jedes dieser Orbitale nur ein Elektron enthält, bildet sich zwischen je zwei benachbarten Kationen eine $d\sigma$ -Bindung. Aus den zwei an einer Bindung beteiligten Atomorbitalen entstehen somit im Kristall ein bindender und ein anti-bindender Zustand. Mit zwei Elektronen pro Kationenmolekül ist der bindende Zustand vollständig besetzt.

Neben der Kationenkette der Arsenopyritstruktur gibt Abb. 5 auch die Kationenketten der Loellingit- und der Markasitstruktur wieder. Die angedeuteten Umrisse der Koordinationsoktaeder entsprechen den tatsächlich gemessenen Kantenverhältnissen, und man erkennt, wie die leerbleibenden d_{xy} -Orbitale in den Loellingiten ein Zusammenpressen der Oktaeder ermöglichen, während die elektrostatische Abstoßung zwischen den vollständig

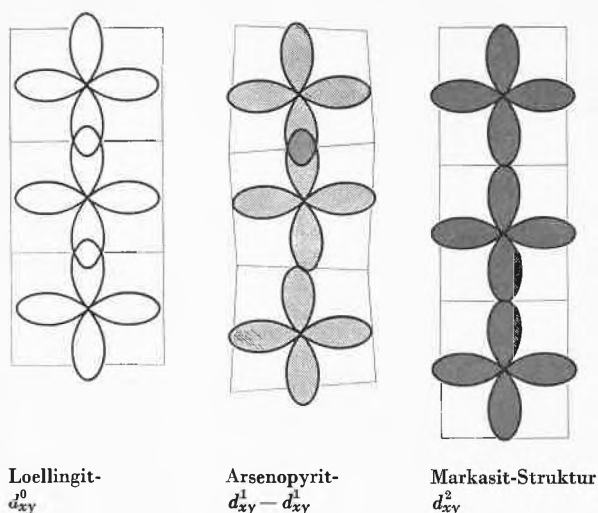


Abb. 5. Die Kationenketten in den Loellingit-, Arsenopyrit- und Markasitstrukturen

besetzten d_{xy} -Orbitalen in der normalen Markasitstruktur auf eine Dehnung des Oktaeder führt.

Wir haben oben gesehen, daß die Pyritstruktur in Verbindung mit der Jahn-Teller-stabilen d^8 -Konfiguration mit niedrigem Spin auftritt. Da diese Struktur unter den hier betrachteten die höchste Symmetrie hat, ist es nicht erstaunlich, daß man sie auch in Verbindung mit den Jahn-Teller-stabilen Konfigurationen d^5 und d^8 mit hohem Spin antrifft. Als Beispiele von d^5 - und d^8 -Pyriten seien die beiden Verbindungen MnS_2 bzw. NiS_2 erwähnt. Obwohl in MnS_2 die fünf d -Zustände des Mn und in NiS_2 die zwei $d\varepsilon$ -Zustände des Ni nur halb besetzt sind, haben beide Verbindungen nichtmetallische Eigenschaften. Der Grund dafür ist wie im CrSb_2 in der in den d -Zuständen nicht zu vernachlässigenden Spinpaarungsenergie zu suchen.

Die obige Diskussion hat gezeigt, daß die im Titel des Vortrages enthaltene These gerechtfertigt ist: es besteht tatsächlich ein sehr enger Zusammenhang zwischen den Koordinationskonfigurationen – den chemischen Bindungen – und den elektrischen Eigenschaften der Festkörper. Bei bekannter Struktur lassen sich im allgemeinen Aussagen machen über den zu erwartenden Leitungscharakter eines Kristalls, und umgekehrt geben die elektrischen Eigenschaften bei nicht bekannter Struktur Auskunft über ein eventuelles Auftreten von Polyanionen oder Polykationen. Damit wird dem PAULINGschen magnetischen Kriterium ein elektrisches Kriterium an die Seite gestellt, das für den Kristallchemiker von einiger Bedeutung ist.

Kurze Mitteilungen

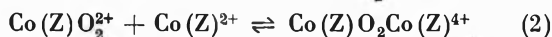
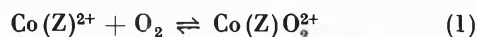
Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen

Reaktivität von Koordinationsverbindungen XIX¹ Kinetik der Dissoziation des μ -Disauerstoff- μ -hydroxo- bis(triäthylentetramin)-dikobalt(II)-Ions*²

Summary

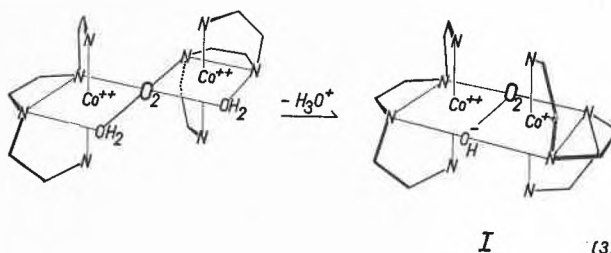
The kinetics of the dissociation of a binuclear chelate of triethylenetetramine-cobalt(II)-ion with O_2 and OH^- as bridging ligands have been studied. In contrast to similar systems the rate of dissociation in weakly acidic solution was found to be proportional to $[H^+]$. This suggests a mechanism in which protonation of the OH^- bridge precedes the first dissociation step.

In einer vorangegangenen Mitteilung¹ berichteten wir über die Zusammensetzung verschiedener reversibler Sauerstoffaddukte von Kobalt(II)-Chelaten mit Polyaminen. Die Resultate belegen die starke Tendenz zur Ausbildung zweikerniger Komplexe mit O_2 als Brückenligand. WILKINS und Mitarbeiter haben die Kinetik der Bildung in wäßrigen luftgesättigten Lösungen mit Hilfe einer «stopped flow»-Methode untersucht³. Sie postulieren zwei reversible Schritte (1,2)⁴ und geben für die Hinreaktion von (1) bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten an⁵.

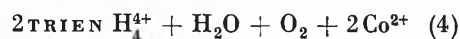
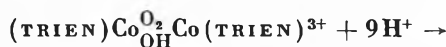


Im Falle des uns speziell interessierenden Systems $Co(Trien)^{2+}$ ($Trien =$ Triäthylentetramin) fanden wir in spektrophotometrischen Versuchen, daß der relativ raschen Bildung von $(Trien)CoO_2Co(Trien)^{2+}$ eine sehr viel langsamere Reaktion folgt, wobei sich die Absorptionsbande von 370 auf 360 nm verschiebt. Aufgrund von pH-Titrationen, die den zusätzlichen Verbrauch von einem OH^- auf zwei Co^{2+} anzeigen, schließen

wir, daß es sich dabei um eine Kondensation (3) handelt und daß das Endprodukt eine doppelt verbrückte Struktur (I) aufweisen muß.



$(Trien)CoO_2Co(Trien)^{3+}$ (I) ist in wäßriger Lösung längere Zeit ohne irreversible Veränderungen des Oxydationszustandes der gebundenen O_2 -Molekel haltbar und zerfällt in saurer Lösung ($2 < pH < 6$) in die Ausgangsprodukte (4). Im folgenden beschreiben wir einige kinetische Versuche zur Untersuchung des Mechanismus von (4), der uns im Zusammenhang mit der Redoxreaktivität von (I)⁶ interessierte.



Eine $2,5 \cdot 10^{-2}$ mMol $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, $5 \cdot 10^{-2}$ mMol $Trien \cdot 4HCl$ und 0,5 mMol Tetramethyläthylendiamin (zur schwachen Pufferung im pH-Gebiet 7 bis 10) enthaltende Lösung vom Gesamtvolumen 20 ml wurde auf pH 8 bis 9 gebracht und während 2 Minuten mit Luft gut durchgespült. Unter diesen Bedingungen reagiert $Co(Trien)^{2+}$ praktisch vollständig zu I, dessen Bildung spektrophotometrisch kontrolliert werden kann. Die molare Extinktion beim Maximum von 360 nm beträgt $6,6 \cdot 10^3$. Die Geschwindigkeit der Dissoziation von I (4) wurde nun durch Verfolgung der Abnahme der Absorptionsbande bei 360 nm in Lösungen vom pH 1,7 bis 5, also unter Bedingungen, unter welchen die Bildungsreaktion vernachlässigbar ist, ermittelt. Die Meßlösung wird hierbei durch rasche Mischung von 1 ml Stammlösung der oben angegebenen Zusammensetzung mit 20 ml 0,1-M KCl-Lösung⁷ von gewünschter Acidität (Zusatz von HCl) hergestellt, in eine 4-cm-Küvette

* Eingegangen am 8. April 1969.

¹ XVIII: Primärprodukte bei Reaktionen von Kobalt(II)-Chelaten mit molekularem Sauerstoff, S. FALLAB, *Chimia* 21 (1967) 538.

² In der Literatur sind bisher aus Kobalt(II)-Salzen gebildete binukleare O_2 -Addukte als μ -Peroxo-dikobalt(III)-Komplexe bezeichnet worden. Der Verlauf ihrer Bildung und ihres Zerfalls in saurer Lösung spricht für die Annahme, daß es sich bloß um eine Koordinationsreaktion von elementarem Sauerstoff und nicht um einen Redoxvorgang handelt.

³ (a) J. SIMPLICIO und R. G. WILKINS, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 6092; (b) J. SIMPLICIO und R. G. WILKINS, *J. Amer. Chem. Soc.* 1969, im Druck; (c) F. MÜLLER, J. SIMPLICIO und R. G. WILKINS, *J. Amer. Chem. Soc.* 1969, im Druck.

⁴ Z kann ein mehrzähliger Ligand oder auch eine Kombination verschiedener Liganden bedeuten.

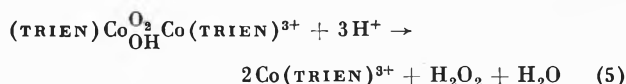
⁵ z. B. für die Reaktion von $Co(EN)_2^{2+}$ mit O_2 $k = 4,7 \cdot 10^5$ Liter $Mol^{-1} sec^{-1}$ (25°), (EN = Äthylendiamin).

⁶ Über die Redoxreaktivität von I wird in einer nächsten Mitteilung berichtet.

⁷ Verdoppelung der KCl-Konzentration hatte eine etwa 20prozentige Erhöhung der Dissoziationsgeschwindigkeit zur Folge.

transferiert und $E_{360} = f(t)$ mit Hilfe eines «Bausch & Lomb Spectronic 505» während etwa 10 Minuten verfolgt und aufgezeichnet. Die nach etwa 20 Sekunden nach dem Mischzeitpunkt einsetzenden Kurven gestatten eine einfache graphische Auswertung und Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeit dE_{360}/dt . Im pH-Bereich von 1,7 bis 2,5 blieb der pH-Wert auch ohne Pufferzusatz hinreichend konstant. Bei höheren pH-Werten setzten wir *m*-Phenylendiamin als Puffersubstanz zu.

Bei Verwendung von koordinationsfähigen Pufferbasen, wie Chloracetat, Acetat, Phosphat, Tartrat oder Oxalat, beobachteten wir störende Beeinflussung der Absorptionsänderungen. In den meisten Fällen wird $-dE/dt$ stark erhöht. Es tritt jedoch nicht Dissoziation, sondern irreversible Oxydation nach (5) ein.

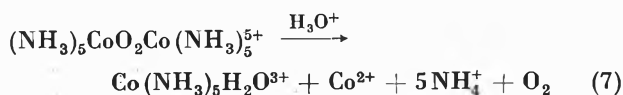


m-Phenylendiamin liegt zwischen pH 2,7 und 4,9 vorwiegend als kationische monoprotonierte Pufferbase vor⁸ und kann daher kaum in störender Weise mit I reagieren. Daß in Gegenwart von *m*-Phenylendiaminpuffer und in ungepufferten salzsauren Lösungen ausschließlich Reaktion (4) stattfindet, ist leicht dadurch erkennbar, daß nach Verschwinden der dem binuklearen O₂-Addukt I zugeordneten Absorptionsbande die Reaktionslösung, wieder auf pH 8 bis 9 gebracht und luftgesättigt, das ursprüngliche Spektrum zeigt. Um Temperaturkonstanz zu gewährleisten, wurden die Komponenten der Meßlösung vorher auf die gewünschte Temperatur gebracht und die spektrophotometrischen Messungen in einem thermostatisierten Küvettenblock vorgenommen. Zur Ermittlung der Reaktionskinetik wurde die oben beschriebene Konzentration der Meßlösung und die Menge der zugesetzten HCl variiert.

$$-dE/dt = kE_0[\text{H}^+] \quad (6)$$

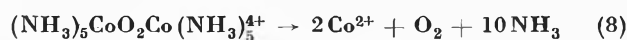
Im ganzen untersuchten pH-Bereich (1,7 bis 5) fanden wir, daß die mit dE_{360}/dt gemessene Anfangsgeschwindigkeit von (4) proportional dem Extinktionswert bei 360 nm zum Mischzeitpunkt (E_0) und proportional $[\text{H}^+]$ ist (6). Für die Geschwindigkeitskonstante errechneten wir bei 25°, 30° und 35° die Werte: $\log k = 1,4 \pm 0,05$, $1,6 \pm 0,05$ bzw. $1,8 \pm 0,05 \text{ min}^{-1}$. Aus den drei Werten läßt sich eine Aktivierungsenergie von etwa 15 kcal/Mol abschätzen.

Der Diskussion des Mechanismus von Reaktion (4) sei ein Vergleich mit Resultaten kinetischer Untersuchungen anderer Autoren an ähnlichen Systemen vorausgeschickt. SYKES und Mitarbeiter⁹ fanden pH-Unabhängigkeit beim Studium des Zerfalls von μ -Superoxodikobalt (III)-Komplexen in saurer Lösung (7). In



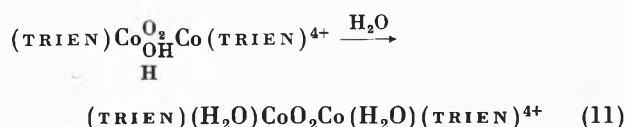
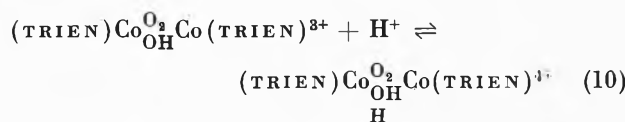
einer Studie über die Reduktion des μ -Superoxo-dikobalt-Ions $(\text{NH}_3)_5\text{CoO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{5+}$ durch Cr^{2+} , V^{2+} und Eu^{2+} konnten HOFFMANN und TAUBE¹⁰ ein protoniertes Zwischenprodukt $(\text{NH}_3)_5\text{CoO}_2\text{HCo}(\text{NH}_3)_5^{5+}$ sicherstellen, dessen Dissoziationsgeschwindigkeit sich in saurer Lö-

sung als umgekehrt proportional zu $[\text{H}^+]$ erwies. Die Resultate von SIMPLICIO und WILKINS^{3b} über die Dissoziation des deprotonierten $(\text{NH}_3)_5\text{CoO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{4+}$ (8) stimmen insofern überein, als sich die Geschwindigkeit von (8) in neutraler und schwach alkalischer Lösung als pH-unabhängig erwies.



Bei 25° beträgt die monomolekulare Geschwindigkeitskonstante 56 sec^{-1} . Der Grund für die langsamere Dissoziation des protonierten $(\text{NH}_3)_5\text{CoO}_2\text{HCo}(\text{NH}_3)_5^{5+}$ kann in einer Stabilisierung der Peroxostruktur des O₂-Brückenliganden gesehen werden. WILKINS und Mitarbeiter untersuchten auch die Kinetik der Dissoziation verschiedener μ -Peroxodikobalt-Chelate^{3c}, deren Zerfall im allgemeinen sehr viel langsamer ist als derjenige von $(\text{NH}_3)_5\text{CoO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{4+}$ ¹¹. Aber auch hier finden sie stets pH-Unabhängigkeit.

Die obigen Ergebnisse mit $(\text{TRIE N})\text{Co}\overset{\text{O}_2}{\underset{\text{OH}}{\text{Co}}}(\text{TRIE N})^{3+}$ stehen also in gewissem Gegensatz zu den bisherigen Resultaten und verlangen eine Erklärung, die auf die Besonderheiten der doppelt verbrückten Struktur (I) Rücksicht nimmt. Der kinetische Ausdruck (6) zwingt zur Annahme, daß der eigentlichen Zerfallsreaktion eine Protonierung vorausgeht und daß das protonierte Zwischenprodukt leichter dissoziiert als I. Die Tatsache, daß (6) im ganzen untersuchten pH-Bereich von etwa 1,7 bis 5 gilt, besagt, daß die Protonierung an einer schwach basischen Stelle mit $pK_s < 1,7$ erfolgen muß. Protonierung an der O₂-Brücke ist unwahrscheinlich, da dies, wie HOFFMANN und TAUBE¹⁰ richtig kommentieren, zu einer Stabilisierung führen müßte. Es muß daher angenommen werden, daß die Protonierung an der Hydroxobrücke erfolgt (10) und daß der erste Schritt der Dissoziation von I in einer Aufhebung der OH-Brücke besteht (11).



Der weitere Zerfall dürfte auf dem von WILKINS^{3c} vorgeschlagenen Wege entsprechend den Gleichgewichten (1) und (2) erfolgen.

Wie einleitend erwähnt wurde, tritt in Gegenwart von Pufferbasen B⁻, wie Acetat oder Phosphat, nicht

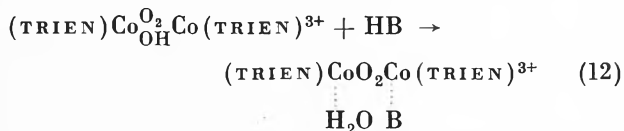
⁸ Ionization constants of acids and bases, A. ALBERT und E. P. SERJEANT, Methuen & Co., 1962, S. 147.

⁹ R. D. MAST und A. G. SYKES, J. Chem. Soc. (A) 1968, 1031.

¹⁰ A. B. HOFFMANN und H. TAUBE, Inorg. Chem. 7 (1968) 1971.

¹¹ z. B. dissoziiert das O₂-Addukt von $\text{Co}(\text{EN})_2^{3+}$ mit einer Geschwindigkeitskonstanten $k = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ (25°) (vgl. ^{3c}).

Dissoziation (4), sondern die Redoxreaktion (5) ein. Dieser einen völlig anderen Reaktionsverlauf erzwingende Einfluß von B^- ist erstaunlich, wird aber durch den vorgeschlagenen Mechanismus verständlich, denn in Reaktionsschritt (11) entsteht zunächst am einen Co^{II} eine Koordinationslücke, die je nachdem durch H_2O oder von in Lösung befindlichen koordinationsfähigen Basen B^- besetzt werden kann (12). Das koordinativ gebundene B^- beschleunigt jetzt offenbar den irreversiblen Schritt $Co^{II}O_2Co^{II} \rightarrow Co^{III}O-OCo^{III}$.



Fräulein KARIN RAMPP und ESTHER THOMMEN sei hier für die sorgfältige Durchführung der spektrophotometrischen Versuche gedankt. Dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 4689.2) danken wir für die finanzielle Unterstützung.

S. FALLAB

Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel

Substratspezifität und aktives Zentrum der Chlorophyllase*

Summary

The enzymic specificity of the chlorophyllase, the chlorophyll hydrolyzing enzyme, was investigated and found to be the same as described in the literature, i.e. the substrate specificity is determined by the two «Extra»-H-atoms at C-7 and C-8 of the phorbine skeleton. The enzyme is inhibited by SH-reagents and reducing agents. On the other hand enzymic activity is increased by treatment with oxidizing agents. Consequently the active site of this enzyme might involve a disulphide group.

In unserer ersten Mitteilung¹ hatten wir die Reinigung und teilweise Charakterisierung der Chlorophyllase beschrieben. Unsere weiteren Untersuchungen befaßten sich nun mit der Substratspezifität sowie der Hemmbarkeit der enzymatischen Aktivität und damit der Struktur des aktiven Zentrums.

Die bereits bekannte hohe Spezifität der Chlorophyllase² ließ sich bestätigen. Nur Phorbine werden durch dieses Enzym hydrolytisch gespalten, während Porphyrine und Chlorine sowie niedermolekulare Säureester nicht angegriffen werden. Bestimmend für die Spezifität scheinen somit die beiden «Extra»-H-Atome an C-7 und C-8 sowie der Cyclopentanonring mit der Carboxymethylgruppe an C-10 zu sein. Substanzen, denen das eine oder andere Strukturmerkmal fehlt, werden nicht umgesetzt. Von den sechs verwendeten Testsubstanzen – Phäophytin a; Methylphäophorbid a; Protophäophytin a; Phäoporphyrin-a₅-dimethylester; 2,4-Divinylphäoporphyrin-a₅-dimethylester; *iso*-Amylbenzoat (s. Abb. 1) – wurden somit nur die beiden erstgenannten hydrolytisch gespalten. Diese absolute Spezifität – vor allem gegenüber den beiden erwähnten H-Atomen – ist erstaunlich, denn meistens sind Hydrolasen relativ unspezifische Enzyme, und ihre Spezifität wird kaum durch eine solche – vergleichsweise weit von der angegriffenen Gruppierung entfernte – Struktur beeinflusst, wie dies bei der Chlorophyllase der Fall ist. Eine Erklärung dieses Verhaltens könnte nur aufgrund genauerer Kenntnis des aktiven Zentrums dieses Enzyms gegeben werden.

Bei der Untersuchung der Hemmbarkeit des Enzyms beschränkten wir uns zunächst auf den Nachweis essentieller SH-Gruppen, deren Teilnahme am aktiven Zentrum durch KLEIN und VISHNIAC³ beschrieben wurde.

Orientierende Vorversuche ergaben eine Enzymhemmung durch SH-Hemmer wie Jodacetamid, *p*-Chloromercuribenzoat (CMB) und $HgCl_2$. Um genaueren Aufschluß über die Hemmbarkeit des Enzyms zu erhalten, untersuchten wir die Wirkung einer Konzentrationsreihe von CMB auf die enzymatische Aktivität der Chlorophyllase. Gleichzeitig prüften wir die Umkehrbarkeit der Hemmung durch Regeneration der SH-Gruppen mit

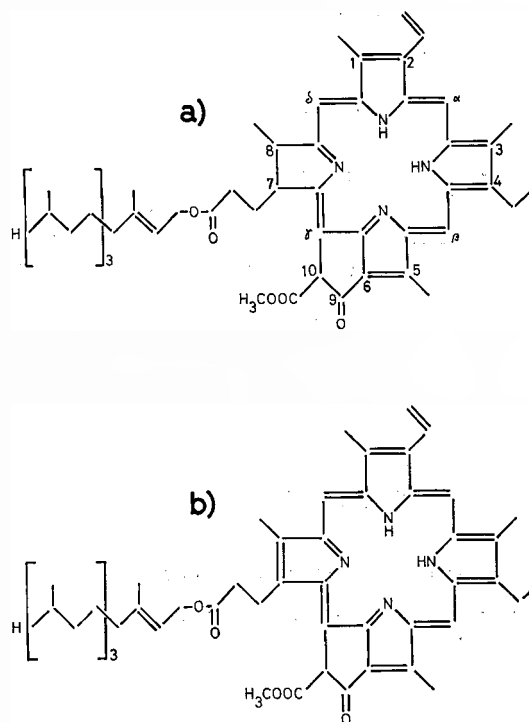


Abb. 1. Substrate zur Untersuchung der Chlorophyllasespezifität. a) Phäophytin a, b) Protophäophytin a

* Zweite vorläufige Mitteilung. Eingegangen am 12. April 1969.

¹ E. C. GROB und J. SEILER, *Chimia* 21 (1967) 466.

² M. HOLDEN, *Biochem. J.* 78 (1960) 359.

³ A. O. KLEIN und W. VISHNIAC, *J. Biol. Chem.* 236 (1961) 2544.

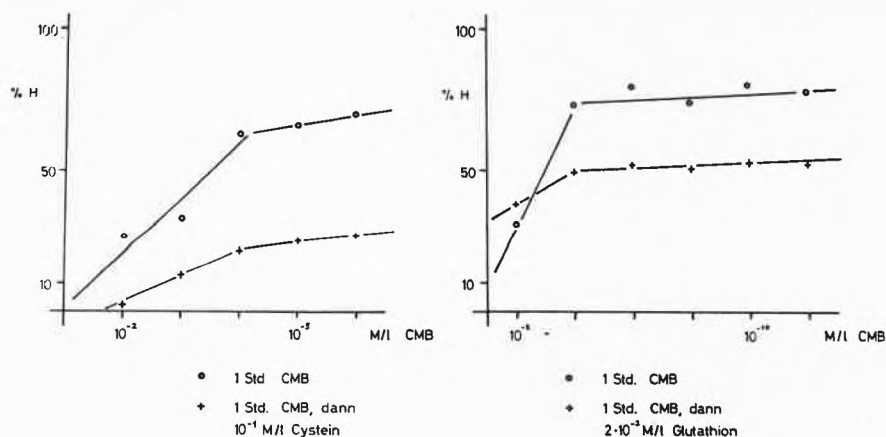


Abb. 2. Enzymhemmung durch CMB und Cystein/Glutathion

Cystein und Glutathion. Die Resultate sind in Abb. 2 dargestellt.

Schielen die ersten Ergebnisse die Beteiligung von SH-Gruppen an der Enzymwirkung zu beweisen, so zeigte sich jetzt, daß eine chemische Reduktion und Bildung von SH-Gruppen die Enzymaktivität ebenfalls verringerte. Dieses abnorm erscheinende Verhalten kann nicht anders erklärt werden als durch die Annahme, daß für die Enzymaktivität nicht oder nicht nur SH-Gruppen, sondern in erster Linie Disulfidbrücken verantwortlich sind.

Die Rolle einer oxidierten Struktur (Disulfidgruppe) im aktiven Zentrum der Chlorophyllase konnte durch ein weiteres Experiment noch verdeutlicht werden. Nach verschiedener Vorbehandlung (Reduktion mit Cystein oder Oxidation mit Thiosulfat) zeigen Rohenzympräparate sehr abweichende hydrolytische Aktivitäten, wobei einerseits der massive Abfall der enzymatischen Aktivität bei der Reduktion und andererseits der beachtliche Anstieg der Hydrolysenrate bei der Oxidation gegenüber dem unbehandelten Präparat auffällt. Ferner ließen sich höhere Ausbeuten an enzymatischer Aktivität gewinnen, wenn die Extraktion nach BÖGER⁴ in

einem schwach oxidativ wirkenden Medium durchgeführt wurde⁵.

Diese Resultate weisen eindeutig auf eine Beteiligung von S-S-Gruppen an der Enzymaktivität hin. *A priori* ist zwar nicht zu entscheiden, ob diesen Disulfidbrücken eine analoge Rolle wie im Pepsin zufällt, nämlich durch Aufrechterhaltung einer bestimmten Tertiärstruktur des Enzymproteins dem Substrat den Zutritt zum aktiven Zentrum zu ermöglichen, oder ob die Disulfidgruppen als Haftpunkte für das Substrat wirken und damit direkt am aktiven Zentrum teilhaben. Wenn man jedoch zusätzlich die Substratspezifität des Enzyms in Betracht zieht, dürfte man wohl den zweiten Fall als wahrscheinlicher erachten.

Eine möglichst vollständige Aufklärung der Struktur des aktiven Zentrums der Chlorophyllase ist das Ziel unserer weiteren Arbeiten.

Diese Arbeiten wurden mit Unterstützung des Schweizerischen Nationalfonds durchgeführt.

J. P. SEILER und E. C. GROB

Institut für Organische Chemie, Universität Bern

⁴ P. BÖGER, *Phytochem.* 4 (1964) 435.

⁵ J. P. SEILER, *Die Chlorophyllase*, Diss. Bern 1969.

Versamlungsberichte

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Winterversammlung vom 15. Februar 1969
in Neuenburg

Wissenschaftlicher Teil

Hauptvortrag

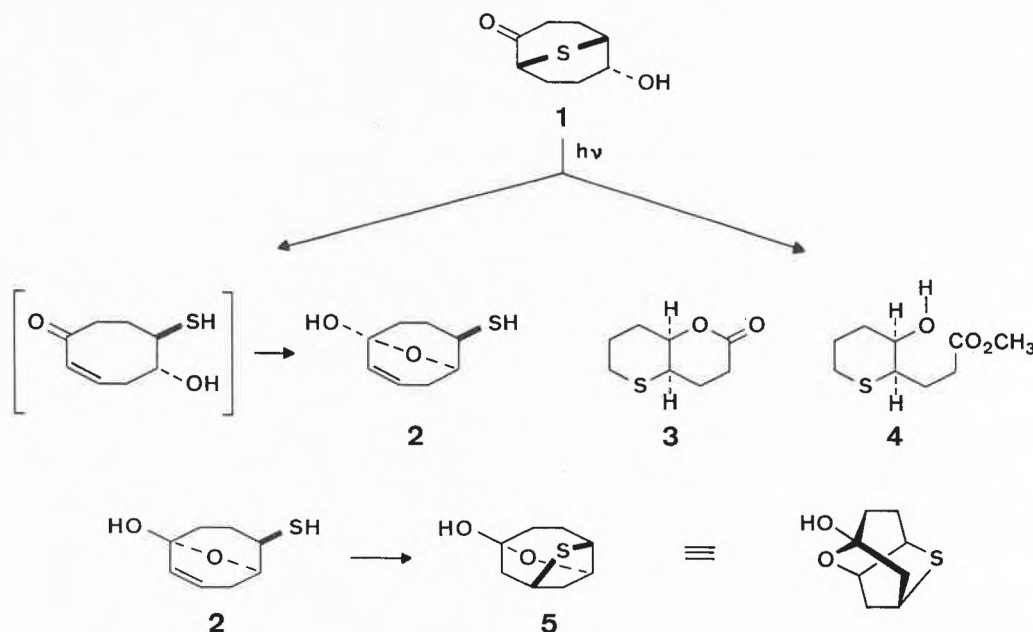
F. ŠORM (Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag), *The toxic principle of B. thuringiensis*.

Kürzere Vorträge

C. GANTER und J.-F. MOSER (Laboratorium für Organische Chemie der ETH, Zürich), *Zur Photochemie von gesättigten β -Ketosulfiden*¹

2-Oxo-6-hydroxy-9-thiabicyclo [3.3.1] nonan (1) zeigt die beiden für ein β -Ketosulfid charakteristischen UV-Absorptionsmaxima bei 303 nm ($\epsilon = 203$) und 249 nm ($\epsilon = 270$). Bei der

¹ Vgl. C. GANTER und J.-F. MOSER, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 300 und 52 (1969) 725.



UV-Bestrahlung von Verbindung 1 kann man zwei primäre Photoprozesse unterscheiden: (C_α -S)-Spaltung und α -Ketonspaltung. In Methanollösung führt (Charge-Transfer)-Anregung fast ausschließlich zu Produkt 2, Folgeprodukt einer (C_α -S)-Spaltung und ($n \rightarrow \pi^*$)-Anregung zu annähernd gleichen Ausbeuten von 2 und den Verbindungen 3 und 4, Folgeprodukte einer α -Ketonspaltung. Durch Lösungsmittelsensibilisierung in Benzol werden sowohl 2, 3 und 4 als auch eine noch nicht identifizierte Verbindung gebildet.

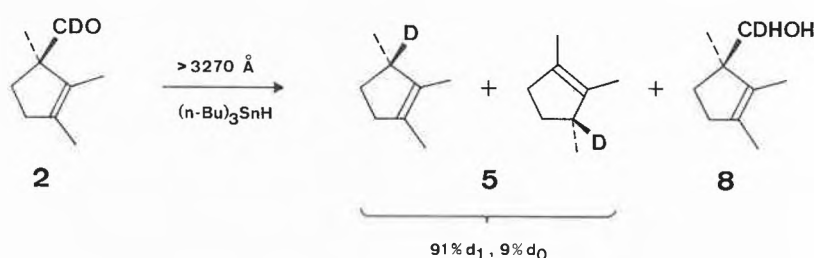
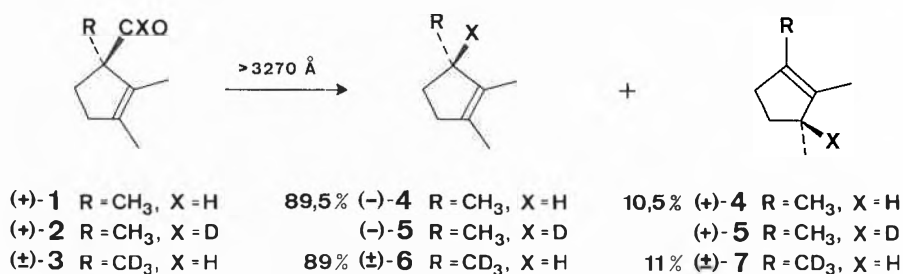
Photoprodukt 2 liefert durch säurekatalysierte intramolekulare Addition der freien SH-Gruppe an die Doppelbindung in praktisch quantitativer Ausbeute eine trizyklische Verbindung, das Diheteroisotwistan 5.

Autoreferat

R-(+)-Lauroleal (1) decarbonyliert photochemisch in Lösung zu 1,2,3-Trimethylcyclopenten-(1) (4) in der für β,γ -ungesättigte, homoallylisch konjugierte Aldehyde charakteristischen Weise¹. Die Reaktion ergibt eine praktisch quantitative Produktausbeute. Die Photolyse eines Gemisches von je 0,28-M 2 ($99 \pm 1\% d_1$) und 3 ($99 \pm 1\% d_3$) in Pentan lieferte ausschließlich die isotopisch reinen mono- bzw. trideuterierten Produkte 5, 6 und 7. Damit ist die intramolekulare Übertragung des Aldehydwasserstoffs auf das Cyclopentengerüst bewiesen. Die optische Aktivität des Aldehyds 1 und des Olefins 4 bleibt unter photolytischen Bedingungen erhalten (1: bei direkter Lichtanregung; 4: bei Sensibilisierung durch Benzol oder Toluol). Die Decarbonylierung 1 $\rightarrow$ 4 verläuft jedoch unter

E. BAGGIOLINI, H.P. HAMLOW, K. SCHAFFNER und O. JEGER
(Laboratorium für Organische Chemie der ETH, Zürich),
Die Photochemie des β,γ -ungesättigten Aldehyds Lauroleal und ähnlicher Carbonylverbindungen

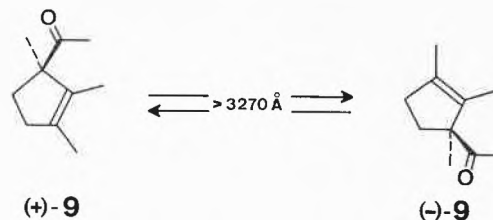
¹ J. IRIARTE, J. HILL, K. SCHAFFNER und O. JEGER, *Proc. Chem. Soc.* 1963, 114; J. HILL, J. IRIARTE, K. SCHAFFNER und O. JEGER, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 292; vgl. auch K. SCHAFFNER, *Chimia* 19 (1965) 575, und in *Reactivity of the Photoexcited Organic Molecule*, S. 326 (Interscience Publishers, 1967).



partieller Racemisierung (21%). Die Analyse des aus **3** resultierenden Cyclopentengemisches zeigte, daß der Verlust an optischer Aktivität darauf beruht, daß 89% des Wasserstoffs an der ursprünglichen Formylhafterstelle ($\rightarrow$ **6**) und 11% in 1,3-Stellung dazu ($\rightarrow$ **7**) eingebaut werden.

Die weitgehende Unabhängigkeit der Reaktion **1** $\rightarrow$ **4** von der Art des Lösungsmittels (*iso*-Propanol, Äthanol, gesättigte Kohlenwasserstoffe, Benzol) sowie diverse, durchwegs erfolglose Triplett-Sensibilisierungs- und -Löschversuche weisen darauf hin, daß die Photodecarbonylierung mit großer Wahrscheinlichkeit aus dem angeregten Singlettzustand von **1** erfolgt und daß die Energie des tiefstliegenden Triplets > 74 kcal/Mol beträgt. Sensibilisierungsversuche von **1** (0,15 bzw. 0,20-M) $\rightarrow$ **4** mit Acetophenon und mit Benzol (gleichzeitig als Lösungsmittel) verliefen negativ. Ebenso trat keine Reaktionshemmung ein mit 1-M Naphthalin und mit *cis*-1,3-Pentadien, das im Extremfall als Lösungsmittel eingesetzt wurde. Aus dem Fehlen einer *cis* $\rightarrow$ *trans*-Isomerisierung ist zudem ersichtlich, daß dabei auch kein Triplettenergietransfer von **1** auf das Dien erfolgte. Es gelang bisher nicht, eine Fluoreszenz oder Phosphoreszenz des Aldehyds zu beobachten. Ferner konnte in EPA-Glas bei 77°K die Phosphoreszenz von 0,1-M Naphthalin mit **1** nicht sensibilisiert und die Phosphoreszenz von Acetophenon mit 0,1-M **1** auch nicht partiell gelöscht werden.

Die Photolyse von **2** in Pentanlösung in Gegenwart von Tri-*n*-butylstannan lieferte ein Gemisch von Decarbonylierungs- (**5**) und Reduktionsprodukt (**8**). Bei der Ausbildung des ersteren (**5**) wurden dabei 9% Stannan-Wasserstoff eingebaut. Dieser Anteil an Deuteriumverdrängung sowie das Mengenverhältnis **5** : **8** $\sim$ 1 : 1,3 blieben im Konzentrationsbereich von etwa 0,5 bis 3,0 Mol-Äquivalenten Stannan konstant. Sie wurden auch nicht durch die Zugabe von 1-M Naphthalin verändert. Ebensowenig gelang es, in einem Sensibilisierungsversuch mit

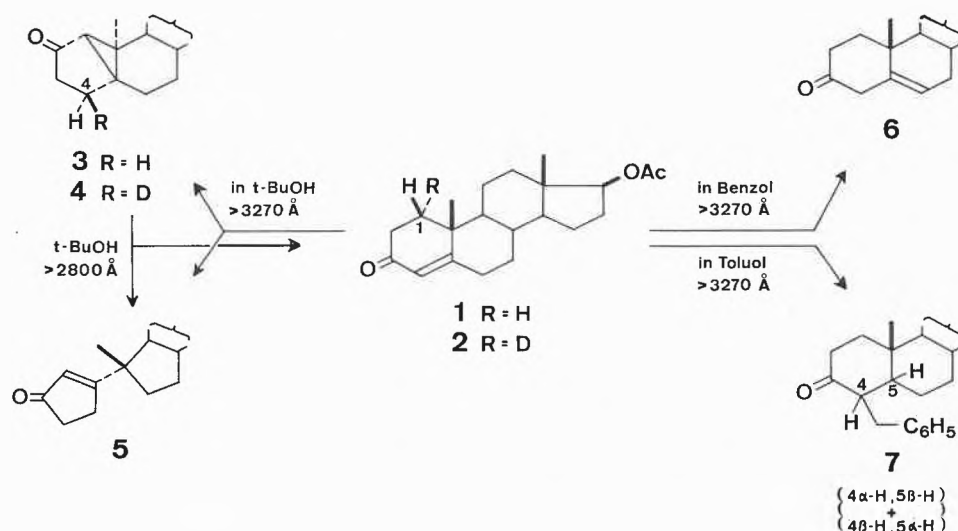


tritt mit diversen weiteren Photoreaktionen von **9** in Konkurrenz. Eine analog zu den Experimenten mit **1** geführte Untersuchung zeigte, daß auch die Photoracemisierung von **9** mit großer Wahrscheinlichkeit aus dem angeregten Singlettzustand erfolgt.

Autoreferat

D. BELLUŠ und K. SCHAFFNER (Laboratorium für Organische Chemie der ETH, Zürich), *Zur Photochemie zyklischer α,β -ungesättigter Ketone: Spezifische Reaktionen aus unterschiedlichen Triplett-Anregungszuständen*

O-Acetyl-testosteron (**1**) liefert in *t*-Butanol praktisch ausschließlich die Photoisomeren **3** und **5**¹, wenn Licht > 3270 Å (d. h. außerhalb des Absorptionsbereichs von **3**) eingestrahlt wird. Die Bestrahlung von **3** mit kürzerwelligem Licht (> 2800 Å) führt zu einem Gemisch von qualitativ gleicher Zusammensetzung (**1** + **3** + **5**). Das 1 α -deuterte Enon **2** isomerisiert sich stereospezifisch zum 4 β -Deutero-Produkt **4**, womit erstmals auch Einsicht in den stereochemischen Aspekt (Retention der Konfiguration während der Umlagerung) bezüglich der Methylengruppe C-1, einem der an der Reaktion **1** $\rightarrow$ **3** beteiligten Zentren, gewonnen wurde. Bei der Bestrahlung von **1** in Benzol und in Toluol unterbleibt die Umlagerung zu **3** und **5**.

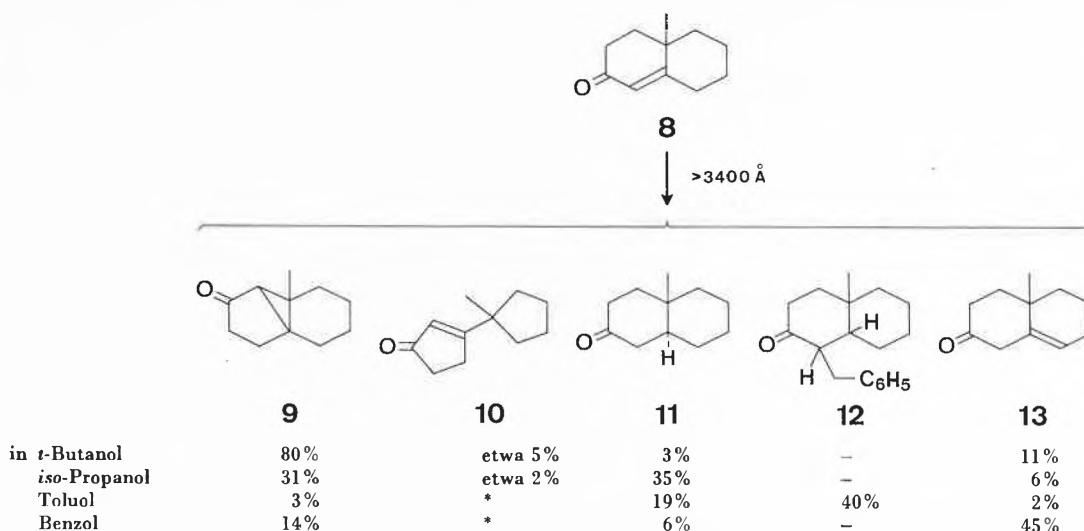


Benzol Lauroleinal (**1**) in Gegenwart von Tri-*n*-butylstannan zu **8** zu reduzieren. Das Resultat **2** + (C₄H₉)₃SnH $\rightarrow$ **5** kann zusammen mit den Ergebnissen betreffs partieller Racemisierung sowie **3** $\rightarrow$ **6** + **7** als Indiz dafür gelten, daß die Photodecarbonylierung zwei Photoprozesse aus demselben Anregungszustand des Aldehyds umfaßt: eine synchrone Reaktion (+)-**1** $\rightarrow$ (-)-**4** und eine zweite Reaktion (+)-**1** $\rightarrow$ (-)-**4** + (+)-**4**, bei welcher der intramolekulare Wasserstoffeinbau durch die Intervention eines leistungsfähigen Wasserstoffdonators bimolekular konkurrenziiert werden kann.

Im Gegensatz zu **1** racemisiert sich dessen R-(+)-Methylketonhomologes **9** unter Lichteinwirkung. Die dafür verantwortliche reversible intramolekulare 1,3-Acetyl-Wanderung

Statt dessen erfolgt eine Doppelbindungsverschiebung ($\rightarrow$ **6**) bzw. Anlagerung eines Lösungsmittelmoleküls ($\rightarrow$ **7**). Alle erwähnten Photoreaktionen konnten durch die Zugabe von Triplettlöschern (1-M 1,3-Pentadien, 0,3-M Naphthalin) vollständig gelöscht werden. Die Reaktionen von **1** und **2** ließen sich zudem durch Acetophenon sensibilisieren. Die Umwandlungen **1** $\rightarrow$ **6** und **1** $\rightarrow$ **7** zeigten lineare, aber unterschiedliche Beziehungen zwischen Reaktionshemmung und Triplettlö-

¹ Vgl. B. NANN, D. GRAVEL, R. SCHORTA, H. WEHRLI, K. SCHAFFNER und O. JEGGER, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 2473; O. L. CHAPMAN, T. A. RETTIG, A. A. GRISWOLD, A. I. DUTTON und P. FITTON, *Tetrahedron Letters* 1963, 2049.



* Die Ausbeute an **10** war in diesen Versuchen zu klein für eine quantitative Bestimmung. Die Bildung von Cyclobutan-Dimeren und Pinakon-Derivaten wurde nicht quantitativ erfaßt.

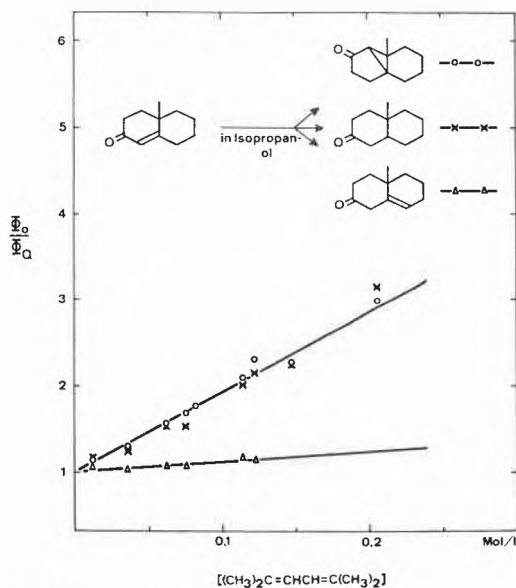


Abb. 1

scherkonzentration. Im Gegensatz zu Literaturangaben² zeichnet sich 10-Methyl- $\Delta^{1,9}$ -octalon-(2) (**8**) durch analoge Lösungsmittelleffekte auf die Produktenbildung (**9**–**13**) aus. Aus den Stern-Volmer-Diagrammen der Reaktionshemmung von **8** kann gefolgert werden, daß in *iso*-Propanol (Abb. 1) die Umlagerung zu **9** und die Doppelbindungsreduktion zu **11** aus einem angeregten Triplettzustand und die Doppelbindungsverschiebung zu **13** aus einem anderen Triplett ausgelöst wird. Dieselbe Differenz für **8** → **9** und **8** → **13** in Benzol ist aus Abb. 2 ersichtlich. Ferner ergab ein Stern-Volmer-Diagramm der Reaktionshemmung von **8** → **12** in Gegenwart von Naphthalin dieselbe lineare Beziehung wie **8** → **9** in Benzol.

Die Toluolanlagerung (**1** → **7** und **8** → **12**) erfolgt offenbar durch eine H-Addition an das β -Kohlenstoffatom des Enon-

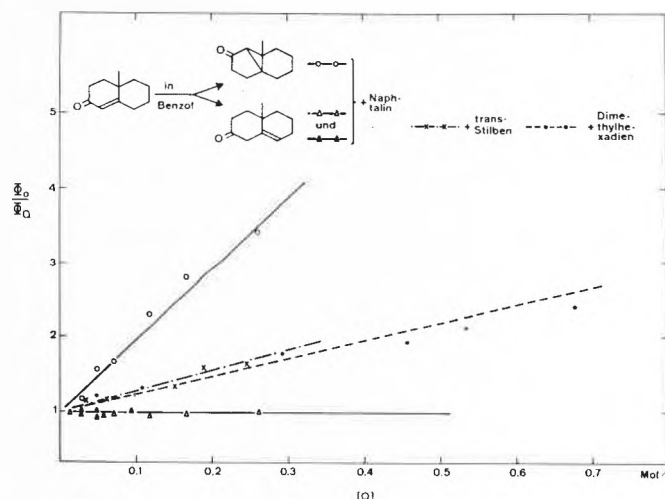


Abb. 2

tripletts. Die Doppelbindungsverschiebung (**1** → **6** und **8** → **13**) hingegen beruht auf einer H-Abstraktion durch den Carbonylsauerstoff eines angeregten Enons von einem zweiten nicht-angeregten Enon. Dieser unterschiedliche Modus der H-Abstraktion wird als Indikation für die Identifikation der reaktiven Anregungszustände als π, π^* -Triplett (für **1** → **7** und **8** → **12** und somit auch für **1** → **3** + **5** und **8** → **9**–**11**) bzw. n, π^* -Triplett (für **1** → **6** und **8** → **13**) gewertet. Die kürzlich beschriebene Lokalisierung der Triplettneaus von **1** mittels Phosphoreszenz-Anregungs- ($S_0 \rightarrow T_{n, \pi^*}$) und -Emissionsspektroskopie ($T_{n, \pi^*} \rightarrow S_0$)³ kann mit dieser Zuordnung in Einklang gebracht werden: In polaren Lösungsmittelsystemen (*t*-Butanol, *iso*-Propanol) dominieren Reaktionen des energetisch tieferliegenden π, π^* -Triplets, welche nur dann gegenüber bimolekularen n, π^* -Triplettreaktionen zurücktreten, wenn in apolaren Lösungsmitteln (Benzol) und in Abwesenheit guter H-Donatoren (Toluol) bestrahlt wird.

Eine ausführliche Mitteilung wird demnächst in den *Helv. Chim. Acta* veröffentlicht⁴.

² Nach den Angaben von H.E. ZIMMERMANN, R.G. LEWIS, J.J. McCULLOUGH, A. PADWA, St. W. STALEY und M. SEMMELHACK, *J. Amer. Chem. Soc.* **88** (1966) 1965, soll sich die Verbindung **8** bei der Bestrahlung in *t*-Butanol und in Benzol praktisch ausschließlich zum Photoketon **9** umlagern. – Für eine allerdings noch unvollständige Revision dieser Resultate vgl. W.G. DAUBEN, G.W. SHAFFER und N.D. VIETMEYER, *J. Org. Chem.* **33** (1968) 4060.

³ G. MARSH, D.R. KEARNS und K. SCHAFFNER, *Helv. Chim. Acta* **51** (1968) 1890; $^3(n, \pi^*)$: 3840 Å, $^3(\pi, \pi^*)$: 3900 Å, gemessen in 2-Methyltetrahydrofuran-Glas.

⁴ D. BELLUŠ, D.R. KEARNS und K. SCHAFFNER, *Helv. Chim. Acta* **52** (1969) im Druck.

Autoreferat

W. HUG, J. KUHN und G. WAGNIÈRE (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Berechnungen zur elektronischen Struktur von 2,3-Homofulven* (teilweise publiziert in *Tetrahedron* 25 [1969] 631).

J. P. DUBOIS und H. LABHART (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Untersuchungen zur Photochemie von 2-Methylindazol* (als Kurze Mitteilung in *Chimia* 23 [1969] 109 publiziert).

W. REGEL und W. VON PHILIPSBORN (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an Cyclohexadienonen*

Die ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren des Cyclohexa-2,5-dien-1-on-Systems der Verbindungen I bis IV wurden vollständig analysiert, um die chemischen Verschiebungen und insbesondere die Kopplungskonstanten sowie ihre relativen Vorzeichen zu bestimmen.

Das 100-MHz-Spektrum der Dienon-Protonen der Verbindung I (CD_3COCD_3) ist vom Typ AA'XX'. Um ein hochaufgelöstes Spektrum zu erhalten, mußten weitreichende Kopplungen mit den Methyl- und den aliphatischen Methylen-Protonen der Substituenten an C(4) durch Tripelresonanz eliminiert werden. Die AA'XX'-Analyse liefert gleiches Vorzeichen für $J_{2,3}$ und $J_{2,5}$. Das Verhältnis $|J_{3,5}|/|J_{2,6}| > 1$ ist aus den Spektren monosubstituierter *para*-Dienone bekannt¹. Eine Aussage über die relativen Vorzeichen aller Kopplungskon-

stanten setzt jedoch eine genügend kleine relative chemische Verschiebung der vicinalen Protonen voraus (AA'BB'-Spektrum). Dies konnte bei Verbindung II² durch Variation der Lösungsmittelzusammensetzung erreicht werden. Die Dienon-Protonen von II wurden als 4-Spin-System behandelt, da Kopplungen zwischen den beiden spirozyklischen Dienonsystemen nur eine Linienverbreiterung verursachen, welche die Bestimmung der relativen Vorzeichen hier nicht beeinträchtigt. Den Spektren von II in Aceton (AA'XX') und in einem Gemisch von 90 Vol.-% CDCl_3 und 10 Vol.-% Aceton (AA'BB') ließen sich neben den Beträgen der Kopplungskonstanten die Vorzeichenrelationen entnehmen (vgl. Tabelle 1).

Die beiden in der Literatur noch nicht beschriebenen Verbindungen III und IV liefern 100-MHz- ^1H - und 84,66-MHz- ^{19}F -Spektren, die nach erster Ordnung analysierbar sind. Die relativen Vorzeichen der H,H- und H,F-Kopplungen konnten durch *tickling*-Experimente sowie homo- und heteronukleare selektive Spin-Entkopplungen bestimmt werden. Es gelang hierbei, negatives Vorzeichen für die nicht aufgelösten H,H-Kopplungen $J_{3,6}$ (III) bzw. $J_{2,5}$ (IV) zu beweisen und deren Betrag zu bestimmen.

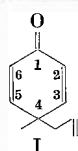
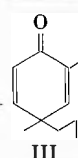
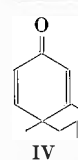
Eine ausführliche Beschreibung der Experimente und die Diskussion der Ergebnisse werden andernorts publiziert³.

² G. FARGES und A. S. DREIDING, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 552.

³ W. REGEL und W. v. PHILIPSBORN, *Helv. Chim. Acta*, in Vorbereitung.

Autoreferat

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von Cyclohexadienonen (in CD_3COCD_3)

	$\delta_2(\text{e}) = 6,150^*$; $\delta_3(\text{s}) = 6,899 \text{ ppm}$ $J_{2,3} = +10,15$; $J_{2,5} = +0,09$; $J_{2,6} = +1,9$; $J_{3,5} = +3,0 \text{ Hz}$
	$\delta_2(\text{e}) = 6,440$; $\delta_3(\text{s}) = 6,684 \text{ ppm}$ $J_{2,3} = +10,0$; $J_{2,5} = +0,17$; $J_{2,6} = +1,7$; $J_{3,5} = +3,0 \text{ Hz}$
	$\delta_3 = 6,492$; $\delta_5 = 6,961$; $\delta_6 = 6,201$; $\delta_{\text{F}} = 131,8^{**} \text{ ppm}$ $J_{3,5} = +2,7$; $J_{3,6} = -0,15$; $J_{5,6} = +10,2 \text{ Hz}$ $J_{\text{F},3} = +13,8$; $J_{\text{F},5} = +0,95$; $J_{\text{F},6} = +7,25 \text{ Hz}$
	$\delta_2 = 5,862$; $\delta_5 = 6,801$; $\delta_6 = 6,134$; $\delta_{\text{F}} = -94,9 \text{ ppm}$ $J_{2,5} \approx -0,2$; $J_{2,6} = +1,6$; $J_{5,6} = +9,8 \text{ Hz}$ $J_{\text{F},2} = +15,3$; $J_{\text{F},5} = +12,0$; $J_{\text{F},6} = +1,5 \text{ Hz}$

* Bezogen auf TMS als internem Standard.

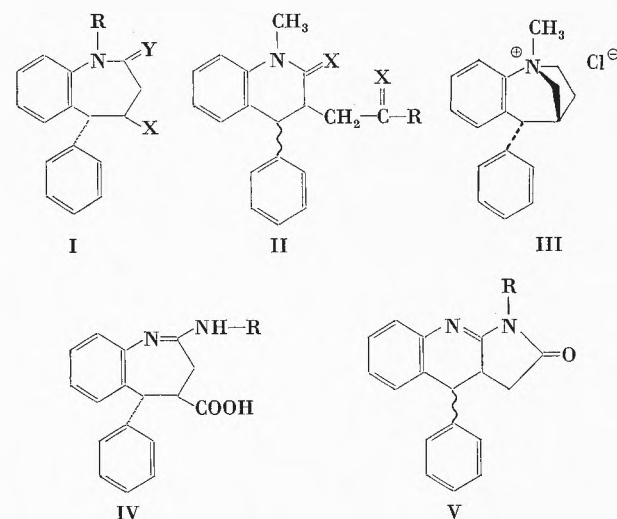
** Bezogen auf CFCl_3 als internem Standard; positive δ -Werte bedeuten hier Verschiebungen nach höherem Feld.

¹ R. BARNER, A. BOLLER, J. BORCULA, E. G. HERZOG, W. v. PHILIPSBORN, C. v. PLANTA, A. FÜRST und H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 94.

V. BAZANT (Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag), *Differences between the Chemistry of Carbon, Silicon and Germanium* (kein Manuskript eingegangen).

F. ELOY und A. DERYCKERE (European Research Associates, Bruxelles, Belgique), *Synthèse d'isocarbostyriles et de chloro-1 isoquinoléines* (kein Manuskript eingegangen).

A. VOGEL (Sandoz AG, Basel), *Synthese von Benzazepinen und ihre Umlagerung in Chinoline und Pyrrolo[2,3-b]chinoline*



Das Benzazepin der Formel I ($\text{R} = \text{H}$, $\text{X} = \text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{Y} = \text{O}$) wurde durch Beckmann- oder Schmidt-Umlagerung von *trans*-4-Oxo-1-phenyl-2-tetralincarbonsäureäthylester hergestellt. Behandlung von I ($\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{COOH}$, $\text{Y} = \text{O}$) mit Thionylchlorid und Pyridin in Dimethylformamid in der Wärme und anschließende Umsetzung mit einem Amin führt unter Umlagerung zu einem Gemisch von *cis*- und *trans*-Chinolonen II ($\text{R} = \text{N}^<$, $\text{X} = \text{O}$). Erwärmen von I ($\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{CH}_2\text{OH}$, $\text{Y} = \text{H}_2$) mit Thionylchlorid liefert das quaternäre Salz III. Bei der Umsetzung von III mit Aminen entstehen

ausschließlich *cis*-Chinoline II ($R = N<, X = H_2$). Thermolyse von IV führt zu *cis/trans*-Gemischen der Pyrrolo[2,3-*b*]-chinoline V. Die Reduktion der *trans*-Verbindungen V und ihre Umsetzung mit Triäthylxoniumtetrafluorborat werden beschrieben.

Eine ausführliche Mitteilung über diese Arbeit wird in den *Helv. Chim. Acta* erscheinen.

Autoreferat

J. ARIENT und J. MARHAN (Forschungsinstitut für organische Synthesen, Pardubice, Tschechoslowakei), *Zyklisierung von Antrimiden zu Phthaloylcarbazolen* (kein Manuskript eingegangen).

H. SCHALTEGGER (Institut für Organische Chemie der Universität Bern), *Der mechanische Code: über ein allgemeines Prinzip biologisch-chemischer Wechselwirkungen. Sind Enzyme molekulare Muskeln?*

Die Vorstellungen über die Beschaffenheit des aktiven Zentrums eines Enzyms gehen bekanntlich dahin, daß sequentiell oft weit auseinanderliegende, zum Teil auch in verschiedenen Peptidketten angeordneten Aminosäuren auf das Substrat kovalent einwirken sollen¹. Die «bond-changing»-Aminosäurereste würden mit dem Substrat in kompletter Analogie zu den Reaktionsmechanismen der organischen Chemie in Reaktion treten. Ferner zeigen die eingehenden Diskussionen bei KOSHLAND¹, MAHLER und CORDES² und anderen Autoren^{3,4,5}, daß die hohen Umsetzungsgeschwindigkeiten die Annahme eines sehr wirksamen Orientierungsfaktors notwendig machen. Indessen sind die Geschwindigkeiten immer noch weit größer, als Berechnungen an Modellsystemen erwarten lassen. Der Grund für diese Diskrepanz wird heute noch nicht verstanden¹.

Aufgrund einer vor einigen Jahren in größerem Umfang begonnenen multidisziplinären Untersuchung über die biologische Informationsübertragung^{6,8} möchten wir den nachstehend skizzierten Enzymwirkungsmechanismus zur Diskussion stellen. Es gibt zahlreiche biologische und chemische Argumente für die Auffassung, daß den Neuronen und den Muskeln als Übertragungskanäle der Information im elektrischen und mechanischen Code⁶ auf Organebene, die Enzyme auf subzellulärer und molekularer Ebene entsprechen. Aus der Phylogenese des Nervensystems und aus dem Vorliegen kontraktile Elemente⁷ in allen Größenordnungen, intrazellulär bis zu den Ske-

lettmuskeln, kann man annehmen, daß sich aus den Enzymen, welche gleichzeitig molekulare Steuerungsorgane und Träger potentieller Energie sind, über viele Evolutionsschritte die Neuronen und Muskeln als separate, hochspezialisierte Apparate für den Transport und die Zerkleinerung makroskopischer Substrate (Nahrung) entwickelt haben. Für diese Ansicht sprechen u. a. auch das Massenverhältnis Substrat zu Enzym und die Analogie der trophischen Phänomene mit den zellulären chemischen Differenzierungen und Entdifferenzierungen. Nach diesem Mechanismus der Informationsübertragung, der kurz auch als neuromuskulärer Mechanismus bezeichnet werden könnte, wäre ein Enzym ein reversibel kontraktile Proteinkörper («Muskelmasse» und Energieträger) mit einer auf Van-der-Waals- und hydrophoben Wechselwirkungen beruhenden «Kontaktstruktur», die geometrisch einer bestimmten Substratkonformation entspricht. Proteinkörper und Kontaktstruktur sind so beschaffen, daß relativ einfache Kontraktions- und Torsionsbewegungen des Enzyms in einer Art «Konformationsreflex» (in Analogie zu den primitiven Urreflexen der Muskeln) am Substratmolekül Deformationen von Bindungswinkeln und Torsionen von Atomgruppen gegeneinander bewirken. Enzyme wären danach molekular programmierte Halte-, Zerkleinerungs- und Transportapparate für die Substrate, auf die sie eingestellt sind. Kybernetisch gesehen, wären Enzyme die letzte auflösbare Einheit des mechanischen Codes⁸. Die drei Codes, der elektrische, der mechanische und der chemische, konvergieren also auf molekularer Ebene zur Enzym-Substrat-Kosubstrat-Wechselwirkung. Die gegenseitige Informationsübertragung Substrat $\xrightleftharpoons[m]{e}$ Enzym (e = elektrisch, m =

mechanisch) bestünde in der elektrischen Auslösung eines vorprogrammierten Synergismus von Struktur und Bewegung. Die Auslösung der Kontraktion des Enzyms im Enzym-Substrat-Komplex würde durch ein Kontaktpotential (dem Generatorpotential der neuralen Chemorezeptoren entsprechend) eingeleitet. Das Enzym würde dann eine Torsions-Zug- oder Druckspannung erzeugen. Der Energiefluß hat durch die Geometrie des «Van-der-Waals-Enzym-Substratkomplexes» eine ganz bestimmte dynamische Struktur. Wechselwirkungen zwischen solchen «Energiegeometrien» («strukturierten Feldern») wären als Entstehungsprozeß von Information anzusehen*.

Die Durchmusterung einer größeren Zahl von enzymkatalysierten Reaktionen² hat gezeigt, daß bei vielen Spaltungsreaktionen (Hydrolysen, Phosphorolysen, Gruppentransferreaktionen usw.) planare mesomere Atomgruppen des Substrates im Spiele sind. Bei solchen Substraten würden Atomgruppen durch die Bewegungen des Enzymmoleküls aus der Mesomerieebene herausgedreht. Wie man an zahlreichen Beispielen aus der Stereochemie⁹ nachweisen kann, sind solche deformierte gestörte mesomere Systeme äußerst reaktionsfähig. Das Enzym übt eine Art sterische Kompression und Torsion auf die dem Reaktionsort benachbarten Molekülteile des van-der-Waals-gebundenen Substrates aus.

Diese zunächst hypothetische Theorie eines neuromuskulären Mechanismus der Enzymwirkung könnte auch als Weiterentwicklung der Theorien des «induced-fit»-Mechanismus von KOSHLAND^{1,2} und des «Rackmechanismus» von EYRING und LUMRY⁴ aufgefaßt werden, wenn man die kovalente Mitwirkung des aktiven Zentrums in den genannten Mechanismen durch die elektrisch-mechanische Wechselwirkung zwischen Substrat und Enzym ersetzt. Auch mit den Ergebnissen der relaxationspektrometrischen Messungen¹⁰ stünde der vorgelegte Mechanismus nicht im Widerspruch.

* Über das Wesen der Information vgl. später folgende Diskussionen.

⁹ E. L. ELIEL, *Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim 1966.

¹⁰ G. G. HAMMES, *Accounts Chem. Res.* 1 (1968) 321.

Autoreferat

¹ D. E. KOSHLAND jr., The Active Site and Enzyme Action, *Adv. Enzymol.* Ed. F. F. NORD, 22 (1960) 45, besonders 85, 89 ff. Interscience Publishers, Inc.

² H. R. MAHLER und E. H. CORDES, *Biological Chemistry*, A. Harper Intern. Ed., New York 1967.

³ W. P. JENCKS, Mechanism of Enzyme Action, *Ann. Rev. Biochem.* 32 (1963) 639–76.

⁴ R. LUMRY, Some Aspects of the Thermodynamics and Mechanism of Enzymic Catalysis, in P. D. BOYER, H. LARDY und K. MYRBEÄCK, Editors, *The Enzymes*, Vol. 1, Academic Press, New York 1959, S. 157–231.

⁵ S. G. WALEY, Mechanism of Enzyme Action, in *Quart. Rev.* 21 (1967) 379–404.

⁶ H. SCHALTEGGER, *Chimia* 20 (1966) 197, 237 und 389.

⁷ Vgl. z. B. die folgenden Handbucharikel und Übersichtsarbeiten: NOBURO KAMIYA, Motilität des Plasmas, in *Die Zelle*, Herausgeber: H. METZNER, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1966, S. 329–53. – H. KLUG, *Bau und Funktion tierischer Zellen*, 3. Auflage, Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart 1965. – A. KAESTNER, *Lehrbuch der speziellen Zoologie*, Band 1: *Wirbellose*, 1. Teil, Verlag Gustav Fischer, Stuttgart 1965. – W. VON BUDDENBROCK, *Vergleichende Physiologie*, Band II: *Nervenphysiologie*, Verlag Birkhäuser, Basel 1953. – P. SATIA, *Structure and Function in Cilia & Flagella, Protoplasmatologia*, Verlag Springer, Wien/New York, Band III, S. 1–48 (1965). – A. L. LEHNINGER, *Supramolecular Organization of Enzyme and Membrane Systems*, *Naturwiss.* 53 (1966) 57–63. – K. G. GRELL, *Protozoologie*, Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1968.

⁸ Siehe Abb. 15 und Tabelle 7 in ⁶.

P. WIELAND und G. ANNER (Ciba AG, Basel), *Ein neues Verfahren zur Herstellung von Steroid-Tropon-Verbindungen*

Umsetzung von 3-Oxo-19-mesyloxy- und 3-Oxo-19-chlor- $\Delta^{1,4}$ -steroiddienen mit Lithium und Biphenyl in Tetrahydrofuranlösung führt zu 4-Oxo- $\Delta^{1,5(10)}$ -A-homo-19-norsteroiden. Diese lassen sich weiter zu den 4-Oxo- $\Delta^{1(10),2,4a}$ -A-homo-19-norsteroiden dehydrieren. Reaktion der erhaltenen Tropone mit Hydrazin liefert die entsprechenden 3-Amino-tropon-Derivate, die bei der alkalischen Verseifung in Tropolone übergehen. Durch Behandlung von 3-Oximino-17-äthylendioxy-19-mesyloxy- $\Delta^{1,4}$ -androstadien mit Natronlauge erhält man das 4-Oximino-17-äthylendioxy-A-homo- $\Delta^{1(10),2,4a}$ -19-norandrostatrien. Eine analoge Reaktion gelingt mit dem entsprechenden Semicarbazon. Unter gleichen Bedingungen liefert aber das 3-Hydrazino-17-äthylendioxy-19-mesyloxy- $\Delta^{1,4}$ -androstadien das 17-Äthylendioxy-A-homo- $\Delta^{2,4,5(10)}$ -19-norandrostatrien. Ein Teil der wiedergegebenen Resultate ist in den *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 1932 und 52 (1969) 121 publiziert.

Autoreferat

J. KALVODA und G. ANNER (Ciba AG, Basel), *Oxydative Cyanhydrin-Cyanketon-Umlagerung, ein Zugangsweg zu neuen 18-Homosteroiden*

Die oxydative Cyanhydrin-Cyanketon-Umlagerung¹, eine Variante der Hypojodit-Reaktion², bei der 20-Hydroxy-20-cyan-Steroide unter 1,4-Verschiebung der Nitrilgruppe in 18-Cyan-20-oxo-Verbindungen übergeführt werden, eröffnete den Zugangsweg zu neuen 18-Homosteroiden. So konnten u. a. Lactone von 11 β -, 20- und 17 β -Hydroxy-18 α -Säuren wie auch β -Imino-ketone vom Typus des 3,20-Dioxo-18 α -imino-18 α ,21-cyclo- Δ^{14} -18-homopregnen durch einfache Operationen hergestellt werden. Eine interessante Klasse von neuen Verbindungen stellen die nun leicht zugänglichen 18-Methylen-Steroide dar. Ausgehend von 3 β -Acetoxy-18-cyan-20-oxo- Δ^5 -pregnen, wurden schließlich das 18-Homo-conessin (ein Analogon des amöbizid wirksamen Steroidalkaloids Conessin mit 6gliedrigem Ring E und einige seiner Derivate synthetisiert³.

¹ J. KALVODA, CH. MEYSTRE und G. ANNER, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 424; J. KALVODA, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 267; vgl. auch CH. MEYSTRE, K. HEUSLER, J. KALVODA, P. WIELAND, G. ANNER und A. WETTSTEIN, *Experientia* 17 (1961) 475.

² Vgl. K. HEUSLER und J. KALVODA, *Angew. Chem.* 76 (1964) 518; *ibid.*, *Int. Ed.* 3 (1964) 525.

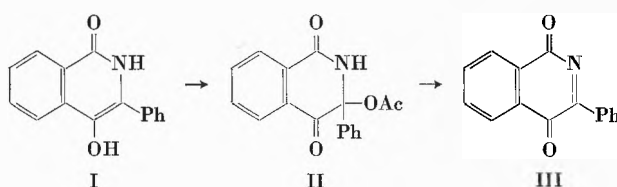
³ Bezüglich experimenteller Angaben vgl. *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) in Vorbereitung.

Autoreferat

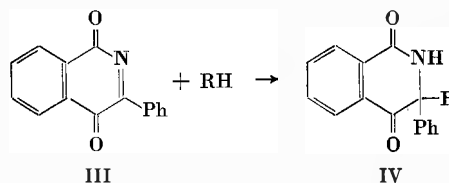
I. FELNER und K. SCHENKER (Ciba AG, Basel), *3-Phenyl-2-azanaphthochinon*

Die Titelverbindung III, als mögliche Zwischenstufe der Umlagerung von 3-Phenyl-5-oxo-4,5-dihydro-1,4-benzoxazepin¹,

Schema 1



Die untersuchten Reaktionen von III, die nach dem Schema 2 verlaufen, erfolgen alle sehr schnell. Als Reaktionspartner RH können u. a. Wasser, Alkohole, Amine, Enamine und CH-acide Verbindungen eingesetzt werden.



Versuche, das unsubstituierte 2-Azanaphthochinon zu synthetisieren, blieben ohne Erfolg.

Diese Arbeit ist für die Veröffentlichung in den *Helv. Chim. Acta* vorgesehen.

Autoreferat

W. RIESEN, H. GAMSJÄGER und P. SCHINDLER (Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern), *Komplexbildung im System Mg^{2+} - H_2O - CO_2*

Im Rahmen einer Untersuchung der heterogenen Gleichgewichte im quaternären System Mg^{2+} - Ca^{2+} - H_2O - CO_2 ergaben sich Hinweise dafür, daß beim Auflösen von $MgCO_3$ (Magnesit) und $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ (Nesquehonit) neben Metallaquoionen auch Carbonato- und Hydrogencarbonato-Komplexe gebildet werden. Zur systematischen Untersuchung wurden Lösungen S_1 ($[ClO_4^-] = 3,000$ m; $[Na^+] = (3,000 - 2B)$ m; $[Mg^{2+}] = B$ m) bei vorgegebenem CO_2 -Partialdruck mit Hydroxidionen versetzt, wobei die Alkalifizierung teils coulometrisch, teils durch Titration mit Lösungen S_2 ($[ClO_4^-] = 3,000$ m; $[Na^+] = (3,000 + A)$ m; $[OH^-] = A$ m) realisiert wurde. Nach jeder OH^- -Zugabe wurde die Gleichgewichtskonzentration h der Wasserstoffionen durch EMK-Messung ermittelt. Die Untersuchungen beschränkten sich vorläufig auf 25°C.

Die experimentellen Parameter (B , A , P_{CO_2} , h) ergeben mit den vorgängig ermittelten Säurekonstanten der Kohlensäure ($\log K_{p1} = -7,80$; $\log K_{a2} = -9,57$) und dem Ionenprodukt des Wassers ($\log K_w = -14,22$) die Bildungsgröße Z :

$$Z = (A - K_{p1} P_{CO_2} h^{-1} - 2 K_{p1} K_{a2} P_{CO_2} h^{-2} - K_w h^{-1}) B^{-1}$$

$$= \frac{\sum_m^n \sum_n [Mg_m(HCO_3)_n^{(2m-n)+}] + \sum_p^q \sum_q [Mg_p(CO_3)_q^{2(p-q)+}]}{[Mg^{2+}] + \sum_m^n \sum_m [Mg_m(HCO_3)_n^{(2m-n)+}] + \sum_p^q \sum_p [Mg_p(CO_3)_q^{2(p-q)+}]}$$

wird aus I² durch milde Oxydation mit Quecksilber-II-acetat und anschließende Abspaltung von Essigsäure dargestellt (Schema 1).

¹ K. SCHENKER, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 413.

² A. ULRICH, *Chem. Ber.* 37 (1904) 1685.

(Bei den gewählten Versuchsbedingungen konnte die Bildung von Hydroxokomplexen¹ vernachlässigt werden.) In einer ersten Versuchsreihe zeigte sich, daß die Bildungsfunktion $Z = f(\log [HCO_3^-])$ unabhängig ist von der totalen Magne-

¹ D. LEWIS, *Acta Chem. Scand.* 17 (1963) 1891.

siumkonzentration B . Daraus folgt, daß keine mehrkernigen Komplexe auftreten. Die experimentellen Daten sind konsistent mit der Annahme, daß Mg(II) die Komplexe MgHCO_3^+ , $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ und MgCO_3 bildet. Die zahlenmäßigen Werte der Gleichgewichtskonstanten

$$\log K_1 = \log \frac{[\text{MgHCO}_3^+]}{[\text{Mg}^{2+}][\text{HCO}_3^-]} = 0,146 \pm 0,026$$

$$\log K_2 = \log \frac{[\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2]}{[\text{MgHCO}_3^+][\text{HCO}_3^-]} = 0,47 \pm 0,13$$

$$\log K_3 = \log \frac{[\text{MgCO}_3]}{[\text{Mg}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]} = 1,79 \pm 0,04$$

geben Anlaß zu einigen Erwägungen. Zunächst fällt auf, daß K_2 deutlich größer ist als K_1 . Ein ähnlicher Befund wurde bisher nur bei den Ag(I) -Amin-Komplexen und den Hg(II) -Hydroxokomplexen angetroffen, also bei metallischen Zentren mit weichem Charakter und Vorliebe für Koordinationszahl 2. Ferner ist von Interesse, daß Cu(II) einen um fünf Größenordnungen stabileren Carbonato-Komplex bildet² als Mg(II) . Daraus läßt sich, mit allen Vorbehalten, die eine solche Argumentation erfordert, schließen, daß in einem Fall ein Chelatkomplex, im andern Fall ein Ionenpaar vorliegt.

Dem Schweizerischen Nationalfonds wird für finanzielle Unterstützung gedankt (Projekt Nr. 4951.2). Eine ausführliche Mitteilung erscheint in den *Helv. Chim. Acta*.

² P. SCHINDLER, M. REINERT und H. GAMSJÄGER, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 1845.

Autoreferat

H. GAMSJÄGER, K. AEBERHARD und P. SCHINDLER¹ (Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern), *Die Hydrolyse des Ga^{3+} -Ions; potentiometrische Untersuchungen in 3-m NaClO_4 bei 60°C*

Es ist seit langem bekannt, daß sich in Gallium(III)-Salzlösungen, denen bis zu 2,5 OH^- -Ionen pro Ga^{3+} -Ion zugefügt wurden, bei Raumtemperatur erst nach Monaten ein sichtbarer Niederschlag abscheidet. Demnach scheint festzustehen, daß die Hydrolyse in zwei Stufen erfolgt. Zunächst entstehen lösliche Hydroxokomplexe, und schließlich fällt festes Gallium-oxidhydroxid aus.

In einigen Vorversuchen wurde festgestellt, daß sich die pH-Werte partiell alkalifizierter Gallium(III)-perchlorat-Lösungen bei 25°C während mehrerer Wochen langsam ändern, ohne daß in diesem Zeitraum ein stationärer Zustand erreicht wird. Es war deshalb naheliegend, die Hydrolyse des Ga^{3+} -Ions bei höherer Temperatur zu studieren.

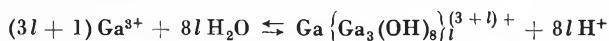
Eine Anzahl potentiometrischer Titrations wurde bei 60°C und konstanter Ionenstärke $I = 3\text{-m}$ (Na) ClO_4 ausgeführt. Lösungen bekannter, totaler Galliumkonzentration B wurden coulometrisch alkalifiziert. Die Konzentration der freien Wasserstoffionen h wurde mittels eines Digitalvoltmeters gemessen. In der Regel wurden 30 bis 60 Minuten nach jeder Basezugabe stabile Potentiale beobachtet. Die erhaltenen Titrationskurven waren zwar reproduzierbar, aber nicht reversibel. Aus den experimentell zugänglichen Werten für die totale Wasserstoffionenkonzentration H sowie h und B wurde Z , die mittlere Anzahl von OH^- -Gruppen gebunden an Gallium, berechnet. Die Funktion $Z = Z(\lg h, \lg B)$ wurde nach den von SILLÉN und Mitarbeitern² entwickelten mathematischen Methoden ausgewertet. Die Daten können im Bereich

$$5 \cdot 10^{-4} \text{ m} \leq B \leq 5 \cdot 10^{-3} \text{ m} \quad \text{und} \quad 0 \leq Z \leq 1,3$$

¹ Eine ausführliche Mitteilung wird in den *Helv. Chim. Acta* erscheinen.

² F. J. C. ROSSOTTI und H. ROSSOTTI, *The Determination of Stability Constants*, McGraw-Hill, 1961.

durch einen «core and links»-Mechanismus nach «Hypothese IIIa» entsprechend folgender Reaktion beschrieben werden:



$$\lg K_l = \lg k_0 k^l = -1,7 - 11,55 l$$

Dabei kann l die Werte 1, 2, 3 usw. annehmen. Es wurde keine obere Grenze für l gefunden.

Lichtstreuungsmessungen³ an ähnlich zusammengesetzten Ga(III) -perchlorat-Lösungen ergaben Aggregationsgrade, die gut mit der von uns berechneten mittleren Anzahl $(3l + 1)$ von Galliumatomen pro Komplex übereinstimmen. Versetzt man Ga(III) -perchlorat-Lösungen bei 60°C und $Z \sim 1$ mit Na_2SO_4 , so fällt basisches Ga(III) -sulfat $(\text{H}_3\text{O}^+)_3\text{Ga}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ aus. Diese Verbindung⁴ enthält Ga_3 -Gruppen als Bauelemente, wodurch unser Befund ebenfalls bestätigt zu werden scheint.

Dem Schweizerischen Nationalfonds sei für die finanzielle Unterstützung bestens gedankt (Projekt Nr. 4951.2)

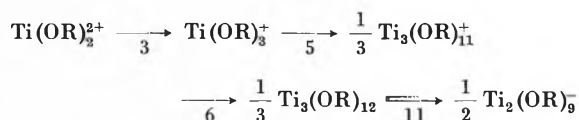
³ H. R. CRAIG und S. Y. TYREE, private Mitteilung.

⁴ G. JOHANSSON, *Ark. Kemi* 20 (1963) 343.

Autoreferat

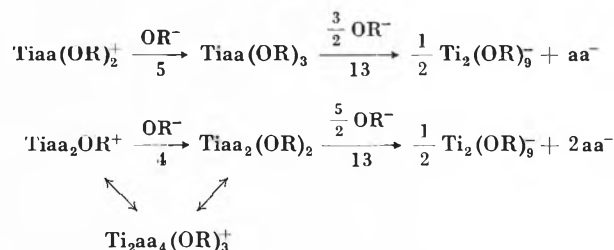
R. GUT (Labor für anorganische Chemie der ETH, Zürich), *Methylat-, Acetylacetonat- und Brenzcatechinat-Komplexe des Ti(IV) in methanolischer Lösung*

Die Komplexbildungen des vierwertigen Titans mit den Liganden Methylat, Acetylacetonat und Brenzcatechinat wurden in absolut methanolischen Lösungen mit Hilfe der pH-Methode aufgeklärt. Titantetrachlorid ($c \sim 10^{-2}$) solvolysiert beim Einbringen in das Lösungsmittel 1-M $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$ -Methanol unter Abgabe zweier Äquivalente freier Säure zu $\text{Ti}(\text{OR})_2^{2+}$ ($\text{R} = \text{CH}_3$). Alkalisieret man eine solche Lösung mit Lithiummethylat, so durchläuft das Titan mit steigendem pH die Methoxokomplexserie:



Die einzelnen Übergänge finden bei den unter den Reaktionspfeilen angegebenen pH-Werten statt.

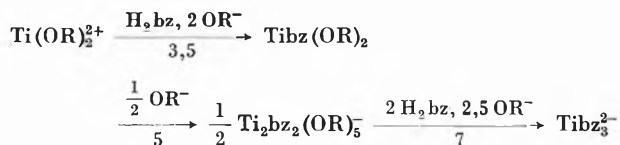
Bei gleichzeitiger Anwesenheit von 1 bzw. 2 Molen Acetylaceton pro Mol Titan (IV) treten in saurer Lösung ($\text{pH} \sim 4$ bis 5) die Komplexe $\text{Tiaa}(\text{OR})_2^+$ bzw. Tiaa_2OR^+ auf, welche im Verlauf der weiteren Alkalisierung erst je ein Methylat addieren und schließlich in $\text{Ti}_2(\text{OR})_9^-$ und freies Acetylacetonat zerfallen.



Beim Übergang von Tiaa_2OR^+ in $\text{Tiaa}_2(\text{OR})_2$ entsteht aus diesen beiden Komplexen intermediär das instabile Teilchen $\text{Ti}_2\text{aa}_4(\text{OR})_3^+$.

Bei Anwesenheit von Brenzcatechin tritt in saurem Milieu erst das Teilchen $\text{Ti}(\text{OR})_2^{2+}$ der Methoxokomplexserie auf, wel-

ches dann beim Alkalisieren unter Verbrauch von 2 Methylat ein erstes Brenzcatechin anlagert. Das entstehende $\text{Tibz}(\text{OR})_2$ bildet bei weiterer Methylatzugabe $\text{Ti}_2\text{bz}_2(\text{OR})_5$ unter Aufnahme von $1/2 \text{ OR}^-$ pro Titan. In einem letzten Schritt wird der Titan-tris-brenzcatechinatkomplex gebildet. Komplexe, die zwei Brenzcatechin pro Titan enthalten, sind nicht beobachtet worden.



Autoreferat

A. JACOT-GUILLARMOUD, R. TABACCHI et J. CAUSSE (Institut de chimie, Université de Neuchâtel), *Synthèse et réactivité de composés du type TiR_4* ¹

Selon HERMAN et NELSON², l'addition du réactif de Grignard aux alcoolates de titane IV provoque la réduction instantanée en titane III et en titane II. Nous avons observé que cette même opération effectuée en sens inverse en solution dans de l'éther et à basse température (-16°) conduit à la formation de composés du type TiR_4 (R = méthyle, phényle, benzyle, cyclohexyle, butyle, vinyle; ces deux derniers nécessitant une température plus basse: -70°). Le tétraphényltitane ainsi que le tétrabenzyltitane³ sont stables en solution étherée, même à ébullition du solvant, en l'absence d'oxygène.

L'hypothèse de DE VRIES⁴ concernant le processus de décomposition des organotitaniques par migration des atomes d'hydrogène portés par le carbone β a été confirmée principalement dans les cas où R = tert. butyle, isopropyle, propyle et éthyle; en effet, même en opérant à basse température (-80°), la réaction évolue presque exclusivement vers la réduction de Ti IV .

Les tétraorganotitaniques en solution étherée (R = phényle, benzyle) se comportent avec les composés carbonyles (aldéhydes, cétones, esters, chlorures d'acide, chloroformates) de la même façon que les organomagnésiens correspondants; leur réactivité est toutefois moindre. Le benzonitrile ne donne lieu à aucune réaction.

¹ A. JACOT-GUILLARMOUD et coll., *Helv. Chim. Acta*, à paraître.

² D. F. HERMAN et W. K. NELSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 3877 et 3882.

³ K. S. BOUSTANY, K. BERNAUER et A. JACOT-GUILLARMOUD, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 1305.

⁴ H. DE VRIES, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 80 (1961) 866.

Autorefééré

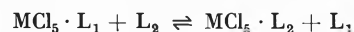
F. L'ÉPLATTENIER (Université Neuchâtel), *Nouveaux dérivés alkylés de carbonyles d'osmium* (als Kurze Mitteilung auf Seite 144 veröffentlicht).

A. MERBACH, J.-C. BÜNZLI et F. GNÄGI (Institut de Chimie minérale et analytique de l'Université de Lausanne), *Etude de composés d'addition des chlorures de niobium et de tantale par RMN*

La RMN permet de différencier les molécules coordonnées à un métal des mêmes molécules libres en solution. Ce phénomène a été appliqué à l'étude en solution de différents composés d'addition des chlorures de niobium (V) et de tantale (V).

1° En solution diluée dans des solvants inertes, ces composés d'addition possèdent la stoechiométrie 1:1 et répondent à la formule $\text{MCl}_5 \cdot \text{L}$ (avec L = MeCN, Me_3CCN , Me_2O , Et_2O , Me_2S , Et_2S).

2° En présence d'un excès de deux ligands L_1 et L_2 , il s'établit l'équilibre compétitif:

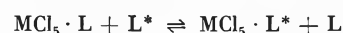


L'intégration des pics de résonance des quatre espèces permet de déterminer la stabilité thermodynamique relative des deux composés d'addition en présence. A -40°C , pour des solutions de TaCl_5 0.03-M dans le chloroforme, la séquence des stabilités est la suivante:



L'effet stérique peut expliquer la plus grande stabilité des composés des éthers méthyliques par rapport à ceux des éthers éthyliques. Le pouvoir donneur supérieur des thioéthers est certainement dû à la grande polarisabilité de l'atome de soufre comparée à celle de l'atome d'oxygène.

3° L'examen de l'élargissement du signal de résonance du ligand complexé permet de déterminer la cinétique de la réaction d'échange:



En solution diluée dans le chlorure de méthylène, la réaction est du type dissociatif pour les composés d'addition du chlorure de niobium (V) avec l'acétonitrile et le pivalonitrile¹. Avec le chlorure de tantale (V), la séquence de réactivité suivante a été obtenue:



L'étude des propriétés dynamiques des composés de coordination du niobium et du tantale est un nouvel aspect de leur chimie.

¹ A. MERBACH, J.-C. BÜNZLI et F. GNÄGI, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, sous presse.

Autorefééré

TH. LANDIS und G. SCHWARZENBACH (Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH, Zürich), *Das Potential in der Umgebung einer Ionenladung in wässrigen Elektrolytlösungen* (als Kurze Mitteilung auf Seite 146 veröffentlicht).

B. MAGYAR (Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH, Zürich), *Bestimmung von Ionengewichten mit kleinen Substanzmengen* (Salzebullioskopie)

Bekanntlich kann das Resultat der chemischen Analyse von einem Komplex, bestehend aus den Elementen M, B, C, ... und G mit den Molverhältnissen 1, b, c, ... und g in der Substanzformel zusammengefaßt werden. Die Nuklearität n des Komplexions muß aber auch bekannt sein, damit sein Ionengewicht angegeben werden kann:

$$[(\text{MB}_b\text{C}_c \dots)_n] \text{G}_{ng} \text{ und } IG = n(\text{AG}_M + b\text{AG}_B + c\text{AG}_C + \dots)$$

Die Salzebullioskopie¹ ermöglicht nun die Bestimmung der Nuklearität und damit des Ionengewichtes mit kleinen Substanzmengen. Sie stellt ein Grenzgesetz für verdünnte Lösungen eines Salzes, des sogenannten Fremdsalzes, in der gesättigten Lösung eines zweiten Salzes, des sogenannten Inertsalzes, dar. Ein salzebullioskopisches System besteht also aus drei Komponenten:

1. Wasser,
2. Fremdstoff, z. B. Komplexsalz mit $\text{G} = \text{ClO}_4^-$,
3. Inertsalz, z. B. $[(\text{CH}_3)_3\text{C}_2\text{H}_5\text{N}] \text{ClO}_4$.

¹ B. MAGYAR, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 1259.

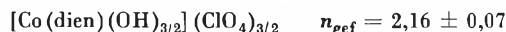
Bringt man zwei gesättigte Inertsalzlösungen mit festem Inertsalz als Bodenkörper, von denen die eine noch etwas Fremdstoff enthält, in die gemeinsame Atmosphäre der reinen gesättigten Inertsalzlösung, so stellt sich zwischen beiden Lösungen ein Temperaturunterschied ein. Für ΔT gibt das salzebullioskopische Grenzwertgesetz² den folgenden Wert an:

$$\frac{\Delta T}{E m_2} = \nu(m_2) = \nu + m_2 \frac{g^2}{2 m_3^0} = \nu + N^* m_2.$$

In dieser Gleichung bedeuten: ΔT den Temperaturunterschied unter adiabatischen Verhältnissen, E die salzebullioskopische Konstante, m_2 die Molalität des Zentralatoms M , $\nu(m_2)$ die scheinbare Zahl der freibeweglichen Partikeln pro M , ν die Anzahl der Fremdteilchen pro M und m_3^0 die Molalität des Inertsalzes in der reinen gesättigten Inertsalzlösung.

In diesem System sind alle Partikeln außer H_2O , ClO_4^- und $[Me_3EtN]^+$ als Fremdteilchen anzusehen. Die Gleichung gilt für ideales Verhalten des Fremdsalzes, d.h. wenn seine Aktivität mit seiner Konzentration identisch ist. Man hat experimentell gefunden², daß die scheinbare Teilchenzahl $\nu(m_2)$ von der Konzentration m_2 auch dann linear abhängt, wenn kein ideales Verhalten vorliegt. In diesem Fall stimmt die experimentell bestimmte Neigung N mit N^* nicht überein, der durch lineare Extrapolation erhaltene Grenzwert $\nu(m_2 = 0) = \nu_0$ ergibt aber die Zahl der Fremdteilchen ν trotzdem richtig. Die erhaltenen ν_0 -Werte lassen sich daher folgendermaßen interpretieren: $\nu_0 > 1$ bedeutet, daß das Komplexion beim Lösen dissoziiert. Beträgt ν_0 1, so ist der Komplex mononuklear. Die Nuklearität n beträgt endlich $n = 1/\nu_0$, wenn $\nu_0 < 1$.

Die Messungen in diesem Perchloratsystem sollen später ausführlich beschrieben werden. Hier soll nur noch das Resultat der Messungen an zwei Komplexsalzen* kurz erwähnt werden.



Der Co-Komplex ist also sicher binuklear. Der Cd-Komplex, welcher in der festen Phase aus dekanuklearen Einheiten besteht³, enthält auch in der Lösung höchst wahrscheinlich dekanukleare Komplexionen.

* Der Diäthylentriamin-Co-Komplex wurde von J. BÖSCH und der Thioglykolato-Cd-Komplex von K. GAUTSCHI hergestellt. Der Autor möchte an dieser Stelle für die erhaltenen Proben danken.

² B. MAGYAR, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 194.

³ P. STRICKLER, Vortrag an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft 1969 in Neuenburg.

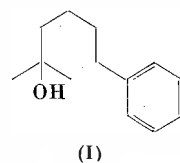
Autoreferat

Q. BRANCA und D. ARIGONI (Laboratorium für organische Chemie der ETH, Zürich), *Säurekatalysierte 1,5-Hydridverschiebungen in Systemen mit flexibler Konformation*

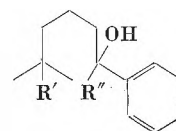
Frühere Beobachtungen von R. SCARTAZZINI anlässlich der chemischen Bearbeitung eines Naturstoffes¹ wiesen auf die Möglichkeit hin, daß säurekatalysierte 1,5-Hydridverschiebungen auch in Substraten mit nicht starrer Konformation leicht erfolgen können. Da für die postulierte Reaktion keine Analogiefälle vorlagen, wurde deren Allgemeinheit an einfachen Modellsystemen untersucht.

Ein erster Versuch, den tertiären Alkohol (I) durch Behandlung mit Säure über eine 1,5-Hydridverschiebung in ein Styrolderivat zu verwandeln, schlug insofern fehl, als der Umsatz unter einer breiten Reihe von Bedingungen lediglich zu den bicyklischen Kohlenwasserstoffen 1,1-Dimethylbenzuberan (IIIa) und 1-Isopropyltetralin (IVa) führte. Die besten Ausbeuten wurden mit Polyphosphorsäure bei 120 bis 150° erreicht.

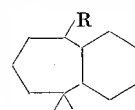
¹ R. SCARTAZZINI, Diss. ETH, Nr. 3899 (1966).



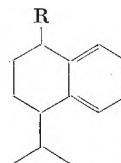
(I)



(IIa) $R' = R'' = H$
(IIb) $R' = D, R'' = H$
(IIc) $R' = H, R'' = D$



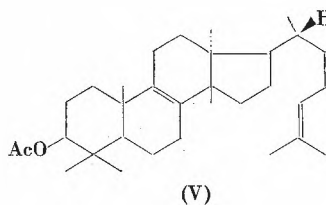
(IIIa) $R = H$
(IIIb) $R = D$



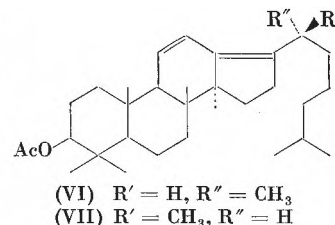
(IVa) $R = H$
(IVb) $R = D$

Das Verhältnis der zwei Produkte ist zeitabhängig, und es konnte gezeigt werden, daß unter den angewandten Reaktionsbedingungen (IIIa) zu (IVa) isomerisiert.

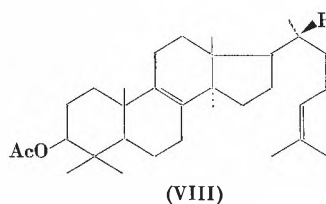
Erfolgreich erwies sich hingegen die analoge Behandlung von 5-Methyl-1-phenyl-hexanol-1 (IIa), welche wiederum und in vorzüglicher Ausbeute das gleiche Gemisch der Kohlenwasserstoffe (IIIa) und (IVa) lieferte. Die Gültigkeit der postulierten 1,5-Hydridwanderung wurde mit Hilfe der zwei isotop markierten Substrate (IIb) und (IIc) bewiesen, welche bei der Umsetzung ein und dasselbe Gemisch der deuterierten Kohlenwasserstoffe (IIIb) und (IVb) ergaben. Durch geeignete Kreuzexperimente ließ sich zeigen, daß die Hydridwanderung streng intramolekular verläuft.



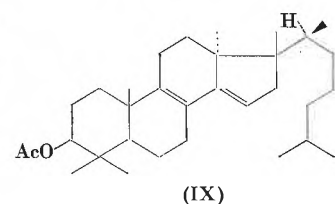
(V)



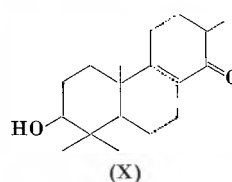
(VI) $R' = H, R'' = CH_3$
(VII) $R' = CH_3, R'' = H$



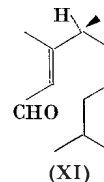
(VIII)



(IX)



(X)



(XI)

Die Übertragung der Reaktion auf Euphadienolacetat (V) lieferte ein Gemisch der bekannten^{2,3}, am C-20 epimeren, konjugierten Diene (VI) und (VII), welche unter den Reaktionsbedingungen im Gleichgewicht stehen. Die analoge Behandlung

² K. CHRISTEN, M. DÜNNENBERGER, C. B. ROTH, H. HEUSSER und O. JEGGER, *Helv. Chim. Acta* 35 (1952) 1756.

³ D. ARIGONI, O. JEGGER und L. RUZICKA, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 222.

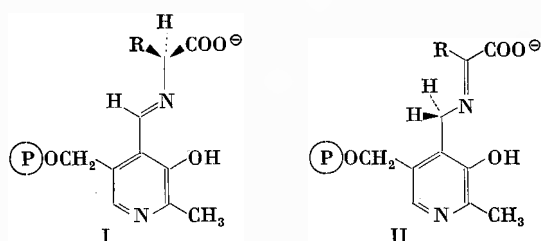
von Lanostadienolacetat (VIII) führte in einer Ausbeute von etwa 80% zu einem einheitlichen Isomeren des Ausgangsmaterials mit konjugierter Lage der zwei Doppelbindungen ($\lambda_{\max} = 259 \text{ m}\mu$). Die arbeitshypothetische Struktur (IX) dieser Verbindung wurde in jeder Einzelheit durch Abbau zu den zwei Produkten (X) und (XI) gesichert, welche mit dem sogenannten Köster-Logemann-Keton⁴ bzw. mit (S)-(-)-Citronellal verknüpft werden konnten.

⁴ H. KÖSTER und W. LOGEMANN, *Ber. dtsch. Chem. Ges.* 73 (1940) 298.

Autoreferat

P. BESMER und D. ARIGONI (Laboratorium für Organische Chemie der ETH, Zürich), *Zur Stereochemie durch Aspartat-Aminotransferase katalysierter Reaktionen*

Aspartat-Aminotransferase (AAT) katalysiert unter Beteiligung von Pyridoxal-phosphat die Einstellung des Gleichgewichtes: L-Aspartat + α -Ketoglutarat $\rightleftharpoons$ Oxalacetat + L-Glutamat. Im Laufe der Reaktion treten Aldiminzwischenstufen vom Typus I auf. Der wesentliche Bindungswechselschritt der Reaktion ist die Isomerisierung dieser Aldehyde in die entsprechenden Ketimine II¹.



Die Wasserstoffatome der dabei neu auftretenden Methylengruppe sind zueinander enantiotop, und es bestehen Anzeichen, daß das Enzym zwischen ihnen scharf unterscheiden kann². Im Hinblick auf eine Präzisierung der Stereochemie dieses Isomerisierungsschrittes wurde Apo-AAT mit Aspartat und freiem Pyridoxal³ in tritiiertem Wasser inkubiert. Verschiebung des Gleichgewichtes durch Kopplung mit einer zweiten enzymatischen Reaktion, in welcher gebildetes Oxalacetat zu Äpfelsäure reduziert wurde, erlaubte einen quantitativen Umsatz von Pyridoxal zu Pyridoxamin. Die erhaltene chirale tritierte Probe von Pyridoxamin baute man anschließend ozonolytisch zu 2-³H₁-Glycin ab, dessen Konfiguration nach einer früher beschriebenen Methode⁴ als (S) erkannt wurde. Daraus folgt, daß das tritierte Pyridoxamin ebenfalls (S)-Konfiguration besitzt. Diese Tatsache impliziert, daß beim Isomerisierungsschritt I $\rightarrow$ II die Protonierung der C=N-Doppelbindung im Aldimin I spezifisch von der *si*-Seite⁵ erfolgt.

¹ P. FASELLA, *Ann. Rev. Biochem.* 36 (1967) 198 ff.

² H. C. DUNATHAN, L. DAVIES und M. KAPLAN, in *Pyridoxal Catalysis: Enzymes and Model Systems*, S. 325 (E. E. SNELL, A. E. BRAUNSTEIN, E. S. SEVERIN und YU. M. TORCHINSKY, Eds., Interscience Publishers, New York 1968).

³ H. WADA und E. E. SNELL, *Federation Proc.* 20 (1961) 228 C.

⁴ P. BESMER und D. ARIGONI, *Chimia* 22 (1968) 494.

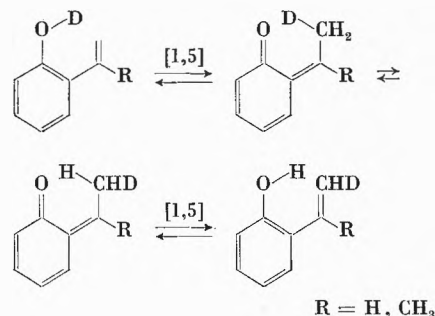
⁵ K. R. HANSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 2731.

Autoreferat

H.-J. HANSEN und H. SCHMID (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Aromatische sigmatropische H-Verschiebungen*

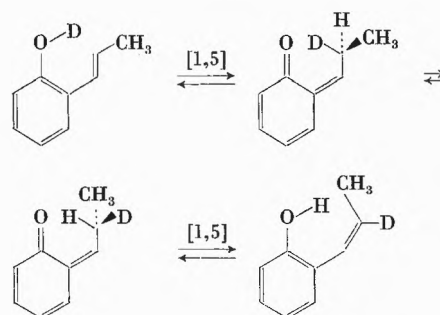
Man kann die spezifischen, intramolekularen H-Verschiebungen, die im Verlauf der sogenannten «anormalen» Claisen-

Umlagerung^{1,2} von *ortho*-allylierten Phenolen auftreten, als aromatische [1,5]-homosigmatropische Umlagerungen bezeichnen. Um abzuklären, ob entsprechend diesen aromatischen [1,5]-homosigmatropischen Umlagerungen auch aromatische [1,5]-sigmatropische Umlagerungen existieren, wurde das thermische Verhalten von *o*-Vinylphenolen untersucht. Am Sauerstoff deuteriertes *o*-Vinyl- und *o*-(α -Methylvinyl)-phenol inkorporieren beim Erhitzen auf 150° Deuterium in die Methylengruppe der Vinylkette.



Die entsprechenden Methyläther der Vinylphenole bauen unter den gleichen Versuchsbedingungen kein Deuterium in die Seitenkette ein.

o-Propenylphenole leiden beim Erhitzen auf 150° eine *trans-cis*-Isomerisierung, die ebenfalls über aromatische [1,5]-sigmatropische H-Verschiebungen erfolgt.



p-Propenylphenole zeigen beim Erhitzen auf 150 bis 180° keine *trans-cis*-Isomerisierung, da hier [1,5]-H-Verschiebungen aus sterischen Gründen nicht möglich sind. Man kann die *trans-cis*-Isomerisierung von *o*-Propenylphenolen mit der *trans-cis*-Isomerisierung von *o*-Crotylphenolen vergleichen, die über den Mechanismus der anomalen Claisen-Umlagerung erfolgt³. Man findet, daß bei 150° die aromatische [1,5]-sigmatropische H-Verschiebung um etwa 4000 mal rascher verläuft als ihre homosigmatropische Variante. Der kinetische Deuterium-Isotopieeffekt der *trans-cis*-Isomerisierung von 2-Propenyl-4,6-dimethylphenol beträgt bei 150° $3,2 \pm 0,3$.

Aromatische [1,7]-sigmatropische Umlagerungen wurden in *o*-(Buta-1,3-Dienyl)-phenolen beobachtet⁴. Eine ausführliche Publikation erscheint demnächst in den *Helv. Chim. Acta*.

¹ E. N. MARVELL, D. R. ANDERSON und J. ONG, *J. Org. Chem.* 26 (1962) 4785.

² A. HABICH, R. BARNER, R. M. ROBERTS und H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 1943; A. HABICH, R. BARNER, W. v. PHILIPSBORN und H. SCHMID, *ibid.* 48 (1965) 1297.

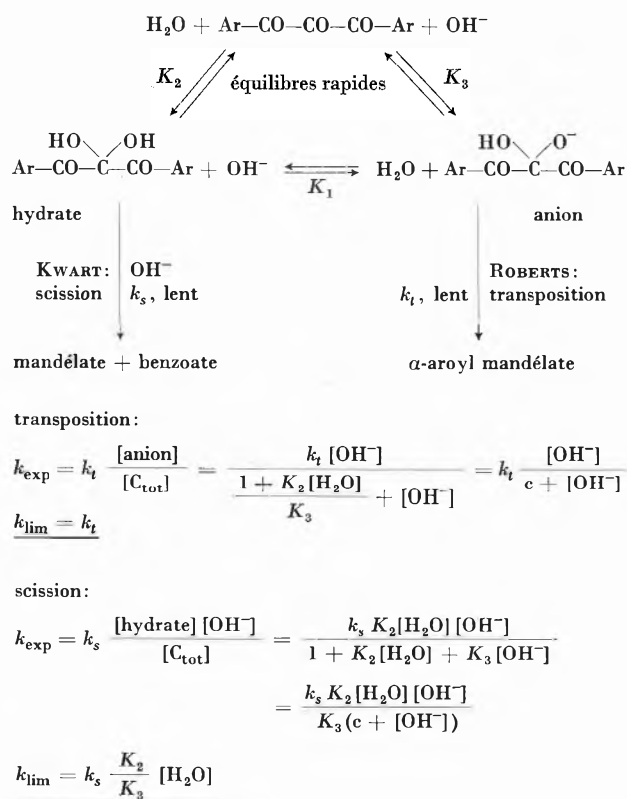
³ GY. FRATER und H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 1957; E. N. MARVELL und B. SCHATZ, *Tetrahedron Letters* 1967, 67.

⁴ R. HUG, H.-J. HANSEN und H. SCHMID, *Aromatische [1,7]-sigmatropische H-Verschiebungen in o-(Buta-1,3-dienyl)-phenolen*, *Chimia* 23 (1969) 108.

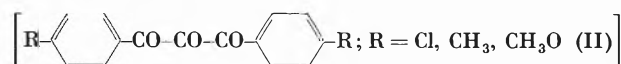
Autoreferat

H. GOLD (Institut de Chimie organique de l'Université de Lausanne), *De la transposition benzilique de quelques composés tricarbonylés-1,2,3*

En milieu alcalin la diphénylpropanetrione (I) se décompose en peu de benzoïne et de CO_2 et en beaucoup d'acide mandélique et d'acide benzoïque. Selon ROBERTS¹ cette décomposition s'explique par une transposition benzilique avec migration anionotrope d'un groupe benzoyle. En ce qui concerne la formation des acides, KWART² préfère une scission directe de l'hydrate de la tricétone par l'alcali, sans transposition. L'alternative des deux mécanismes proposés nous a incité à étudier l'influence sur cette décomposition de substituants sur les noyaux aromatiques.



Nous avons préparé des diarylpropanetriones *p*-substituées symétriques



et suivi la cinétique de leur décomposition en fonction de $[\text{OH}^-]$ par une technique polarographique. Dans tous les cas nous avons trouvé un domaine où la vitesse de décomposition est directement proportionnelle à $[\text{OH}^-]$. Mais à des $[\text{OH}^-]$ de plus en plus élevées, pour II la vitesse devient indépendante de $[\text{OH}^-]$ en s'approchant asymptotiquement d'une valeur limite: $k_{\text{lim}}^{\text{II}} = 0,15 \text{ s}^{-1}$. Pour I la courbe de k_{exp} contre $[\text{OH}^-]$ fléchit également vers $k_{\text{lim}}^{\text{I}} > 0,4 \text{ s}^{-1}$.

En utilisant le schéma cinétique de HIRSJÄRVI³ nous montrons que les deux mécanismes proposés laissent prévoir des

vitesse limites, mais que seul le mécanisme de scission directe prédit l'influence de substituants sur la valeur relative des vitesses limites dans le sens de nos expériences, soit que $k_{\text{lim}}^{\text{I}} > k_{\text{lim}}^{\text{II}}$: En cas de transposition, il découle de notre résultat que $k_t^{\text{I}} > k_t^{\text{II}}$. On s'attend au contraire, puisque k_t exprime l'aptitude migratoire du groupe aroyle. On voit mal que benzoyle, plus électrophile, soit meilleur migrateur anionotrope qu'anisoyle. Pour la scission directe notre résultat signifie que $k_s^{\text{I}} \frac{K_2^{\text{I}}}{K_3^{\text{I}}} > k_s^{\text{II}} \frac{K_2^{\text{II}}}{K_3^{\text{II}}}$, ce qu'on peut facilement admettre, vu que k_s exprime l'électrophilie du groupe carbonyle latéral dans l'hydrate, très susceptible aux influences électroniques de substituants. Les influences sur K_2/K_3 auront tendance à s'annuler.

Pour la formation des acides, notre expérience soutient donc le mécanisme de scission sans transposition pour les diarylpropanetriones symétriques.

Autoréferé

E. STEINER und G. SCHETTY (J. R. Geigy AG, Basel), *Über die Natur von Schwermetallkomplexen aus 2-(2-Hydroxyphenyl)-4-carboxy-2-H-naphth. [1,2-d] triazolen*

Die schon früher als Beizenfarbstoffe beschriebenen 2-(2-Hydroxyphenyl)-4-carboxy-2-H-naphth. [1,2-d] triazole werden auf Grund ihrer Cu-, Ni- und Cr-Komplexbildungsfähigkeit als dreizählige Liganden erkannt. Ebenso wie die *o*-Oxy-*o*'-carboxy-diarylazofarbstoffe bilden sie beim Komplexbilden mit den Schwermetallatomen zwei *ortho*-kondensierte 6/6-Ringe aus. Aus diesem Grunde sollten sie einer früheren Untersuchung zufolge in der Pfeiffer-Schetty-Koordination und damit in mehreren isomeren Formen vorliegen. Es wird auf Grund des Fehlens von Isomeren, auf Grund der Elektronenspektren sowie auf Grund der Mischkomplexbildung mit 1:1-Cr-Komplexen von *o,o'*-Dihydroxyazo- bzw. Azomethinfarbstoffen die vorher mit Hilfe geometrischer Methoden vorausgesagte Drew-Pfitzner-Koordination bewiesen.

Eine ausführliche Veröffentlichung erfolgt in den *Helv. Chim. Acta*.

Autoreferat

G. ANDEREGG und W. E. VAN DER LINDEN¹ (Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH, Zürich), *Die Komplexe der Anionen der Triäthylentetraminhexa-essigsäure mit Calcium (II), Kupfer (II) und Zink (II)*

Die Konstanten der Tabelle wurden aus pH-Messungen bei einer Ionenstärke 0,1 (KNO_3) und 20°C bestimmt.

Tabelle 1. Gleichgewichtskonstanten mit Triäthylentetraminhexaessigsäure: H_6L
pK-Werte von H_6L : 2,28; 2,68; 4,03; 6,10; 9,54 und 10,65

	Ca^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
$\log \frac{[\text{MH}_2\text{L}]}{[\text{H}][\text{MHL}]}$	4,75	4,1	4,3
$\log \frac{[\text{MHL}]}{[\text{H}][\text{ML}]}$	8,56	8,03	8,05
$\log \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}][\text{L}]}$	10,52	21,87	18,1
$\log \frac{[\text{M}_2\text{L}]}{[\text{M}][\text{ML}]}$	4,3	13,64	11,9

Ein ausführlicher Artikel wird in den *Helv. Chim. Acta* publiziert.

¹ Jetzige Adresse: Laboratorium für Analytische Chemie, Universität Amsterdam.

Autoréferat

¹ J. D. ROBERTS, D. R. SMITH et C. C. LEE, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 618.

² H. KWART, R. W. SPAYD, E. N. GIVENS et C. J. COLLINS, *Chem. Comm.* 530 (1967).

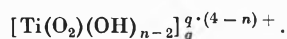
³ P. HIRSJÄRVI, A. HILPI, D. KLENBERG et M. PATALA, *Suomen Kemistilehti B* 34 (1961) 63.

G. GEIER (Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH, Zürich), *Die Substitutionslabilität der Metall(III)-aquoionen* (als Kurze Mitteilung auf Seite 148 publiziert).

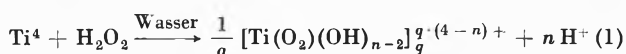
G. SCHWARZENBACH und J. MÜHLEBACH (Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH, Zürich), *Peroxotitankomplexe*

Vor etwa hundert Jahren ist entdeckt worden¹, daß Ti(IV) in saurer Lösung mit H₂O₂ eine intensive gelbe Färbung erzeugt. Obschon diese Reaktion für den Nachweis und später auch für die photometrische Bestimmung des Titans wichtig wurde, weiß man noch immer nicht, was sich dabei tatsächlich abspielt. Kristallisierte, sauber stöchiometrisch zusammengesetzte Präparate sind nie erhalten worden. Optische Untersuchungen der Lösungen zeigten, daß die Reaktionspartner stets im Verhältnis von 1:1 zusammentreten². Stets wurde angenommen, daß sich mononukleare Komplexe bilden würden, wofür aber kein eindeutiger Beweis vorliegt.

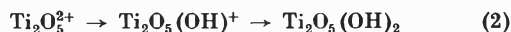
Da das Absorptionsspektrum der Lösungen vom pH abhängt und sich die optischen Veränderungen über viele pH-Einheiten erstrecken, sind sicher mehrere Hydroxo- oder Oxo-komplexe miteinander im Gleichgewicht. Lediglich in stark sauren Lösungen, mit pH ≤ 1, herrscht optische Konstanz³, und es liegt offenbar eine einheitlich komplexe Spezies vor, für die man folgende Formel benutzen kann:



Bisher ist es aber nie gelungen, experimentell zu bestimmen, wie viele Wasserstoffionen bei der Reaktion (1) pro Titan frei werden:



Durch langsames Eintragen von TiCl₄ in etwa 50prozentiges H₂O₂ (Eutektikum) bei tiefer Temperatur (−30°) entsteht direkt ein tiefrotes, homogenes Gemisch, ohne daß überschüssige Säure zugegeben werden muß⁴. Wenn man dieses auf eine totale Titankonzentration von 0,1 verdünnt, entsteht eine Lösung mit [H⁺] = 0,3 (potentiometrisch mit galvanisierten Zellen ohne flüssig-flüssige Phasengrenze ermittelt), so daß n = 3 beträgt. Zwischen pH 1 und 3 geht das Rotorange in Gelb über, und der n-Wert steigt von 3 auf 4. Die Absorptionsspektren der Lösungen konstanter Titankonzentration mit pH-Werten zwischen 3 und 4 zeigen aber keine isobestischen Punkte und können nur mit drei farbigen Teilchen interpretiert werden. Das zeigt, daß der Komplex dinuklear ist (q = 2), so daß sich im pH-Intervall 1–3 folgende Reaktion abspielt:



Durch Raschalkalisieren kann man dem ungeladenen Komplex noch weitere Protonen entreißen [Ti₂O₅(OH)₂ → Ti₂O₅(OH)₆^{4−}; n = 4 → 6] in 4 sich überlappenden Puffergebieten im pH-Bereich 4 bis 9, was ein weiterer Hinweis auf die Dinuklearität ist. Die Lösungen des Peroxotitanates und von NaOH wurden dabei strömend gemischt und die pH-Werte innerhalb von 5 Millisekunden gemessen. Das ist deshalb nötig, weil die Gemische mit n-Werten von über 3,5 nur metastabil sind und beim Altern ziemlich rasche Kondensationsvorgänge eintreten, bis schließlich Peroxotitanoxid TiO₃ · aq ausfällt⁵.

¹ G. SCHOENN, *Z. anal. Chem.* 9 (1870) 41.

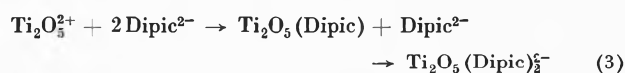
² Y. SCHAEPPY und W. D. TREADWELL, *Helv. Chim. Acta* 31 (1948) 577.

³ M. MORI, M. SHIBATA, E. KYONO und S. ITO, *Bull. Chem. Soc. Japan* 29 (1950) 904. A. K. BABKO und Mitarbeiter, *Zh. Obschch. Khim.* 21 (1951) 1949; *Russ. J. Inorg. Chem.* 11 (1966) 260.

⁴ J. MUEHLEBACH, Diss. ETH, 1968.

⁵ R. SCHWARZ und H. GIESE, *Z. anorg. allg. Chem.* 176 (1928) 209; R. SCHWARZ und W. SEXAUER, *Ber. dtsch. Chem. Ges.* 60 (1927) 500.

Der Komplex Ti₂O₅²⁺ kann nicht nur mit OH[−] (Deprotonierung), sondern auch mit tridentaten Chelatliganden Komplexe bilden, nämlich mit Diglykolsäure, Iminodiessigsäure und Dipycolinsäure (H₂Dipic). Man benötigt dazu ein Mol Chelatbildner pro Ti, und optische Studien ergaben, daß der Prozeß in zwei sich stark überlappenden Stufen abläuft, z. B.:



Der Dipycolinatkomplex konnte kristallisiert werden: M₂[Ti₂O₅(Dipic)₂] · 5 H₂O (M = K⁺ oder Na⁺) und stellt den ersten Peroxotitankomplex dar, der in kristalliner Form erhalten wurde. Die Kristallstrukturaufklärung⁶ zeigt, daß die beiden Metallatome im Anion durch eine μ-Oxobridge miteinander verknüpft sind. Das Peroxoion O₂^{2−} besetzt an jedem Ti nur eine einzige Koordinationsstelle; drei weitere Koordinationsstellen in peripheraler Anordnung werden durch die Ligandatome des Dipycolinates belegt und die sechste ist durch H₂O besetzt. Die ionischen Spezies sind miteinander über Wasserstoffbrücken zu einem endlosen Netz verknüpft, wobei die Peroxogruppen alle auf der einen und die Pyridinringe des Dipic^{2−} auf der anderen Seite des Netzes angeordnet sind.

Das Peroxotitankation Ti₂O₅²⁺ kann auch mit Nitrioltriacetat und EDTA komplexiert werden⁴, doch bricht es dabei in zwei mononukleare Einheiten auf.

⁶ D. SCHWARZENBACH, Seattle-Meeting of the American Crystallographic Association, March 1969.

Autoreferat

P. STRICKLER (Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH, Zürich), *Die Struktur des dekanuklearen Kations im Cadmium-Thioglykol-Komplex Cd₅(HO—CH₂—CH₂—S)₈SO₄ · 2H₂O*

Cd²⁺-Ionen vermögen mit dem Anion des Thioglykols, HO—CH₂—CH₂—S[−] (Kurzbezeichnung L), wohldefinierte, in Wasser zum Teil ziemlich gut lösliche polynukleare Komplexe zu bilden. So lassen sich Salze eines komplexen Kations kristallin erhalten, denen das Metall—Ligand-Verhältnis 5:8 zukommt. Die vollständige Röntgenstrukturanalyse des Cd₅L₈-Sulfats ergab die nachfolgend zusammengefaßten Resultate.

Die auftretenden Kationen sind dekanuklear, [Cd₁₀L₁₆]⁴⁺. Das von den Cd- und S-Atomen gebildete Gerüst ist als Ausschnitt aus der CdS-Struktur (ZnS-Typ) zu beschreiben. Die Positionen der 10 Cd-Atome entsprechen den vier Ecken und sechs Kantenmitten eines Tetraeders. Über allen sechs Tetraederkanten sind je zwei S-Atome angeordnet, die benachbarte Cd-Atome (Ecke und Kantenmitte) überbrücken. Über allen vier Tetraederflächen sitzt je ein S-Atom, das an die drei Cd-Atome in den Kantenmitten gebunden ist. Das Gerüst besitzt im Kristall die Symmetrie C₂; die beiden Cd-Atome in den Kantenmitten, die auf der zweizähligen Drehachse liegen, sind daher gegenüber den andern Kantenmitten ausgezeichnet. Zusammen mit den vier Ecken lassen sich somit drei Typen von Cd-Atomen unterscheiden, deren Koordinationsgeometrie unter Einbeziehung der Thioglykolat-Reste wie folgt beschrieben werden kann: Die auf der zweizähligen Achse liegenden Cd-Atome sind ziemlich regelmäßig tetraedrisch von vier S-Atomen umgeben. Die vier übrigen Kantenmitten haben zusätzlich zu den vier S-Nachbarn ein O-Atom koordiniert, wobei die Anordnung der fünf Ligandatome einer trigonalen Bipyramide entspricht. Die vier auf diese Art umgebenen Zentren beanspruchen als äußere Pyramidenspitze die O-Atome der vier Ligandmolekeln mit S über den Tetraederflächen im obigen Sinne. Die andern zwölf Thioglykolat-Reste entfallen auf die Cd-Atome an den vier Ecken. Jede Ecke wird von drei Ligandmolekeln so umgeben, daß die drei S- und die drei O-Atome ein

entlang der dreizähligen Achse zusammengedrücktes Oktaeder bezeichnen.

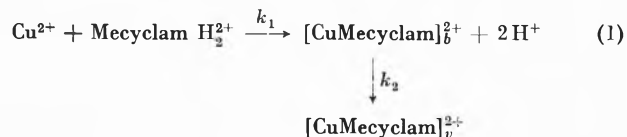
Von B. MAGYAR in unserem Laboratorium durchgeführte ebullioskopische Untersuchungen am Cd_5L_8 -Perchlorat (siehe Vortrag auf Seite 188) ergaben, daß dem in Lösung auftretenden Kation ebenfalls die Nuklearität 10 zukommt. Die Herstellung des Präparats und die chemisch-analytische Bearbeitung wurde in unserem Laboratorium von K. GAUTSCHI vorgenommen.

Veröffentlichungen über diese und eventuell weitere, verwandte Strukturen sind vorgesehen in den *Chem. Com.* und *Helv. Chim. Acta*.
Autoreferat

A. VON ZELEWSKY (Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH, Zürich) und R. E. CONNICK (University of California, Berkeley, USA), *Zur Struktur von Hydrolysepolymeren des vierwertigen Zirkons* (kein Manuskript eingegangen).

TH. KADEN (Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel), *Zweischrittmechanismus bei der Komplexbildungsreaktion von Cu^{2+} und 5,5,7,12,14,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan*

Mischt man Cu^{2+} und 5,5,7,12,14,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan (Mecyclam) bei $\text{pH} = 4,5$ und 50° , so beobachtet man, daß die Lösung zunächst durch die Bildung einer breiten Absorptionsbande bei 650 nm intensiver blau wird. Erst nachdem diese Reaktion abgeschlossen ist, nimmt das Gemisch allmählich die typische rot-violette Farbe des durch vier Stickstoffatome koordinierten Cu-Ions an. Dies ist verbunden mit einer Extinktionsabnahme bei 650 nm und mit der Bildung einer neuen Bande bei 520 nm. Die Komplexbildung verläuft somit nach (1) in zwei Schritte mit den Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 , wobei $[\text{MecyclamCu}]_6^{2+}$ das blaue Zwischenprodukt und $[\text{CuMecyclam}]_v^{2+}$ das Endprodukt der Reaktion darstellen.



Die Geschwindigkeit der ersten Stufe ist proportional der Cu^{2+} - und der Ligandkonzentration und ist abhängig vom pH-Wert der Lösung. Bei $\text{pH} = 4,8$ ist $k_1 = 17,4 \text{ Liter mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Die erste Reaktion verläuft völlig analog, nur etwas langsamer, wie die Komplexbildung von Cu^{2+} und der unsubstituierten zyklischen Verbindung 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan, mit der aber kein Zwischenprodukt beobachtet wurde¹.

Über die Anzahl der am Cu^{2+} gebundenen N-Atome kann aus dem Spektrum des Zwischenproduktes nichts gesagt werden, da die breite Bande bei 650 nm sowohl durch den CuN_2O_2 - wie durch den CuN_3O -Chromophoren gedeutet werden kann. Um doch eine Auskunft über die Struktur von $[\text{CuMecyclam}]_6^{2+}$ zu erhalten, haben wir unter kontrollierten Bedingungen die Komplexbildungsreaktion bis zur vollständigen Ausbildung des Zwischenproduktes ablaufen lassen und durch Abkühlen der Lösung gestoppt. Die Titration dieser Lösung mit 0,1-N NaOH ergibt, daß $[\text{CuMecyclam}]_6^{2+}$ eine schwache Säure mit einem $\text{pK} = 6,8$ ist. Da in der ersten Stufe von (1) beide Protonen des bei $\text{pH} = 4,8$ vorliegenden Diammoniumions MecyclamH_2^{2+} frei werden, muß das Proton mit $\text{pK} = 6,8$ aus einer am Cu^{2+} koordinierten Wassermolekel stammen. Vergleicht man die in der Literatur angegebenen pK -Werte für die

Hydrolyse von Cu-Komplexen mit zweizähligen (z. B. Cu en^{2+} , $\text{pK} = 7,1^{12}$) bzw. mit dreizähligen Chelatbildnern (z. B. Cu dien^{2+} , $\text{pK} = 9,5^{13}$) mit unserem Wert, so muß man daraus schließen, daß das Cu^{2+} in CuMecyclam^{2+} nur an zwei N-Atome des Liganden gebunden ist.

In der zweiten Stufe werden dann die zwei restlichen noch freien Aminogruppen des Liganden in langsamer Reaktion koordiniert.

Das Auftreten eines Zwischenproduktes ist besonders bemerkenswert, da normalerweise bei der Komplexbildung mit mehrzähligen Liganden die Herstellung der ersten Metall-Ligand-Bindung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt darstellt, während die Bildung der weiteren Bindungen sehr rasch vor sich geht⁴. Durch den zyklischen Bau des Mecyclams und durch die sterische Hinderung der sechs am Ring sich befindenden Methylgruppen wird in unserem System die Bildungsgeschwindigkeit der dritten bzw. vierten Bindung so stark herabgesetzt, daß ein Zwischenprodukt mit zweifach koordiniertem Cu^{2+} auftreten kann.

² A. MARTELL, S. CHABEREK, R. COURTNEY, S. WESTERBACK und H. HYYTIÄINEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 3036.

³ J. PRUE und G. SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta* 33 (1950) 985.

⁴ D. MARGERUM, D. RORABACHER und J. CLARKE, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 667.

Autoreferat

K. BERNAUER (Institut de chimie de l'Université de Neuchâtel), *Effets stéréosélectifs dans les réactions de formation de complexes*

On désigne par stéréosélectivité de ligands le fait que les complexes métalliques diastéréomères formés dans la réaction d'un ligand optiquement actif avec un ion métallique n'apparaissent pas dans des proportions statistiques. De plus, si un tel complexe vient à fixer une autre molécule d'un ligand racémique, l'un des isomères de ce ligand réagira de façon préférentielle.

Les réactions de ce type ont été étudiées presque exclusivement sur des complexes chélatés inertes des métaux Cr(III), Co(III) et Pt(IV). Jusqu'ici, on ignorait si de tels effets stéréosélectifs pouvaient se manifester dans les réactions de ligands unidentés. Le comportement des complexes cinétiquement labiles était lui aussi inconnu.

L'étude de ces effets a été réalisée par une méthode chromatographique.

Un ion complexe formé d'un ligand multidenté optiquement actif et d'un ion métallique des éléments de transition fut fixé sur un échangeur d'ions. Le ligand fut choisi de façon à donner pratiquement une seule des deux formes diastéréomères possibles du complexe et de manière aussi à laisser une position de coordination libre sur le métal pour permettre la réaction avec un ligand unidenté. De la résine ainsi traitée, on prépara une colonne à chromatographie dans laquelle on introduisit ensuite une solution d'un ligand unidenté racémique.

On détermina l'enrichissement optique de l'éluat par analyse frontale. Cette méthode permet de déterminer de très petits écarts de l'affinité du complexe optiquement actif fixé dans la résine pour les deux isomères du ligand unidenté.

Comme ligand de support, on a utilisé par exemple l'acide propylènediamine-tétracétique (PDТА) optiquement actif. On sait que ce ligand réagit de manière presque totalement stéréospécifique avec les ions métalliques. D'autre part, une molécule d'amine peut être fixée sur les complexes ainsi formés par substitution de l'un des groupes carboxylates du plan équatorial.

Une analyse frontale fut entreprise pour la phényl-1-éthylamine avec le complexe Ni(PDТА)_2^{2-} comme support chargé sur un échangeur d'anions. Si l'on utilise D(–)-PDТА comme ligand de support, la forme lévogyre de l'amine est mieux retenue dans la résine que son antipode.

¹ TH. KADEN, *Progress in Coordination Chemistry*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1968, S. 114.

L'étude de l'enrichissement optique donne la valeur 1,08 pour le quotient des constantes de stabilité des complexes formés par les deux isomères. Cette différence de stabilité est suffisamment grande pour que soit possible le dédoublement du racémate par chromatographie. Une prise de phényl-1-éthylamine fut ainsi élue sur une colonne de 50 cm et les deux isomères furent recueillis optiquement purs dans un rendement de 50–60%, le reste de la substance étant incomplètement activé. Comme éluant, l'eau seule fut employée, ce qui permet d'obtenir des isomères exempts de tout réactif étranger.

Autoréférent

R. ROULET (Institut de Chimie minérale et analytique de l'Université de Lausanne), *Reactions de substitution sur quelques complexes de Palladium (II)*

Il a été montré¹ que dans le cas des halocomplexes du Pd(II) avec la tétraéthyl-diéthyl-éthylenetriamine Pd(Et₄dien)X⁺ la vitesse de substitution de l'halogénure du complexe par un autre halogénure est indépendante de la concentration en nucléophile entrant.

Dans les complexes plan-carrés usuels du Pt(II), Pd(II) et Au(III), la substitution se fait suivant les deux mécanismes simultanés suivants: d'une part une réaction du premier ordre qui est un déplacement nucléophile par le solvant suivi par un déplacement rapide du solvant coordonné par le groupe entrant (constante de vitesse k_1) et d'autre part une réaction du deuxième ordre entre le complexe et le groupe entrant (constante de vitesse k_2). Les complexes Pd(Et₄dien)X⁺ sont donc des substrats indiqués pour étudier le mécanisme de premier ordre et l'influence du solvant sur les paramètres cinétiques.

La résonance magnétique nucléaire du proton suggère le modèle statique suivant du chlorocomplexe: les positions axiales du métal sont encombrées par deux groupes éthyloxy du ligand. Le déplacement chimique de la résonance correspondant aux deux groupes méthyles stériquement bloqués près du Pd(II) varie suivant le solvant utilisé, alors que celui des deux groupes méthyles, plus éloignés du métal, est pratiquement constant. La différence entre ces deux déplacements chimiques correspond à une interaction directe Pd(II)-solvant décroissant suivant la série H₂O > CH₃OH > C₂D₅OD > DMSO > CH₂Cl₂.

Les résultats cinétiques des réactions de substitution effectuées sur les chloro-, bromo- et iodo-complexes dans les solvants H₂O, CH₃OH, C₂H₅OH, *n*-C₃H₇OH, DMSO et DMF sont les suivants: l'influence de la force ionique sur les constantes de vitesse est peu marquée. La constante de vitesse k_1 diminue suivant la série de solvants H₂O > DMSO ~ DMF > CH₃OH > C₂H₅OH > *n*-C₃H₇OH. Dans les solvants protiques, les paramètres d'activation $\Delta H^\ddagger$ et $\Delta S^\ddagger$ montrent que la diminution de k_1 observée en passant du chloro- à l'iodocomplexe est due principalement à un effet d'enthalpie d'activation. Les entropies d'activation sont toutes négatives, ce qui exclut un mécanisme purement dissociatif. Dans les solvants dipolaires aprotiques DMSO et DMF, l'augmentation relative de k_1 par rapport aux alcools est due à une entropie d'activation moins négative. En effet, un solvant mou comme DMSO solvate plus aisément un ion polarisable comme le groupe de départ I⁻.

La comparaison entre les résultats cinétiques et les résultats de RMN montrent que le mécanisme de la réaction de premier ordre est un «dissociative interchange» I_d selon la classification de LANGFORD et GRAY², ou le facteur d'activation principal est la solvation du groupe de départ.

¹ W. H. BADDLEY et F. BASOLO, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 2944; J. B. GODDARD et F. BASOLO, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 939, 2456.

² C. H. LANGFORD et H. B. GRAY, *Ligand Substitution Processes*, Benjamin, New York 1965, p. 14.

Autoréférent

I. BALSENC, R. BEELER, W. HÆRDI und D. MONNIER (Ecole de Chimie, Université de Genève), *Réactions secondaires engendrées lors du dosage de l'hafnium par activation neutronique: sur la désintégration du lutétium-178* (als Kurze Mitteilung auf Seite 154 veröffentlicht).

R. GIOVANOLI, E. STÄHLI und W. FEITKNECHT (Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern), *Neuere Ergebnisse über Struktur und Reaktivität von Mangan (IV) oxiden* (eine Publikation als Kurze Mitteilung in der *Chimia* ist vorgesehen).

W. FEITKNECHT und M. HODLER (Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern), *Über die Hydratation von Nickeloxid*

In der Literatur sind keine Angaben zu finden, ob sich Nickeloxid mit Wasser zu Hydroxid umsetzen kann. Nickeloxid chemisorbiert ähnlich wie Mangan- und Kobaltoxid Sauerstoff und wird dadurch inaktiviert. Magnesiumoxid aus Hydroxid hergestellt, hydratisiert langsamer als solches aus Oxalat¹.

Wir haben deshalb Nickeloxid aus basischem Nickelcarbonat und aus Nickelhydroxid für unsere Versuche verwendet. Die Zersetzung erfolgte bei möglichst tiefer Temperatur im Vakuum (~10⁻⁴ Torr). Das so erhaltene aktive Nickeloxid wurde gleich nach der Herstellung im Zersetzungsgefäß mit Wasser versetzt. Es wurden Hydratationsversuche in Glasampullen bei 20°, 90°, 140°C und in einem Autoklaven bei 180°C ausgeführt. Das Oxid aus Hydroxid ließ sich unter keinen der gewählten Bedingungen in Hydroxid überführen.

Beim Oxid aus basischem Carbonat begann bei Raumtemperatur die Bildung äußerst dünner Hydroxidplättchen nach einigen Tagen, auch nach drei Monaten hatte sich nur sehr wenig Hydroxid gebildet. Bei 90°C konnten die ersten Spuren von Hydroxid schon nach einer Stunde festgestellt werden. In Glasampullen erwärmt, begann nach einiger Zeit die Bildung des schon früher beobachteten Nickelhydroxidsilicates². In einem Platintiegel im Autoklaven erhitzt, war Nickeloxid aus basischem Carbonat schon nach etwa 8 Stunden praktisch vollständig in Hydroxid umgewandelt.

¹ W. FEITKNECHT und H. BRAUN, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 2041.

² W. FEITKNECHT und A. BERGER, *Helv. Chim. Acta* 25 (1942) 1543.

Autoreferat

A. LUDI, H. U. GÜDEL und R. HÜGI (Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern), *Zum Problem der Berlinerblaustruktur*

«Unlösliches» Berlinerblau, Eisen(III)-hexacyanoferrat(II), Fe₄[Fe(CN)₆]₃ · 15H₂O, wird in relativ grobteiliger Form erhalten, wenn eine Lösung von «löslichem» Berlinerblau KFeFe(CN)₆ in konzentrierter Salzsäure langsam eingedunstet wird. Die Auswertung des Röntgendiagrammes und der Dichte des kubischen Präparates führt auf folgende Gitterdaten:

a(Å)	d ₄ ²⁰ (g/cm ³)	d ₂₀ (g/cm ³)	Z
10,16	1,78	1,79	1

Die Strukturfaktorenberechnung basiert auf dem Strukturmodell der Raumgruppe O_h²-Fm3m, das auch unseren Untersuchungen der Hexacyanokobaltate(III)¹ zugrunde gelegt wurde. Die dem kleinsten Zuverlässigkeitsindex R von 7,6% entsprechenden Abstände betragen (Å): Fe(II)-C: 1,89; Fe(III)-N: 2,04; C-N: 1,15; O-H-O: 2,84. Die aus der Lage

¹ A. LUDI und H. U. GÜDEL, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 2006.

der OH-Streckschwingung im Infrarotspektrum nach NAKAMOTO³ abgeschätzte Brückenlänge O—H—O von 2,85 Å stimmt mit dem röntgenographisch ermittelten Wert überein. In dieser Struktur ist wie bei den Hexacyanokobaltaten (III)¹ die eine vierzählige Lage unvollständig besetzt, indem nur drei Eisen-(III)-Ionen auf den Kantenmitten und im Zentrum des Elementarwürfels (Position 4b) sitzen. Damit resultiert als erste Koordinationseinheit die [Fe(II)C₆]-Gruppe (*low-spin*). Die zweite Koordinationseinheit ist durch die mittlere Zusammensetzung [Fe(III)N_{4,5}(H₂O)_{1,5}] (*high-spin*) gegeben. Eine ausführliche Mitteilung ist für die *Helv. Chim. Acta* vorgesehen.

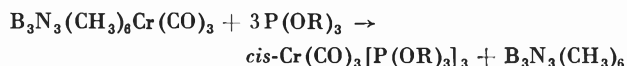
² K. NAKAMOTO, M. MARGOSHES und R. E. RUNDLE, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 6480.

Autoreferat

H. WERNER und E. DECKELMANN (Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Zum Reaktionsverhalten von Hexaalkylborazol-chrom-tricarbonylen*

Hexaalkylborazol-chrom-tricarbonyl $B_3N_3R_6Cr(CO)_3$ ($R = CH_3, C_2H_5$) können als «anorganische Analoga» zu den entsprechenden Aromatenmetallkomplexen $C_6R_6Cr(CO)_3$ betrachtet werden. Sie reagieren wie diese – jedoch unter wesentlich milderen Bedingungen – mit zahlreichen Donor-Molekülen L unter Spaltung der Ring–Metall-Bindung. Mit Aminen, Trialkylphosphinen, Trialkyl- und Triarylphosphiten erfolgt bereits bei 0° Umsetzung zu den *cis*-konfigurierten Verbindungen *cis*- $Cr(CO)_3L_3$. Mit Triphenyl- und Tricyclohexylphosphin entstehen – vermutlich auf Grund sterischer Hinderung – Chromtetracarbonylkomplexe der Zusammensetzung *trans*- $Cr(CO)_4L_2$. π -Donoren, wie z. B. Benzol, Mesitylen oder Cycloheptatrien, führen bei Temperaturen von 50 bis 80° zu einem vollständigen Ringaustausch.

Für die Reaktion



belegen kinetische Untersuchungen ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung, d. h. erster Ordnung in bezug auf die Konzentration beider Reaktionspartner. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist wesentlich von der Basizität des Phosphits abhängig und nimmt in der Reihenfolge $R = C_6H_5 \ll C_2H_5 \leq CH_3$ zu. Die Aktivierungsenergie für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, der wahrscheinlich in einem direkten Angriff des substituierenden Liganden $P(OR)_3$ auf den BN-Sechsring besteht, ist bemerkenswert gering; sie beträgt für $R = C_2H_5$ in Cyclohexan 5,95 kcal/Mol und in 1,2-Dichloräthan 8,9 kcal/Mol. Die stark negativen Werte für die Aktivierungsentropie stehen im Einklang mit dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus.

Eine ausführliche Publikation erscheint demnächst in den *Helv. Chim. Acta*.

Autoreferat

A. GRUBENMANN und H. R. OSWALD (Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Massenspektrometrische und quantenchemische Untersuchungen an Phosphor(III)-halogeniden und Phosphor(V)-chalkogenid-halogeniden*

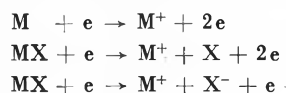
Ein im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Zürich gebautes, einfachfokussierendes Massenspektrometer¹ wurde zur Bestimmung von Auftrittspotentialen nach der «Retarding Potential Difference»-Methode (RPD)² modifiziert.

Messungen wurden durchgeführt für die im Massenspektrometer gebildeten positiv geladenen Molekül- und Fragmentionen von PF_3 , POF_3 , PSF_3 , PCl_3 , $POCl_3$, $PSCl_3$. Die aus den

Auftrittspotentialen ermittelten Ionisierungsenergien für die Bildung von Ionen im Grundzustand und in angeregten Zuständen lassen sich gut korrelieren mit Resultaten aus Molekül-Orbital-Rechnungen nach dem «Iterative Extended Hückel»-Modell unter Berücksichtigung von interatomaren Coulomb-Beiträgen.

Zusätzliche, nach diesem Modell berechnete Daten über die Bindungsverhältnisse in Molekülen stehen im Einklang mit qualitativen Vorstellungen. Wird die Überlappungspopulation der Phosphor-Fluor-Bindung in PF_3 als Maß der Einfachbindung angesehen, so folgt für Sauerstoff und Schwefel eine Bindigkeit von 2 und für Chlor eine Bindigkeit, die zwischen 1 und 2 liegt.

Die Auftrittspotentiale konnten Prozessen zugeordnet werden, die schematisch nach folgenden Mechanismen verlaufen:



Es wurde festgestellt, daß die Halogene und Chalkogene vorwiegend als Atome im Grundzustand abgespalten werden. Für die Chlorverbindungen wurden außerdem Fragmentierungsprozesse beträchtlicher Übergangswahrscheinlichkeit unter Bildung von Chlormolekülen und Chloridionen identifiziert.

Nach der Abspaltung eines Halogenatoms befindet sich der Sitz der positiven Ladung im Falle der Phosphor(III)-halogenide vorwiegend am Phosphor-, im Falle der Phosphor(V)-chalkogenid-halogenide am Chalkogenatom. Ionenpaarbildung, unter Abspaltung eines Chloridions, erfolgt ausschließlich durch Halogen-Halogen-Ladungsübertragung.

Durch massenspektrometrische Messungen von negativ geladenen Ionen konnte festgestellt werden, daß Ionenpaarbildungsprozesse unter Abspaltung von Chalkogenidionen mit viel geringerer Übergangswahrscheinlichkeit verlaufen als Prozesse, in welchen Chloridionen gebildet werden.

Ein ausführlicher Artikel wird in den *Helv. Chim. Acta* erscheinen.

Autoreferat

W. STÄHLIN und H. R. OSWALD (Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Zinkhydroxidnitrat II, $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ – Kristallstruktur und Topotaxie*

Zinkhydroxidnitrat II kristallisiert monoklin, Raumgruppe $C2/m$ mit $a = 19,480$ (5), $b = 6,238$ (1), $c = 5,517$ (1) Å, $\beta = 93,28^\circ$ (2). In der Elementarzelle sind zwei Formeleinheiten $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$. Die Struktur wurde bestimmt aufgrund eines dreidimensionalen Intensitätssatzes, erhalten aus integrierten Weißenberg-Multiple-Filmen (CuK_α -Strahlung).

Die 20 Orts- und 46 anisotropen Temperaturparameter wurden mit Vollmatrix-Kleinstquadrat-Rechnungen bis zu einem R-Wert von 6,3% verfeinert.

Die Struktur des Zinkhydroxidnitrats II ist wie folgt aufgebaut: In den Schichten eines hypothetischen Zinkhydroxids im $Mg(OH)_2$ - oder C6-Typ fehlt jedes vierte Zinkatom. Diese Lücken sind innerhalb der deformiert hexagonalen Schicht nach einem orthogonalem Muster verteilt ($b = 6,2$; $c = 5,5$ Å). Ober- und unterhalb der leeren Oktaeder liegen durch je drei OH^- und ein H_2O tetraedisch koordinierte Zinkatome. Zwischen diesen Schichten stehen die Nitratgruppen, die nicht direkt an der Koordination der Metallatome teilnehmen. Die Schichten werden durch Wasserstoffbrücken zwischen den Nitratsauerstoffatomen einerseits und Wasser und OH^- -Ionen andererseits zusammengehalten.

Der mittlere Zn—O-Abstand im Tetraeder beträgt 1,95 Å, derjenige im Oktaeder 2,13 Å.

Durch topotaktische Umsetzung von Zinkhydroxidnitrat II mit $CoCl_2$, $NiCl_2$ - und Zinkchloridlösungen lassen sich perfekte

¹ E. SCHUMACHER, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 1248.

² R. E. FOX, W. M. HICKAM, T. KJELDAAS und D. J. GROVE, *Physic. Rev.* 84 (1951) 859.

Pseudomorphosen von $\text{Zn}_4\text{Me}(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Me = Ni, Co, Zn) nach Zinkhydroxidnitrat herstellen. Diese Pseudomorphosen zeigen, abgesehen von einiger Fehlordnung, das Röntgendiagramm von einkristallinem Zinkhydroxidchlorid II. Die Topotaxiebeziehung lautet: (100) Zinkhydroxidnitrat ist parallel (00.1) Zinkhydroxidchlorid und [010]//[10.0]. Die Ergebnisse der Kristallstrukturbestimmung sowie röntgenographische und elektronenmikroskopische Resultate an teilweise umgesetzten Einkristallen können zur Deutung des Reaktionsmechanismus herangezogen werden.

Die ausführliche Veröffentlichung der Strukturbestimmung und der Topotaxie-Untersuchung erfolgt an anderer Stelle.

Autoreferat

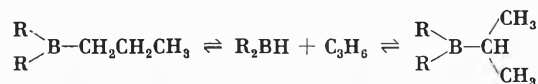
Basler Chemische Gesellschaft

20. Februar 1969

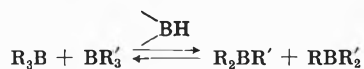
Dr. R. KÖSTER (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr), *Organoborane in der präparativen Chemie*

In den letzten Jahren wurden zahlreiche Reaktionen bekannt, bei denen organische Verbindungen mit Hilfe von Boranen umgewandelt werden. Wenn man von Reduktionen mit Hilfe von Metallborhydriden absieht, werden Borane heute aber noch verhältnismäßig wenig verwendet. Dies kann nur zum Teil darauf zurückzuführen sein, daß Verbindungen mit BC-Bindungen unter Luftausschluß gehandhabt werden müssen. Die Arbeitstechniken für den Umgang mit autoxydablen metallorganischen Verbindungen sind seit langem eingehend beschrieben.

Auch die wichtigsten Eigenschaften der Trialkylborane BR_3 sind heute bekannt. Zu erwähnen sind vor allem die sich bei Trialkylboranen oberhalb 100° über BH-Verbindungen einstellenden *Dehydroborierungs* / *Hydroborierungs-Gleichgewichte* (Beispiel: Tripropylborane)¹



und die schon bei Raumtemperatur durch BH-Bindungen katalysierten *Austauschreaktionen der Liganden am Bor*².



Trisorganylborane sind heute vor allem durch die *Hydroborierung* von ungesättigten Kohlenwasserstoffen leicht zugänglich. Erst die Untersuchungen dieser variationsfähigen Methode haben die Organoborane zum Hilfsmittel für die präparative Chemie werden lassen. Die Gesetzmäßigkeiten der Hydroborierung^{3,4} sind bekannt.

Bei der Anlagerung von BH an C=C- und C≡C-Bindungen, aber auch an C=O-Bindungen werden *cis*-Additionsverbindungen gebildet⁵. So erhält man aus Diboran und 1-Methylcyclohexen nach Oxydation und Hydrolyse des Hydroborierungsprodukts das *trans*-2-Methylcyclohexanol⁶, während aus 2-Methylcyclohexanon und Dialkylborhydrid nach Hydrolyse des Borsäureesters *cis*-2-Methylcyclohexanol⁷ gebildet wird.

¹ G. SCHOMBURG, R. KÖSTER und D. HENNEBERG, *Mitteilungsblatt Chem. Ges. DDR, Sonderheft* 1960, Analytische Chemie.

² R. KÖSTER und G. BRUNO, *Liebigs Ann. Chem.* 629 (1960) 89, dort S. 95.

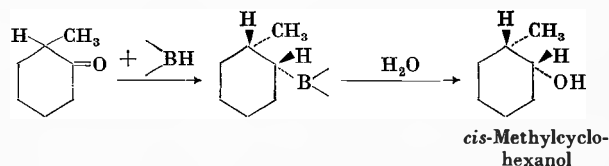
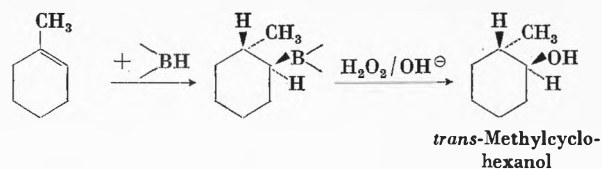
³ H. C. BROWN, *Hydroboration*, W. A. Benjamin, New York 1962.

⁴ R. KÖSTER, G. GRIASNOW, W. LARBIG und P. BINGER, *Liebigs Ann. Chem.* 672 (1964) 1.

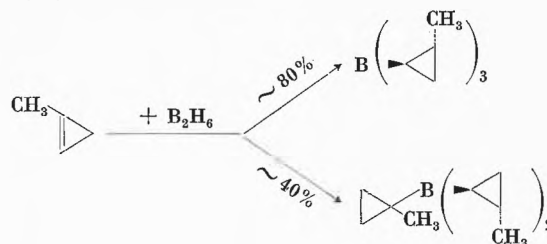
⁵ H. C. BROWN und G. ZWEIFEL, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 247.

⁶ Vgl. Zit. ⁷, dort S. 123 ff.

⁷ H. C. BROWN und V. VARMA, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 2871.

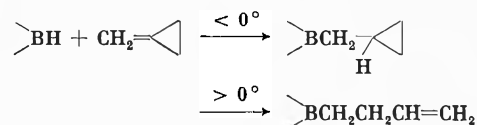


Die Hydroborierung von 1-Methylcyclopropen⁸ mit Diboran bzw. Diäthylborhydrid bei Raumtemperatur liefert 2-*trans*-Methylcyclopropylborane⁹.



Nebenprodukt bei der Umsetzung des 1-Methylcyclopropens mit Diboran ist ein etwa 7 prozentiger Anteil an 1-Methylcyclopropylresten am Bor (inverse *cis*-BH-Addition).

Die Hydroborierung von Methylcyclopropan, das aus Methallylchlorid und Kaliumamid in Tetrahydrofuran gut zugänglich ist, führt unterhalb 0° zu Cyclopropylmethylboranen¹⁰. Bei Raumtemperatur isomerisieren diese Reste am trivalenten, koordinativ ungesättigten Bor rasch in 3-Butenyl-Gruppen («Decarboborierung»). In Gegenwart von Pyridin (Bildung von Pyridinboranen) bleiben die Cyclopropylmethylreste am Bor bis 80° unverändert (S. ARORA und P. BINGER).



Nach der Erörterung der Darstellung und Eigenschaften der Trialkylborane wurden folgende Reaktionstypen von Organoboranen voneinander abgegrenzt:

1. Reaktionen, bei denen Kohlenwasserstoffreste R vom Bor auf Metalle übertragen werden (Alkyl- sowie Arylaustauschreaktionen).
2. Reaktionen, bei denen der an Bor gebundene Kohlenwasserstoffrest R eine borfreie organische Verbindung bildet. Diese kann
 - a) katalytisch erfolgen, d.h. die BC- bzw. die BH-Bindungen bleiben erhalten (z.B. Isomerisierung und Hydrierung von Alkenen).
 - b) Es kann sich auch um stöchiometrische Prozesse handeln, die unter «Verbrauch» des an Kohlenstoff bzw. Wasserstoff gebundenen Bors verlaufen. Man erhält organische Verbindungen mit funktionellen Gruppen (Alkohole, Amine, Alkylhalogenide).

⁸ F. FISHER und D. E. Applequist, *J. Org. Chem.* 30 (1965) 2089.

⁹ R. KÖSTER, S. ARORA und P. BINGER, *Angew. Chem.* 81 (1969) 185.

¹⁰ R. KÖSTER, S. ARORA und P. BINGER, *Angew. Chem.* 81 (1969) 186.

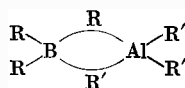
Während die Bedeutung der Organoborane vor allem bei Reaktionstyp 2b liegt, sind Organoalane für die katalytischen Reaktionen 2a in wesentlich größerem Umfang einzusetzen. – Außerdem gibt es:

3. Reaktionen bororganischer Verbindungen, die unter Abbau einer Kohlenstoffkette verlaufen, und
4. Aufbaureaktionen (Verlängerung von C-Ketten) mit Hilfe von Organoboranen.

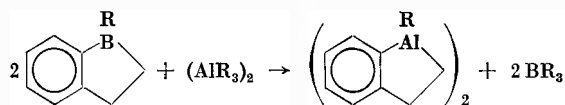
Die Spaltung von C–C-Bindungen durch BH-Verbindungen¹¹ (Reaktionstyp 3) tritt unter Pyrolysebedingungen ein. Ihm dürfte präparativ keine große Bedeutung zukommen. Dagegen sind die Reaktionsarten 1, 2a und 2b sowie 4 modifizierbar. Sie wurden anhand von Beispielen erläutert.

1. Übertragung von Kohlenwasserstoffresten der Organoborane auf Metalle

Trialkyl- und Triarylborane eignen sich zur Darstellung anderer elementorganischer Verbindungen. Außer Verbindungen von Elementen der III. Gruppe (Aluminium², Gallium, Indium) sind auch bestimmte Organoderivate des Berylliums^{12a}, Magnesiums^{12b}, Zinks^{13a} oder des Cadmiums^{13b} aus den Organoboranen durch Austausch der Kohlenwasserstoffreste zugänglich. Die Elementäthylverbindungen sind dafür am besten geeignet, da entstehendes Triäthylboran destillativ gut abgetrennt werden kann. Die Äthylgruppen lassen sich im allgemeinen wesentlich leichter als Methylreste austauschen. Die Darstellung von Aryl-Metall-Verbindungen verläuft besonders glatt. Aber auch Vinylverbindungen einiger Metalle sind aus den entsprechenden Boranen zugänglich. In allen Fällen müssen Mischassoziate zwischen Organylboran und Organylmetall als Zwischenprodukte angenommen werden, z. B.



Auch bestimmte Metall-Heterozyklen, wie z. B. 1-Alumindane, sind durch Ligandenaustausch bei Raumtemperatur aus den entsprechenden Bor-Heterozyklen glatt darstellbar¹⁴.



2. Organische Verbindungen aus Organoboranen

a) Organoborane als Zwischenstoffkatalysatoren

Wanderungen des Bors in der Alkylkette eines Organoborans treten im allgemeinen erst oberhalb 100° ein¹⁵. Geschwindigkeitsbestimmend ist die Konstante k der Dehydroborierung (BH-Abspaltung), wobei gilt¹⁶:

$$k_{\text{BC tert}} \gg k_{\text{BC sek}} > k_{\text{BC prim}}$$

¹¹ R. KÖSTER, W. LARBIG und G. W. ROTERMUND, *Liebigs Ann. Chem.* 682 (1965) 21.

¹² a) R. KÖSTER, unveröffentlicht. – b) DBP 1154110 (1960); K. ZIEGLER, R. KÖSTER und W. GRIMME.

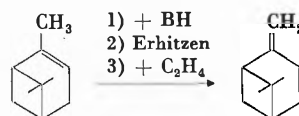
¹³ a) K. H. THIELE und P. ZDUNNECK, *J. Organomet. Chem.* 4 (1965) 10. – b) K. H. THIELE und J. KÖHLER, *J. Organomet. Chem.* 7 (1967) 365.

¹⁴ R. KÖSTER und G. BENEDIKT, *Angew. Chem.* 74 (1962) 589; vgl. R. KÖSTER, *Advances Organomet. Chem.* 2 (1964) 257, dort S. 297.

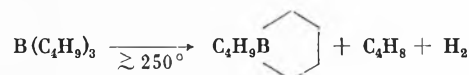
¹⁵ G. F. HENNION, P. A. MCCUSKER, E. C. ASHBY und A. J. RUTKOWSKI, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 5194.

¹⁶ Vgl. Zit. 7, dort S. 136 ff.

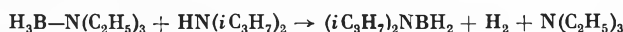
Darauf beruht z. B. die durch Trialkylborane oberhalb 150° katalysierte thermische Isomerisierung von α -Pinen in β -Pinen über die borylierten C₁₀-Kohlenwasserstoffe¹⁷. Die quantitative Abtrennung des Bors gelingt mit Äthylen als Triäthylboran. Äthylgruppen sind durch Alkene nicht verdrängbar¹⁸.



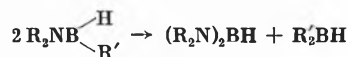
Bei Reaktionen in der Hitze (> 180° bei Aralkylboranen) muß man auch mit irreversiblen Prozessen rechnen. Die Trialkylborane können infolge Alken- und Wasserstoffabspaltung in Bor-Heterozyklen übergehen³, z. B. Tributylboran in Butylborolan (G. W. ROTERMUND³).



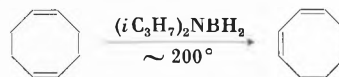
Die Isomerisierungen von Alkenen mit Organoboranen sind nicht nur mit BR₃- bzw. R₂BH-Verbindungen möglich. Auch bestimmte Mono-dialkylaminoborane R₂NBH₂ sind geeignet. Die BH-Bindung eines Bis-dialkylaminoborans (R₂N)₂BH ist allerdings völlig unwirksam¹⁹. Dialkylaminoborane mit sek. Alkylresten am Stickstoff sind in bestimmten Fällen zur Isomerisierung von Alkenen besser geeignet als Trialkylborane, da diese thermisch nicht so stabil sind. Diisopropylaminoboran gewinnt man leicht z. B. aus Triäthylamin-boran und Diisopropylamin²⁰.



Die zweite BH-Gruppe eines Di-sek.-aminoborans reagiert wesentlich langsamer als die erste. Aus Diisopropylaminoboran und Äthylen im Überschuß entsteht nur Monoäthyl-diisopropylaminoboran. Außerdem spielt die Disproportionierung in Bis-aminoboran und Dialkylborhydrid beim Monoäthyl-diisopropylaminoboran praktisch keine Rolle.



Cycloocta-*cis*,*cis*-1,5-dien läßt sich daher mit katalytischen Mengen Diisopropylaminoboran über das 1,4-Dien ins Cycloocta-*cis*,*cis*-1,3-dien isomerisieren¹⁹.



Eine weitere Reaktion, bei der BC- bzw. BH-Bindungen nicht verbraucht werden, ist die katalytische Hydrierung von Alkenen (z. B. *trans*-Pinen aus β -Pinen)⁸ mit Wasserstoff unter Druck. Sie verläuft oberhalb 150° über Organoborane.

b) Organische Verbindungen mit funktionellen Resten aus Organoboranen

Von den Reaktionen, bei denen die Reste R der Organoborane BR₃ in organische Verbindungen mit funktionellen Gruppen umgewandelt werden, ist als wichtigste die Umwand-

¹⁷ H. C. BROWN, M. V. BHATT, T. MUNAKATA und G. ZWEIFEL, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1957) 567.

¹⁸ R. KÖSTER, *Liebigs Ann. Chem.* 618 (1958) 31.

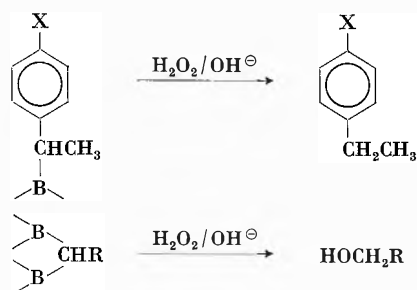
¹⁹ R. KÖSTER, H. BELLUT, S. HATTORI und L. WEBER, *Liebigs Ann. Chem.* 720 (1968) 32.

²⁰ R. KÖSTER, H. BELLUT und S. HATTORI, *Liebigs Ann. Chem.* 720 (1968) 1.

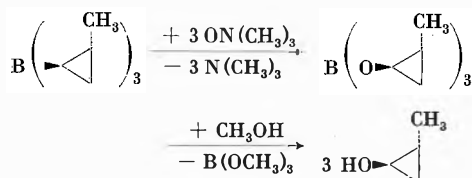
lung in Alkohole zu erwähnen. Meist verwendet man Wasserstoffperoxid in alkalisch-wässriger Lösung²¹. In neutralem Medium ist Wasserstoffperoxid nicht brauchbar: Man erhält aus R_3B nur ein Mol ROH neben einem Mol Alkan $R-R$ (Dimerisation von Radikalen $R\cdot$)²².



Aber auch in alkalisch-wässriger Verdünnung liefert Wasserstoffperoxid nicht immer befriedigende Ergebnisse. Beispielsweise tritt bei der Oxydation von substituierten Benzylboranen²³, von substituierten Vinyl- und Allylboranen²⁴ sowie von geminal borylierten Alkanen²⁵ (darstellbar aus Alkinen + $2R_2BH$) die Hydrolyse der BC-Bindung rascher ein als deren Oxydation.



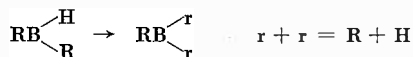
Mit Trimethylamin-N-oxid ist diese Komplikation zu umgehen²⁶. Man erhält die Borsäureester und daraus mittels Hydrolyse die Sauerstoffverbindungen (z.B. Benzylalkohol, Aldehyd, Keton). Sämtliche BC-Bindungen eines Trialkylborans sind mit dem N-Oxid des Trimethylamins oxydierbar, z.B. Tricyclopropyloxyboran aus Tricyclopropylboran.



Mit Pyridin-N-oxid wird dagegen auch in siedendem Toluol nur eine Alkylgruppe oxydiert (Y. MORITA und K. L. AMEN).

Weitere stöchiometrische Umwandlungen eines Trialkylborans BR_3 sind durch Umsetzung mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure möglich. Ein Alkylrest am Bor lässt sich dabei stereospezifisch in Alkylamin überführen²⁷. – Außerdem gelingt z.B. beim Triäthylboran mit Antimonpentachlorid die BC-Spaltung. Man erhält Äthylchlorid und Chlor-diäthylboran (H. BELLUT)²⁸.

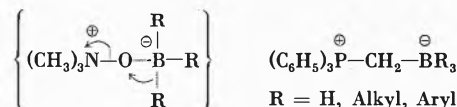
3. C-C-Spaltungen sind mit Organoboranen in der Hitze möglich



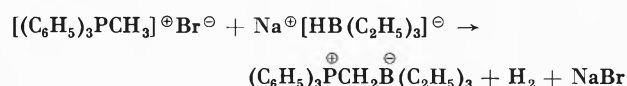
Diese Reaktionen haben allerdings für die präparative organische Chemie wenig Bedeutung.

4. C-Aufbaureaktionen mit Hilfe von Organoboranen

Der Einschub von CR_2 ($R = H$, Kohlenwasserstoffrest) zwischen Bor und Kohlenstoff ist der BC-Oxydation mit N-Oxiden analog. Im Gegensatz zu den Trimethylamin-N-oxid-(trialkyl)boranen sind Triphenylmethylen-phosphoran-(trialkyl)-borane bei Raumtemperatur stabil. Erst beim Erwärmen lagern sie sich unter

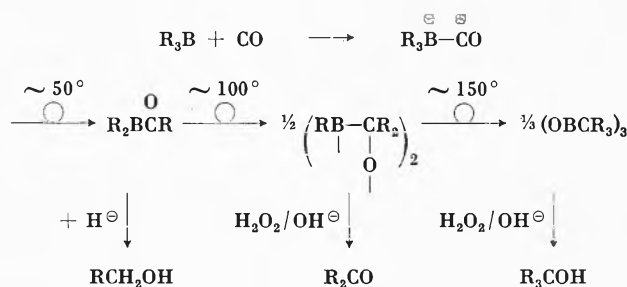


Wanderung von R vom tetravalenten Bor⁺ an den Kohlenstoff der CR_2 -Gruppe um. Die Aufbaureaktion führt zu um CR_2 (z.B. CH_2) verlängerten Resten R am Bor. Triphenylmethylenphosphoran-borane lassen sich z.B. aus den Triphenylalkylphosphonium-bromiden mit Natrium-triäthylboranat gewinnen (B. RICKBORN²⁹ und D. SIMIC).



Anstelle der Phosphor-ylide sind auch Ylide des Stickstoffs³⁰ oder des Schwefels³¹ für derartige Reaktionen mit Trialkyl- und Triarylboranen geeignet.

Ähnlich wie stabilisiertes CR_2 reagiert Kohlenmonoxid mit Trialkylboranen³². In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen (Temperatur, Lösungsmittel) und von der Art der Aufarbeitung (Reduktion, Oxydation) erhält man einfach bis dreifach alkylierte C_1 -Verbindungen (Alkylcarbinole³³, Dialkylketone³⁴, Trialkylcarbinole³⁵).



Bei der Ketonsynthese sind die Alkylreste eines gemischten Trialkylborans R_2BR' als R_2CO und als $RR'CO$ wiederzufinden. Somit treten dabei keine Alkyl austauschreaktionen ein³⁶.

Enolisierbare Ketone mit der Teilstruktur $-COCH_2-$ reagieren mit Triäthylboran in etwa 90prozentiger Ausbeute zu Äthan und substituierten Vinylxyboranen³⁷. Diese sind auch durch 1,4-Addition von Trialkylboranen an Alkyl-vinylketone

²¹ J. R. JOHNSON und M. G. VAN CAMPEN jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 60 (1938) 121; vgl. Zit. 7, dort S. 69.

²² D. B. BIGLEY und D. W. PAYLING, *Chem. Commun.* 1968, 938.

²³ H. C. BROWN und R. L. SHARP, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 5851.

²⁴ Vgl. R. KÖSTER und P. BINGER, *Tetrahedron Letters* 1961, 156.

²⁵ G. ZWEIFEL und H. ARZOUAMANIAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 291.

²⁶ R. KÖSTER und Y. MORITA, *Liebigs Ann. Chem.* 704 (1967) 70; vgl. *Angew. Chem.* 78 (1966) 589.

²⁷ M. W. RATHKE, N. INOUE, K. R. VARMA und H. C. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 2870.

²⁸ Vgl. R. KÖSTER, G. BENEDIKT, H. BELLUT und E. ZIEGLER, *Liebigs Ann. Chem.* 724, im Druck (1969).

²⁹ R. KÖSTER und B. RICKBORN, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 2782.

³⁰ W. K. MUSKER und R. R. STEVENS, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 255; vgl. *Tetrahedron Letters* 1967, 995.

³¹ J. J. TUFARIELLO und L. T. C. LEE, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 4757.

³² M. E. D. HILLMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 4715, 85 (1963) 982, 85 (1963) 1626.

³³ M. W. RATHKE und H. C. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 2740.

³⁴ H. C. BROWN und M. W. RATHKE, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 2738.

³⁵ H. C. BROWN und M. W. RATHKE, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 2737.

³⁶ H. C. BROWN und M. W. RATHKE, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 4528.

³⁷ R. KÖSTER und W. FENZL, *Angew. Chem.* 80 (1968) 756.

Chronik

Haller-Medaille und Max-Kunz-Preis des SVCC. Anlässlich der diesjährigen Generalversammlung des Schweizerischen Vereins der Chemiker-Coloristen wurde Dr. E. BRUNNSCHWEILER, Riehen, die Haller-Medaille des SVCC verliehen in Anerkennung seines unermüdlichen Einsatzes in verschiedenen internationalen Farbechtheitsgremien, besonders aber für seine langjährigen experimentellen Arbeiten auf dem Gebiet der Licht- und Wetterechtheit. Mit dem Max-Kunz-Preis für Textilchemie des SVCC wurde Dr. RETO MUGGLI, wissenschaftlicher Mitarbeiter am Laboratorium für Elektronenmikroskopie des Instituts für allgemeine Botanik der ETH, Zürich, ausgezeichnet. Dr. MUGGLI konnte beweisen, daß in der nativen Cellulose (Ramie-Faser) die Celluloseketten nicht gefaltet, sondern in gestreckter Form angeordnet sind, und hat damit eine alte Streitfrage endgültig geklärt.

Universität Bern. Prof. Dr. H. LEUTWYLER wurde zum ordentlichen Professor *ad personam* für theoretische Physik ernannt. Professor LEUTWYLER wird nach Abschluß eines einjährigen Forschungsaufenthaltes beim CERN in Genf im nächsten Frühjahr seine Forschungs- und Lehrtätigkeit in Bern wieder aufnehmen.

Universität Zürich. Dr. KURT GROB hat sich für das Gebiet der Organischen Chemie habilitiert.

ETH, Zürich. Es haben sich habilitiert: Dr. med. KASPAR H. WINTERHALTER für das Gebiet der Molekularbiologie und Dr. sc. techn. LÁSZLO P. FÜTÖ für ausgewählte Kapitel auf dem Gebiet der Holztechnologie. – Dr. D. J. FABIAN, appointed Senior Lecturer, Department of Metallurgy, Strathclyde University Glasgow, wurde für das Studienjahr 1969/70 als Gastdozent für das Gebiet der Festkörperphysik eingeladen. Neben seiner Vorlesungstätigkeit wird Professor FABIAN am Laboratorium für Festkörperphysik auf seinem Spezialgebiet, der Massenspektroskopie, arbeiten. – Der Bundesrat hat Assistenzprofessor Dr. sc. nat. WALTER HUNZIKER zum außerordentlichen Professor *ad personam* für Theoretische Physik befördert.

– Als Assistenzprofessoren wurden gewählt: PD Dr. sc. techn. WERNER H. RICHARZ für chemische Verfahrenstechnik und PD Dr. sc. nat. A. BAUDER für Physikalische Chemie.

Technikum Burgdorf. Dipl.-Ing. RUDOLF SCHULTHESS, der während dreißig Jahren als Lehrer und während zehn Jahren als Direktor am Burgdorfer Technikum wirkte, ist in den Ruhestand getreten. Nachfolger von Direktor SCHULTHESS ist Dipl.-Ing. HANS MARKWALDER.

Geigy AG, Basel. In den Verwaltungsrat der Geigy AG, aus dem 1968 H. R. GEIGY und Dr. A. RIEDWEG sowie auf den Tag der Generalversammlung Prof. Dr. R. DURRER ausgeschieden sind, wurden EMANUEL MEYER, Meilen, Prof. Dr. OLIVIER REVERDIN, Genf, und Prof. Dr. FRANK VISCHER, Basel, neu gewählt.

Sandoz AG, Basel. In den Verwaltungsrat wurden neu die Herren Dr. YVES DUNANT und DOMINIQUE DE MEURON-LANDOLT gewählt, während Herr Dr. h. c. Ed. M. SANDOZ altershalber auf eine Wiederwahl verzichtete und zum Ehrenmitglied ernannt wurde.

Neues biochemisch-medizinisches Forschungsinstitut. Die beiden Unternehmen Ciba AG und Geigy AG haben den Entschluß bekanntgegeben, ein Institut für biochemisch-medizinische Forschung zu errichten. Die neue Forschungsstätte wird den Namen «Friedrich-Miescher-Institut» tragen zu Ehren des Basler Physiologen FRIEDRICH MIESCHER, der vor hundert Jahren die Nukleinsäure entdeckte und damit die Grundlage zur modernen Molekularbiologie schuf. Prof. Dr. med. HUBERT BLOCH ist damit betraut worden, das Friedrich-Miescher-Institut aufzubauen.

† Prof. Dr. Adolf Bürgin. Am 18. April 1969 ist Prof. Dr. ADOLF BÜRGIN, Ordinarius für pharmazeutische Chemie und Direktor des pharmazeutischen Instituts der Universität Bern, kurz vor seinem 65. Geburtstag gestorben. Leben und Werk des verdienten Forschers und Lehrers wurden in *Chimia* 18 (1964) 224 anlässlich seines 60. Geburtstages eingehend gewürdigt.

Informationen

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 5. Juni: Prof. Dr. H. ZIMMERMANN (Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg im Breisgau), Über das Proton des Chemikers. – 19. Juni: Prof. Dr. G. QUINKERT (Lehrstuhl für Theoretische Chemie an der Technischen Hochschule Braunschweig), Stereochemische Aspekte photochemischer Reaktionen (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie der Universität).

Berner Chemische Gesellschaft. 23. Mai: Dr. W. EICHENBERGER (Institut für Organische Chemie der Universität Bern), Stofftrennung durch Zentrifugation im Dichtegradienten. – 6. Juni: Prof. Dr. SCHRADER (Freiburg), Thema noch offen (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie der Universität).

Chemische Gesellschaft Zürich. 21. Mai: Prof. Dr. E. U. FRANCK (Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Karlsruhe), Wasser und wässrige Lösungen bei hohen Drucken und Temperaturen. – 18. Juni: Professor EUGENE E. VAN TAMELEN (Department of Chemistry, Stanford University, Stanford, California, USA), New Organic and Inorganic Reactions Based on Titanium(II) (jeweils um 18.15 Uhr im großen Hörsaal 208 der Chemischen Institute der Universität Zürich).

Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Section de Chimie. 14. Mai: Prof. Dr. N. IBL (Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich), Les problèmes de la chimie industrielle et l'enseignement du génie chimique. – 28. Mai: Dr. B. S. RUMP (The Batelle Development Corporation, Genève), Histoire du développement des inventions (17.30 h. à l'Ecole de Chimie de l'Université, Lausanne, Auditoire XII).

Société chimique de Genève. 30. mai: Dr. W. DEUSCHEL (Ciba Photochimie S.A., Fribourg) La photographie en couleur et ses problèmes chimiques (18.10 h., Petit Amphithéâtre de l'Ecole de Chimie).

Photographisches Kolloquium der ETH, Zürich. 22. Mai: Dr. E. J. BIRR (Ferrania S.p.A., Ferrania, Savona), Über die Stabilisierung photographischer Emulsionen mit Aza-indolizin. – 12. Juni: Dr. H. HAEFNER (Geographisches Institut der Universität Zürich), Methoden und Ergebnisse mit Farb- und Falschfarben-Luftbildern (jeweils 17.15 Uhr im Hörsaal 22f des Photographischen Instituts der ETH, Zürich).

Technisch-Chemisches Kolloquium der ETH, Zürich. 10. Juni: Dr. J. BRANDRUP (Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main), Thermische Verfärbung von Polyacrylnitril (16.30 Uhr im Hörsaal D 45, Chemiegebäude der ETH).

Die Dechema-Jahrestagung 1969 findet am 26. und 27. Juni 1969 in Frankfurt am Main statt. Sie dient der Behandlung aktueller Themen aus der Chemischen Technik sowie der Berichterstattung aus Dechema-Fachausschüssen. Neben drei Plenarvorträgen werden mit Schwerpunkt folgende Themen behandelt: 1. Fortschritte der Technischen Chemie. 2. Anwendung elektronischer Rechner in der Chemischen Technik. 3. Probleme des Werkstoffverhaltens und der Korrosion im chemischen Apparatebau. 4. Automatisierung in der Analytischen Chemie. 5. Fertigung in reinen Räumen. 6. Erfahrungsaustausch zur Planung von Laboratoriumseinrichtungen. – Das Tagungsprogramm und Anmeldeunterlagen sind bei der Dechema, 6 Frankfurt am Main 97, Postfach 970 146, erhältlich.

Size and Conformation of Biological Macromolecules. Unter der Schirmherrschaft der Federation of European Biochemical Society veranstaltet die Universität Groningen (Niederlande) eine FEBS Summer School mit obengenanntem Thema vom 16. bis 21. Juni 1969 an der neuen Universität in Drienerlo (Niederlande). Für nähere Auskunft wende man sich an Professor M. GRUBER, Biochemisch Laboratorium, Bloemsingel 10, Groningen (Niederlande).

4. Internationales Symposium über Biochemie und Physiologie der Alkaloide. Die Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin veranstaltet vom 25. bis 28. Juni 1969 in Halle (Saale) das 4. Internationale Symposium über «Biochemie und Physiologie der Alkaloide». Anfragen für Auskunft und Anmeldung sind zu richten an Prof. Dr. H. R. SCHÜRTE, Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Institut für Biochemie der Pflanzen, Weinbergweg, 401 Halle/Saale (Deutschland).

IV. Internationaler Pharmakologie-Kongreß. Vom 14. bis 18. Juli 1969 wird in der Universität Basel unter den Auspizien der «International Union of Pharmacology» der IV. Internationale Pharmakologie-Kongreß abgehalten. Mehrere tausend Pharmakologen aus aller Welt werden zu über 400 Vorträgen, Symposien und Round Table Conferences erwartet.

Interdropa. Die ursprünglich zur Durchführung in den Züsphallen konzipierte 3. Internationale Fachmesse für Drogerie- und Parfümerieartikel «Interdropa» findet nun vom 14. bis 18. September 1969 im Fachmessenzentrum Zürich-Tor in Spreitenbach statt. Als Veranstalter zeichnet der Schweizerische Drogistenverband. Die Organisation liegt in den Händen der Interfach AG, Zug. Auskunft erteilt die Fachmessen AG, 8957 Spreitenbach.

38th International Congress of Industrial Chemistry. Dieser Kongreß, der vom 8. bis 12. September 1969 in Istanbul (Türkei) stattfindet, steht unter dem Thema «Die Chemie im Dienste der Entwicklungsländer». Auskunft erteilt Halaskargazi Caddesi, No 53 Kat. 8, Istanbul (Türkei).

Eurofinish vom. Fast gleichzeitig mit der Internationalen Korrosionstagung mit dem Rahmenthema «Korrosion und Korrosionsschutz» (*Chimia* 23 [1969] 119), nämlich vom 9. bis 13. September 1969, findet in der Königlichen Niederländischen Messe in Utrecht die Internationale Fachmesse für Metalloberflächenbehandlung, die «Eurofinish vom 1969» statt. Auskunft erteilt die Koninklijke Nederlandse Jaarbeurs, Utrecht (Niederlande).

International Symposium on Conformational Analysis. Unter dem Patronat der IUPAC, der Société Chimique de Belgique, der Université Libre de Bruxelles und der Fédération des Industries Chimiques de Belgique findet dieses Symposium vom 8. bis 13. September 1969 in Brüssel statt. Das 3. Zirkular mit dem genauen Programm und den Unterlagen für die Anmeldung kann bezogen werden beim Secrétariat du Symposium International d'Analyse Conformationnelle, Square Marie-Louise 49, Bruxelles 4 (Belgique).

VII. Internationaler Kongreß für Phytopharmazie und Pflanzenschutz. Dieser Kongreß findet vom 21. bis 25. September 1969 in Paris statt. Auskunft erteilt das Generalkommissariat, boulevard Lannes 57, Paris 16, (Frankreich).

Vortragstagung 1969 der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft. Die Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft veranstaltet vom 12. bis 17. Oktober 1969 in Heidelberg eine Vortragstagung mit verschiedenen Fachgruppen. Auskunft erteilt die Gesellschaft für Fettwissenschaft, Diepenbrockstraße 32, D-44 Münster/Westfalen (Deutschland).

Kolloquium der Internationalen Atomenergie-Organisation (IAEO). Für die folgenden beiden Kolloquien der IAEO können bei der Abteilung für Wissenschaft und Forschung des Eidgenössischen Departements des Innern, Postfach, 3000 Bern 21 (Tel. 031 / 615791), die notwendigen Unterlagen bezogen werden: Colloque sur les problèmes de sécurité et de protection radiologique dans l'étude et l'exploitation des installations de haute activité in Saclay vom 13. bis 17. Oktober 1969. Colloque sur l'emploi des isotopes en hydrologie in Wien vom 9. bis 13. März 1970.

Mathematische Modelle heterogen-katalytischer Prozesse. In Königsstein bei Frankfurt findet am 23./24. Oktober eine Diskusstagung zu diesem Thema als 91. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen statt. Sie wird vorbereitet und durchgeführt von der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie und der Dechema. Die Teilnehmerzahl ist begrenzt. Anfragen sind zu richten an die Dechema, Postfach 970 146, D-6 Frankfurt am Main 97 (Deutschland).

1. Tagung der Gesellschaft für Immunbiologie. Die Deutsche Gesellschaft für Immunbiologie veranstaltet vom 16. bis 18. Oktober 1969 in Freiburg im Breisgau eine Tagung mit Plenar- und Diskussionsvorträgen unter Beteiligung prominenter Immunbiologen und Immunchemiker des Auslandes. Auskunft erteilt Dr. H. G. SCHWICK, Behringwerke AG, Marburg/Lahn (Deutschland).

VIII. Internationaler Kongreß für Biochemie. Vom 3. bis 9. September 1970 findet in Rom der VIII. Internationale Kongreß für Biochemie statt. Auskunft erteilt die Gesellschaft für Biologische Chemie, Friedrich-Ebert-Straße 217, D-56 Wuppertal-Elberfeld.

International Symposium on the Chemistry of Nonbenzoid Aromatic Compounds. Die Chemical Society of Japan veranstaltet vom 24. bis 28. August 1970 ein Internationales Symposium mit diesem Thema, das in Sendai (Japan) durchgeführt werden soll. Auskunft und Anmeldungen (bis 31. Mai 1969) bei Professor SHÔ ITÔ, General Secretary of the Symposium, c/o Department of Chemistry, Tohoku University, Sendai (Japan).

INDROFA mit Kosmetika vereinigt. Im neuen Messegelände in Düsseldorf werden erstmals 1972 die Angebotsgruppen der Indrofa und Kosmetika mit der Deutschen Seifenmesse in einer Fachausstellung zusammengefaßt. Damit wird ein entscheidender Beitrag zum Entgegenwirken der Zersplitterung und gegen die Ausstellungsflut im deutschen Messewesen geleistet. Im Interesse dieser Zusammenfassung zu einer Großveranstaltung wird die in Planung befindliche «Kosmetika 69» (*Chimia* 22 [1968] 505) in Düsseldorf nicht abgehalten.

3. Europäisches Symposium über die Korrosionsinhibitoren. Die Arbeitsgruppe Inhibitoren der Europäischen Föderation Korrosion und das Korrosionsforschungszentrum des chemischen Instituts der Universität Ferrara veranstalten dieses Symposium vom 14. bis 17. September 1970 in Ferrara (Italien). Anmeldungen sind bis zum 30. September 1969 erbeten an 3. SEIC, Istituto Chimico, Università, Via Scandiana 25, I-44100 Ferrara (Italien).

Tagung über Biochemische Analytik 70. Die Tagung «Biochemische Analytik», die 1968 zum erstenmal durchgeführt wurde, soll in regelmäßigen Zeitabständen wiederholt werden. Die nächste Tagung findet vom 29. April bis 2. Mai 1970 in München statt, verbunden mit einer internationalen Fachausstellung für biochemische Analyse, «Analytica 70». Nähere Auskunft über die Tagung erteilt Dr. H. SCHIEVELBEIN, Institut für Klinische Chemie und Klinische Biochemie der Universität

München, Nußbaumstraße 20, D-8000 München 15. Für Auskunft über die Fachausstellung «Analytica 70» wende man sich an die Münchener Messe- und Ausstellungsgesellschaft mbH, Theresienhöhe 13, Postfach 200, D-8000 München 12.

Organic Magnetic Resonance. Im Verlag Heyden & Son, London, ist im Februar 1969 das erste Heft einer neuen internationalen Zeitschrift mit dem Titel *Organic Magnetic Resonance* erschienen. Als Chefredaktor zeichnet Dr. ERIC F. MOONEY, Birmingham. Die neue Zeitschrift publiziert Arbeiten über die Anwendung magnetischer Resonanz-Phänomene (NMR, NQR, ESR und ICR) im Gebiet der organischen Chemie und erscheint alle zwei Monate. Zu jedem Heft – das erste umfaßt 92 Seiten – wird ein separates Supplementum herausgegeben, in dem die Spektren abgebildet sind. Der jährliche Abonnementspreis beträgt \$ 40.00.

Neue Institute an der ETH. Der Schweizerische Schulrat hat grundsätzlich beschlossen, die angewandte Soziologie als Unterrichts- und Forschungsgebiet an der ETH einzuführen. Zur Diskussion steht, ein Institut für angewandte Soziologie zu schaffen, in dessen Rahmen die soziologischen Fragen der verschiedenen ETH-Abteilungen behandelt werden können. Dem ETH-Studenten soll das Verständnis für soziologische Probleme vermittelt werden, die er in seinem zukünftigen Beruf antrifft. Auf eine eigenständige Soziologieausbildung mit Diplom wird

jedoch verzichtet. Ein weiteres neues Institut wird auf dem Gebiet der Materialwissenschaften errichtet werden. Es wird sich vor allem mit den metallischen Werkstoffen, ihrer Herstellung und Verarbeitung, ihren Eigenschaften und deren Prüfung befassen. Verschiedene heute bestehende Laboratorien werden darin vereinigt: Werkstofflehre, Metallurgie, Gießereikunde und metallische Werkstoffe, Ingenieurchemie, EMPA-Lehrbetrieb und Schweißtechnik. Das Institut wird den Betrieb voraussichtlich im Jahre 1970 mit der Fertigstellung der Neubauten aufnehmen.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

Rudolf G. Baumeler, dipl. Ing. Chem. ETH, Altwiesenstraße 382, 8051 Zürich

Ulrich Widmer, dipl. Ing. Chem. ETH, Fluhweg 14, 5033 Buchs

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

Wirtschaft

Schweizerische chemische Industrie

Gesamtschweizerische Ausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Februar 1968, kumulativ für Januar bis Februar 1969, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres (Beträge in 1000 Franken)

Warengruppen	Februar 1969	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan. bis Febr. 1969	Februar 1968	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan. bis Febr. 1968
Maschinen und Apparate	335 130	22,0	601 501	280 264	21,7	544 267
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	93 432	6,1	173 851	69 260	5,4	140 044
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	63 054	4,1	117 460	56 037	4,3	106 455
Diverse Fahrzeuge	6 763	0,5	16 182	9 511	0,7	21 068
Diverse Metalle	98 726	6,5	177 068	84 877	6,6	162 366
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	68 450	4,5	136 018	48 568	3,8	101 194
Uhren	178 955	11,8	306 561	163 230	12,6	289 767
Chemische Erzeugnisse	346 426	22,8	673 865	282 341	21,8	550 826
Textilien (ohne Position 5910.01)	146 032	9,6	282 932	127 045	9,8	247 199
Übrige Warengruppen	183 879	12,1	361 485	172 184	13,3	340 220
Total	1 520 847	100,0	2 846 923	1 293 317	100,0	2 503 406
Zuwachsrates gegenüber dem Vorjahr (in %):	+ 17,6		+ 13,7	+ 12,0		+ 10,4

Einfuhr

Warengruppen	Februar 1969	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan. bis Febr. 1969	Februar 1968	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan. bis Febr. 1968
Maschinen und Apparate	137 629	8,8	289 754	135 920	8,9	273 418
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	86 180	5,5	169 714	80 117	5,2	148 759
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	35 198	2,2	69 158	30 705	2,0	59 739
Diverse Fahrzeuge	168 537	10,7	312 256	169 465	11,1	329 484
Diverse Metalle	174 511	11,1	374 112	157 313	10,3	310 839
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	60 581	3,9	114 135	60 543	3,9	129 953
Uhren	9 695	0,6	17 897	7 980	0,5	15 371
Chemische Erzeugnisse	175 935	11,2	378 414	171 797	11,2	336 850
Textilien (ohne Position 5910.01)	163 730	10,4	329 558	160 753	10,5	301 303
Übrige Warengruppen	560 415	35,6	1 142 331	558 235	36,4	1 105 400
Total	1 572 411	100,0	3 197 329	1 532 828	100,0	3 011 116
Zuwachsrates gegenüber dem Vorjahr (in %):	+ 2,6		+ 6,2	+ 8,9		+ 7,4

Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Februar 1969, verglichen mit Februar des Vorjahres, folgende Ausfuhren / Einfuhren zu verzeichnen (Beträge in 1000 Franken)

Warenbezeichnung	Kapitel	Export		Febr. 1968	Total Jan. bis Febr. 1968	Import		Febr. 1968	Total Jan. bis Febr. 1968
		Febr. 1969	Total Jan. bis Febr. 1969			Febr. 1969	Total Jan. bis Febr. 1969		
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	5840	10 787	4 746	8 238	15 597	38 687	17 574	34 390
Organische chemische Erzeugnisse	29	124 753	239 691	96 314	185 173	57 703	124 608	55 093	108 877
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	57 622	126 807	48 614	109 174	13 092	27 852	12 720	26 196
Chemische Düngemittel	31 a	213	485	172	313	4 082	9 264	4 079	8 457
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitten; Tinten	32	68 068	135 166	60 255	119 640	12 673	25 617	12 114	23 398
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	16 782	31 354	14 157	24 276	6 195	12 860	8 070	14 509
Seifen, anorganische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	6 730	13 717	6 455	13 611	5 400	11 091	5 033	8 924
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	715	1 475	681	1 384	1 913	4 038	1 572	3 458
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetall-Legierungen, leicht entzündliche Stoffe	36 b	309	518	304	583	534	920	338	627
Chemische Erzeugnisse für photographische Zwecke	37 c	56	109	65	117	400	931	761	1 323
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	43 034	69 947	31 454	51 969	11 033	25 919	11 495	21 062
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39 d	18 086	35 506	15 716	29 149	32 581	67 211	28 477	56 860
Diverse Chemikalien und Rohstoffe gemäß Erläuterung	div. e	4 218	8 303	3 408	7 199	14 732	29 416	14 471	28 769
Total		346 426	673 865	282 341	550 826	175 935	378 414	171 797	336 850
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):		+ 22,7	+ 22,3	+ 12,4	+ 8,8	+ 2,4	+ 12,3	+ 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 1502.10, 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.

Libyen. Die Verordnungen Nr. 24/1969 vom 11. Februar 1969 des libyschen Gesundheitsministers enthält die neuen Vorschriften für Vertreter pharmazeutischer Produkte und sonstiger Heilmittel sowie für Großhändler.

Chile. Die Chilenische Zentralbank hat die Wartefrist von 30 Tagen ab Datum Konnossement für den Devisentransfer zur Bezahlung von Importen gemäß Veröffentlichung im *Diario Oficial* vom 22. März 1969 aufgehoben.

Kolumbien. Die Zentralbank hat mit Zirkular Nr. 2404 vom 15. Februar 1969 eine neue Liste der Einfuhrgüter veröffentlicht, welche im Rahmen des AID-Programmes finanziert und eingeführt werden können. Ausgenommen vom bisherigen AID-Programm wurden u.a. einige Chemikalien und Düngemittel, die nunmehr im allgemeinen Einfuhrlizenzverfahren zum Import zugelassen werden können.

Niederlande. Die niederländische Liste, für die noch quantitative Einfuhrrestriktionen bestehen, enthält u.a. folgende Waren: Penicilline, Arzneimittel für die Human- und Veterinärmedizin, gleichgültig, ob für den Kleinverkauf aufgemacht

oder nicht, wenn sie Penicillin oder Derivate davon beinhalten, mineralische oder chemische Stickstoffdüngemittel, ausgenommen natürliches Natriumnitrat. Einfuhrgenehmigungen sind beim «Centrale Dienst voor In- en Uitvoer», Den Haag, zu beantragen.

Spanien. Das am 28. Januar 1969 veröffentlichte Dekret 3339/68 vom 26. Dezember 1968 enthält die Normen für die Fabrikation und die Einfuhr von kosmetischen Produkten. Über die Einstufung als Kosmetikum oder Medikament entscheidet die Generaldirektion des Gesundheitswesens, die auch für die Einfuhrgenehmigung zuständig ist.

Argentinien. Das Finanzministerium hat verfügt, daß nunmehr auch die Empfehlung der Brüsseler Zollkommission betreffend die Definition des Zollwerts von Argentinien angewendet wird. Damit kann die einheimische Produktion nicht mehr durch eine willkürliche Festsetzung der Zollobwertungsgrundlage geschützt werden.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Bücherbesprechungen

Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie. Von H. R. CHRISTEN. 576 Seiten. Verlag Sauerländer, Aarau/Salle, Frankfurt am Main 1968. Gebunden sFr. 56.-. – Im deutschen Sprachgebiet fehlt uns seit Jahren ein modernes, für den Anfängerunterricht geeignetes Lehrbuch der anorganischen Chemie, und nicht wenige Dozenten mußten sich *nolens volens* entschließen, schon dem Anfänger das eine oder andere englisch verfaßte Buch zu empfehlen. Es ist deshalb verständlich, daß jede Neuerscheinung auf diesem Gebiet schon bei der Vorankündigung durch den Verlag auf lebhaftes Interesse stößt. – Der Rezensent erhielt Mitte August 1968 Kenntnis vom in Aussicht genommenen Erscheinen des vorliegenden Buches. Anfangs Oktober – zwei Tage vor Semesterbeginn – gelang es ihm, ein Exemplar zu erwerben. Eine kurze Durchsicht genügte, um festzustellen: Das ist das Buch, auf das wir seit langem gewartet haben; eine moderne Darstellung der anorganischen Chemie, die konsequent auf den Grundlagen der physikalischen Chemie – Struktur der Materie, Theorie der chemischen Bindung, Thermodynamik und Kinetik – aufgebaut wird. Inzwischen haben wir während eines Semesters mit CHRISTENS Buch gearbeitet und damit auch das Urteil der Studenten kennengelernt. Dabei hat sich der erste Eindruck weitgehend bestätigt. Was man an CHRISTENS Darstellung besonders schätzt, ist die klare Trennung zwischen physikalischer Chemie und anorganischer Stoffchemie. Ein weiterer Vorzug ist darin zu sehen, daß sich CHRISTENS Buch – vielleicht dank einer gewissen Anlehnung an das große Vorbild – als ideale Vorbereitung für die Lektüre von COTTON und WILKINSON'S *Advanced Inorganic Chemistry* erweist. Daneben haben wir auch einige kleinere Mängel festgestellt, die wir zugunsten einer 2. Auflage erwähnen. Zunächst scheint, als ob man auf das «Kimball-Modell», für das der Verfasser eine gewisse Vorliebe entwickelt hat, verzichten könnte. Wenn im Abschnitt «Atombindung» am Beispiel des H_2 -Moleküls seine «Vorzüge» gegenüber der VB- und MO-Methode gelobt werden, fällt es dem Studierenden schwer, einzusehen, warum es in den späteren Kapiteln trotzdem nicht mehr verwendbar ist. – Im weiteren vermißt man ein Kapitel über Grenzflächen- und Kolloidchemie. An kleineren Versen haben wir u. a. notiert: Inkonsistenz im Vorzeichen für die Gitterenergie (S. 98–103) einschließlich eines Vorzeichenfehlers beim Differenzieren (S. 101). Für die Hydratationsenthalpie von Na^+ findet man $\Delta H = -100$ kcal/Mol und $\Delta H = 95,2$ kcal/Mol (S. 163). Die Beispiele für die Berechnung von Löslichkeiten aus Löslichkeitsprodukten ($CaCO_3$ in H_2O und $AgCl$ in 0,1-M NaCl) sind nicht sehr glücklich gewählt (S. 218). – Druck und graphische Gestaltung sind vorzüglich und werden wesentlich zum Erfolg des Buches beitragen.

Paul Schindler

Antibiotics. Origin, Nature and Properties. Von T. KORZYBSKI, Z. KOWSYK-GINDIFER und W. KURVLOWICZ. Vol. I und II. XXXVIII und 1651 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1967. Gebunden \$ 45,00. – Die Entdeckung der Penicilline und Streptomycine während des letzten Weltkrieges hat die Erforschung der mikrobiellen Stoffwechselprodukte in einem ungeahnten Maße stimuliert. So sind in den letzten zwanzig Jahren über 1000 Pilzmetabolite bekanntgeworden, von denen sich viele durch antibakterielle, antifungische und einige sogar durch cytostatische Aktivität auszeichnen. Der Arzneischatz hat durch diese Antibiotika eine entscheidende und aus der modernen Medizin nicht mehr wegzudenkende Bereicherung erfahren. Angesichts der Fülle des Tatsachenmaterials, das selbst für die Spezialisten unüberblickbar geworden ist, hat sich eine umfassende Darstellung aufgedrängt. Auch das *Pfizer Handbook of Microbial Metabolites* vermochte diese Lücke nicht auszufüllen, abgesehen davon, daß es einige Fehler enthielt. Das vorliegende zweibändige Werk versucht nun, eine systematische Sichtung der Antibiotika vorzunehmen. Die Gesichtspunkte für eine Einteilung sind nicht leicht zu definieren und müssen angesichts des heterogenen Charakters des ganzen Gebietes immer arbiträr bleiben. Dennoch ist eine Klassifizierung der Antibiotika auf Grund der chemischen Struktur oder der Biogenese durchaus möglich und – jedenfalls vom chemischen Standpunkt aus – am vernünftigsten, obwohl die Autoren gegenteiliger Ansicht sind. Statt dessen klassifizieren sie die Antibiotika nach ihrer Herkunft. Sie teilen in sieben Hauptgruppen ein, nämlich in Antibiotika aus den folgenden Quellen: 1. Ordnung der Eubacteriales, 2. Ordnung der Actinomycetales, 3. Fungi imperfecti, 4. Basidiomycetes und Ascomycetes, 5. Lichenine und Algen, 6. Höhere Pflanzen und 7. Tierische Organismen. – Dabei ist es fraglich, ob man antibakterielle Wirkstoffe aus den beiden letztgenannten Gruppen zu den Antibiotika zählen soll. – Eine weitere Unterteilung erfolgt nach Genus und chemischer Struktur.

Für jeden Stoff werden detaillierte Angaben über Kulturbedingungen, Isolierung, physikalische und biologische Eigenschaften gemacht. Leider gehen die Autoren auf die chemischen Umwandlungen kaum ein. Sie hätten dadurch zahlreiche Fehler in der Darstellung der Strukturformeln vermeiden können. So ist z. B. die Formel des Brefeldins A (S. 1208) falsch. Bei den Verrucarinen und Roridinen (S. 1353 und ff.) wird eine alte Formel für Verrucarol eingesetzt, obwohl die revidierte Struktur auf Seite 1356 richtig wiedergegeben ist. – Leider kommt in vielen Formelbildern die Stereochemie nicht zur Darstellung. Schmerzlich vermißt man auch Hinweise über die Biogenese der Antibiotika. Selbst vor dem Erscheinen des Buches waren zahlreiche derartige Untersuchungen bekannt. – Angesichts der vielen schlecht charakterisierten antibiotischen Stoffe, die in der Literatur beschrieben werden, war es richtig, nur einheitliche und wohldefinierte Substanzen zu berücksichtigen. Daß dabei häufig die gleichen Verbindungen unter verschiedenen Namen auftauchen, ist nicht die Schuld der Autoren dieses Werkes, sondern der unkritischen Forscher, die glauben, sich nicht um eindeutige Vergleiche und Identifizierungen bemühen zu müssen. Der Literaturnachweis ist recht gut. Es war vernünftig, ihn auf die wichtigsten Zitate zu beschränken. – Trotz der genannten Mängel liegt ein sehr brauchbares Nachschlagewerk der Antibiotika vor, das sowohl den Spezialisten wie auch einem weiteren interessierten Kreise nützliche Dienste leisten wird. Die ausführlichen Sach- und Namenregister sowie ein Index der Antibiotika produzierenden Organismen werden sich dabei als äußerst hilfreich erweisen. Druck und Ausstattung sind sorgfältig und ansprechend.

Ch. Tamm

Treatise on Collagen, Vol. I: Chemistry of Collagen. Herausgegeben von G. N. RAMACHANDRAN. XIV + 556 Seiten. Academic Press, London/New York 1967. Gebunden 126s. – RAMACHANDRAN, der Herausgeber dieses Werkes, hat 1954 als erster das Modell einer Tripelhelix-Struktur für das Kollagen aufgestellt und damit die Erforschung dieses überaus interessanten und wichtigen Proteins entscheidend gefördert. Man geht deshalb mit hochgespannten Erwartungen an das Buch heran. Sie werden nicht enttäuscht. Es ist dem Herausgeber gelungen, eine Reihe der bekanntesten Forscher auf diesem Gebiet als Autoren für die insgesamt neun Kapitel zu gewinnen. Es werden folgende Themen behandelt: «Zusammensetzung des Kollagens und ähnlicher Proteine» (J. E. EASTOE); «Aminosäuresequenz im Kollagen» (K. HANIG und A. NORDWIG); «Struktur des Kollagens im molekularen Bereich» (G. N. RAMACHANDRAN), das zentrale Kapitel, geschrieben vom Herausgeber, das auch die röntgenographisch ermittelten Strukturen synthetischer Kollagen-ähnlicher Polypeptide behandelt; «Struktur im elektronenmikroskopischen Bereich» (A. J. HODGE); «Lösliches Kollagen und die bei der Denaturierung resultierenden Komponenten» (K. A. PIEZ); «Struktur und Stabilisierung des Kollagenmoleküls in Lösung» (P. H. VON HIPPEL); «Untereinheiten und strukturelle Besonderheiten des Tropokollagens» (P. M. GALLOP, O. O. BLUMENFELD und S. SEIFTER), behandelt auch die Querverbindungen und die akzessorischen Bausteine, wie Aldehyde und Zucker; «Das intakte Kollagen» (A. VEIS), behandelt auch die Bildung und das Geliverhalten von Gelatine; und schließlich «Polypeptid-Modelle für Kollagen» (J. P. CARVER und E. R. BLOUT). Alle Kapitel sind in Englisch abgefaßt. Das Buch ist unentbehrlich für alle, die sich eingehender mit der Chemie, der Physikochemie, der Biochemie und auch mit technologischen Problemen des Kollagens oder der Gelatine zu befassen haben. Der vorliegende Band soll durch zwei weitere ergänzt werden, die die Biologie sowie die chemische Pathologie des Kollagens behandeln.

Hs. Nüschmann

Mechanistic Aspects in Aromatic Sulfonation and Desulfonation. Von H. CERFONTAIN. XVI + 314 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 131s. – Die Sulfierung ist eine altbekannte Reaktion, die aber von der Großzahl der modernen Chemiker kaum beachtet (um nicht zu sagen verachtet) wird. Woher kommt diese Erscheinung, obschon – abgesehen von der technischen Bedeutung von Sulfosäuren auf vielen Gebieten – Sulfosäuren als nützliche Zwischenstufen zur Herstellung anderer Verbindungen dienen? Die Antwort ist einfach: Obschon die modernen chromatographischen Methoden für die Untersuchung von Sulfosäuren eine gewaltige Erleichterung brachten, stellt die Untersuchung von Sulfosäuren *methodisch* dem mit den heute modernen und erfolgreichen Methoden der synthetischen organischen Chemie vertrauten Chemiker größere Probleme als Verbindungen, deren Struktur auf

dem Papier viel komplizierter aussieht; außerdem sind die mechanistischen Aspekte dieser Reaktion sehr komplex. Der Verdacht, daß dem Fuchs die Trauben von sauer sind, drängt sich hier deshalb auf: Füchse spielen nicht nur in La Fontaines Fabeln, sondern auch in der Chemie eine wesentliche Rolle! Es ist deshalb besonders verdienstvoll, daß H. CERFONTAIN, Privatdozent an der Universität Amsterdam, sich den tieferen Grundlagen der Probleme der Sulfosäuren eingehend angenommen hat, nachdem er selbst eine größere Reihe von sehr bedeutungsvollen wissenschaftlichen Beiträgen zu diesem Problem in den letzten Jahren geliefert hat. Das Buch behandelt die Sulfierung von mono- und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und deren Substitutionsprodukten aller Art, Desulfonierungen, Umlagerungen von Sulfogruppen und nukleophile Einführungen von Sulfogruppen in souveräner Weise. Gerade deshalb, weil dieses Buch modern und souverän ein – zu Unrecht – abseits der heutigen Modeströmungen liegendes Gebiet behandelt, ist ihm eine weite Verbreitung zu wünschen.

H. Zollinger

Industrielle Keramik, Band 2: Massen, Glasuren, Farbkörper, Herstellungsverfahren. Von F. SINGER und S. S. SINGER. VII + 752 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1969. Gebunden DM 124,-. – Der 2. Band von SINGERS *Industrieller Keramik* ist von den nunmehr insgesamt erschienenen drei Bänden der interessanteste. Die Verfasser geben in Kapitel V und VI einen weitgespannten Überblick über die Zusammensetzungen und Eigenschaften von keramischen Massen und Glasuren, wobei die Gebiete der feuerfesten Werkstoffe einschließlich oxidkeramischer Materialien als Randgebiete ebenso erfaßt sind wie Kondensatorenkeramik, Ferrite, Schleifscheiben oder beispielsweise Keramik mit geringer thermischer Ausdehnung neben den klassischen Werkstoffen wie Steingut, Steinzeug oder die verschiedenen Arten und Abarten des Porzellans. – Für die meisten Werkstoffgruppen werden die notwendigen Glasuren beschrieben. Hierbei erhält der Leser über ein theoretisches Grundwissen hinaus eine gute Einführung in die Aufbereitung und Kontrolle von Glasuren, ebenso in die Möglichkeiten zur Veränderung ihrer Eigenschaften oder zur Beseitigung von Fehlern. Weiterhin werden Glasurfritten, Farbkörper für die verschiedenen Temperaturen und Verwendungszwecke, glasurfärbende Metalloxide und sogar Edelmetallpräparate behandelt. – Vielleicht noch interessanter als Kapitel V und VI sind die folgenden Abschnitte VII, VIII und IX. Hier sprechen die Verfasser über die Praxis der Aufbereitung von Massen und Glasuren, über die vielfältigen Formgebungsmethoden und über das Glasieren und Dekorieren der keramischen Zwischenprodukte. – Diese letzten Kapitel sind in der keramischen Fachliteratur zum Teil neu, da sie über die Technologie hinaus auch das Handwerkliche der einzelnen Arbeitsvorgänge mit erfassen, wodurch der Interessentenkreis für den 2. Band sicherlich vergrößert wird. – Kapitel X berichtet über die Theorie und Praxis des Trocknens, ein für die Fabrikation ebenso wichtiger Prozess wie das Brennen, welches in Kapitel XI besprochen wird. Vielleicht werden hier die alten Brennmethoden etwas zu ausführlich skizziert, während dem moderneren Brennen, beispielsweise mit Erdgas oder Flüssiggas oder dem heute oft diskutierten und manchenorts bereits durchgeführten Schnellbrand, zu wenig Raum gegeben wird. Auch bei der Besprechung der verschiedenen Ofentypen ist diese Tendenz vorhanden, so daß manches Gesagte hier sicherlich als überholt angesehen werden kann. – Alles in allem zeigt das Buch sowohl für den Fachmann als auch für den Nichtfachmann, der sich über keramische Fragen orientieren will, eine gut verständliche, genügend ausführliche und genügend aktuelle Behandlung des keramischen Wissens und der heute in der Produktion geübten Technologien und Praktiken. Es lassen sich viele Anregungen finden. Auch für Lernende und Lehrende kann das Buch empfohlen werden, da der Stoff übersichtlich angeordnet und durch viele Tabellen bereichert ist. – Nach Vorliegen des 2. Bandes ist das dreibändige Werk nun komplett und ersetzt das von F. SINGER 1923 erschienene Werk *Die Keramik im Dienst von Industrie und Volkswirtschaft*. – Trotz der oft schwierigen und manchmal nicht eindeutigen keramischen Fachausdrücke ist die Übersetzung aus dem Englischen ins Deutsche den Dozenten der Ingenieurschule für Keramik in Höhr-Grenzhausen, den Dres. ZIMMERMANN, BÖHMEKE und JÄGER, gut gelungen, so daß auch von dieser Seite her die Empfehlungen für das Werk begründet sind.

R. Herrmann

Chemilumineszenz organischer Verbindungen. Ergebnisse und Probleme. Von K.-D. GUNDERMANN. Organische Chemie in Einzeldarstellungen, Band II. VII + 174 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968. Gebunden DM 48,-. – Abgesehen von zwei Übersichtsartikeln und Buchkapiteln ist das Gebiet der Chemilumineszenz organischer Verbindungen bis jetzt unseres Wissens noch nicht in monographischer Form behandelt worden. Das Buch

wird deshalb sicher auf Interesse stoßen. Naturgemäß handelt es sich bei diesem Gebiet um eine Kombination von recht anspruchsvoller, synthetischer und analytischer organischer Chemie mit photo- (bzw. quanten-)chemischen Aspekten. Es ist dem Autor in überrassend guter Weise gelungen, diese verschiedenen Gesichtspunkte für beide Seiten in befriedigender Weise darzustellen. Undiskutabel ist jedoch die leidige Tatsache, daß der Springer-Verlag ein Buch von 174 Seiten für einen Betrag von DM 48,- in den Handel bringt, das im Bezug auf die redaktionelle Arbeit (z. B. eine vollkommen unübersichtliche Anordnung von Literaturziten) den Ansprüchen des Lesers in keiner Weise genügen kann. Das Buch ist ein extremer Fall, der gegenüber dem Forscher unverantwortlichen Publikationspolitik von sogenannten wissenschaftlichen Verlagen!

H. Zollinger

Maschinen und Apparate in der chemischen Industrie. Von einem Autorenkollektiv. 4., überarbeitete Auflage. 352 Seiten. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1968. Gebunden MDN 10,85. – Das vorliegende Werk soll laut Vorwort als offizielles Lehrbuch für das Unterrichtsfach «Maschinen- und Apparatekunde» an Berufsschulen für Chemiefacharbeiter und Laboranten in der DDR dienen. Außerdem ist es ein Hilfsmittel für Lehrgangsteilnehmer, die sich an den Bildungseinrichtungen der chemischen Industrie in ihrem Beruf weiterqualifizieren wollen. – Das Buch ist in der Zielsetzung, im Aufbau und inhaltlich dem Werk von W. WITTENBERGER, *Chemische Betriebstechnik*, Verlag Springer, Wien 1962, sehr ähnlich. Nicht selten findet man wörtlich fast übereinstimmende Formulierungen, was aber nicht bedeutet, daß dadurch das Autorenrecht verletzt oder der Wert des Buches beeinträchtigt sei. Manche Kapitel sind erweitert, mit kurzgehaltenen verfahrenstechnischen Erläuterungen versehen oder auf den heutigen Stand der Entwicklung gebracht worden. Am Schluß vieler Abschnitte sind Fragen und Aufgaben angefügt, welche der Kontrolle des erworbenen Wissens dienen. Sie setzen allerdings die Kenntnis des Rechnens mit physikalischen Größenarten im technischen Maßsystem voraus. – Der Inhalt des Werkes ist in 15 Kapitel gegliedert, welche nebst Arbeits- und Brandschutz, Werkstoffen und Maschinenelementen alle wichtigen Einrichtungen der chemischen Industrie umfassen, die zur Stoffvereinigung und -trennung auf mechanischem und thermischem Wege, zum Fördern und Lagern von Stoffen sowie zur Durchführung von chemischen Reaktionen benutzt werden. Das Buch ist reichlich mit Abbildungen bestückt, welche den Aufbau und die Wirkungsweise der Apparate veranschaulichen. Die dazugehörigen Erläuterungen sind klar und leicht verständlich. In vieler Hinsicht ist der Text mit dem eigenen Wirtschaftsleben der DDR verbunden, insbesondere was die zitierten Gesetze, Normen und Markennamen betrifft. Ein Literaturverzeichnis oder wenigstens eine Liste weiterer empfohlener Bücher sollte in zukünftigen Auflagen nicht fehlen. Die Ausstattung des Buches ist gut, Text und Abbildungen sind einwandfrei trotz billiger Papierqualität. – Alles in allem ist das Buch ein nützliches Hilfsmittel zur Weiterbildung auf den untersten Bildungsstufen und erfüllt somit die gestellte Aufgabe. Bemerkenswert ist der am reichen Inhalt gemessen ausgesprochen niedrige Preis.

S. Gál

Handbuch der experimentellen Pharmakologie (HEFFTER-HEUBNER). Herausgegeben von O. EICHLER, A. FARAH, H. HERKEN und A. D. WELCH. Band XIV, Part 3: *The Adrenocortical Hormones*. Herausgegeben von HELEN W. DEANE und BETTY L. RUBIN. XII + 452 Seiten. Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1968. Gebunden DM 138,-. – Der vorliegende Band des Handbuchs stellt den dritten Teil der großangelegten Monographie über die Nebennierenrindenhormone dar. Sämtliche Kapitel sind in englischer Sprache verfaßt. Jedes Kapitel ist gefolgt von einem reichhaltigen Literaturverzeichnis, und der Band hat ein eigenes Autoren- und Sachverzeichnis. Man findet darin ein Kapitel über Regulation der Aldosteronsekretion mit einer Diskussion der Methodik der Aldosteronbestimmung, einem Abschnitt über Wirkungen des veränderten Na–K-Gehalts des Plasmas, einer eingehenden Besprechung des Renin-Angiotensin-Systems und seiner Beziehungen zum ACTH sowie einer allgemeinen Besprechung anderer Regulationsmechanismen der Na–K-Ausscheidung. Ein zweites Kapitel ist der Klinik und Pathophysiologie der Hypersekretion von Sexualhormonen durch die Nebennierenrinde des Menschen gewidmet. Das folgende Kapitel behandelt die Regulation der Corticotrophin-Sekretion. Dann folgt ein Kapitel über die pharmakologischen Wirkungen der Glucocorticoide, in welchem natürlich in erster Linie die heute zur Diskussion stehenden Mechanismen der antiinflammatorischen Wirkung stehen, mit einer Würdigung der vielen Arbeiten über Wirkungen an Enzymen und an der Lysosomenmembran. Diese auf Wirkungsmechanismen ausgerichtete Betrachtung wird ergänzt durch eine Beleuchtung der Wirkungen und Nebenwirkungen, die bei der therapeutischen Anwendung beim

Menschen auftreten können, wobei eine Unterteilung in Stoffwechselwirkungen, Wirkungen auf den Blutdruck und schließlich Wirkungen an einzelnen Organsystemen (Nervensystem, Auge, Knochen, Niere und endokrine Organe) gemacht wird. Die Autoren der einzelnen Artikel sind: GANONG, VAN BRUNT, PATRICIA ZEIS THOMAS, HODGES, JONES, STOCKHAM, JANOSKI, SHAVER, CHRISTY und ROSNER. Die Ausstattung des Bandes in typographischer Hinsicht ist vorzüglich. Das Buch dürfte für Pharmakologen, Physiologen und Endokrinologen längere Zeit ein maßgebliches Nachschlagewerk für alle oben aufgezählten Spezialfragen sein. Für den allgemein interessierten Arzt und für Kinderärzte wird das Kapitel über Hypersekretion von Sexualhormonen bei kongenitaler und anderer Hyperplasie der Nebennierenrinde von großer Wichtigkeit sein. *H. J. Schatzmann*

Nonlinear Differential Equations of Chemically Reacting Systems. Von G. R. GAVALAS. Springer Tracts in Natural Philosophy, Vol. 17. IX + 107 Seiten. Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1968. Gebunden DM 34,-. – Dieses Buch wendet sich vor allem an Chemie-Ingenieure, physikalische Chemiker und wohl auch an Biophysiker und ist besonders deswegen interessant, weil es einen Überblick über mathematische Aspekte chemisch-kinetischer Systeme in moderner Version vermittelt. Die für die heute aktuelle Problemstellung bei nicht linearen kinetischen Systemen adäquaten mathematischen Hilfsmittel (nichtlineare kontraktive Integraloperationen, Homotypie und topologische Fixpunktheoreme, Banachscher Raum) werden intensiv benutzt, um Einblick in die Kinetik relativ allgemeiner kinetischer Systeme zu schaffen. Im ersten Kapitel wird die Kinetik homogener Systeme (Stöchiometrie und kinetische Gleichungen, Eindeutigkeit der Reaktionskurve, Gleichgewichtszustände für geschlossene und stationäre Zustände für offene Systeme respektive diskutiert. Da das Buch von einem Mathematiker stammt, wird der Chemiker über Unrichtigkeiten (wie z. B. die Zahl der unabhängigen Reaktion, sie ist durch die Zahl der involvierten Atomsorten statt Molekelsorten bestimmt, S. 3), hinwegsehen können. – Für praktisch orientierte Leser wird vermutlich das zweite Kapitel über Kinetik mit Diffusion (distribuierte kinetische Systeme) von erheblichem Interesse sein, da hier neben Existenz-, Stabilitäts- und Eindeutigkeitsfragen eingehend praktisch anwendbare Lösungsmethoden für Systeme erheblicher Kompliziertheit behandelt werden. Dabei wird mehrfach Gebrauch von Greenschen Funktionen gemacht, die übersichtliche Formulierungen erlauben. *Hs. H. Günthard*

Preparative Methods of Polymer Chemistry. Von W. R. SÖRENSEN und T. W. CAMPBELL. 2nd Edition. XII + 504 Seiten. Interscience-Wiley, New York/London 1969. Gebunden 140s. – Dieses Buch ist durch seine erste Auflage jedem Polymerchemiker bekannt. Bei der hier zu besprechenden zweiten Auflage wurde die frühere Konzeption beibehalten. Das Werk enthält hauptsächlich eine umfangreiche Sammlung von Laborvorschriften für die Herstellung der verschiedensten Polymeren, wobei auch die Darstellung jener monomeren Ausgangsverbindungen, welche im Handel nicht erhältlich sind, beschrieben wird. Die theoretischen Erläuterungen wurden bewußt knapp gehalten und beschränkten sich meistens auf die Wiedergabe der Vorgänge mit Hilfe chemischer Formeln und auf kurze Kommentare. Dafür wird in 820 Literaturzitate auf die Originalarbeiten und auf Fachwerke hingewiesen. – Die zweite Auflage wurde gegenüber der ersten um 13 Kapitel von teilweise erheblichem Interesse erweitert. Erwähnenswert sind dabei vor allem die neuen Kapitel über «Elastomere durch Blockpolykondensation», «Hochtemperaturbeständige Polymere» und «Diels-Alder-Polyaddukte». Der größere Umfang rechtfertigt dann auch den gegenüber der ersten Auflage merklich erhöhten Preis. Die Anordnung des Textes ist übersichtlich und der Druck von sehr guter Qualität. – Zusammenfassend kann gesagt werden, daß dieses Werk jedem, der sich mit Polymerchemie beschäftigt, dem Fachmann wie dem Studenten, von großem Nutzen sein wird. *H. Lüssi*

Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 10. Herausgegeben von F. A. COTTON. 517 Seiten. Interscience-Wiley, New York/London 1968. Gebunden 164s. – Der neueste Band dieser nützlichen Standardserie enthält vier Beiträge von ganz unterschiedlichem Umfang. J. A. McCLEVERTY gibt eine ausführliche Zusammenfassung der Chemie der Dithiolatmetallkomplexe. Diese besondere Klasse von Komplexen hat in den letzten Jahren großes Interesse gefunden, weil hier zwischen Metall und Schwefelliganden eine enge elektronische Gemeinschaft die Zuordnung von Oxydationszuständen verwischt. Ebenfalls sehr umfangreich ist der wichtige Beitrag von N. S. HUSH und R. J. M. HOBBS über Absorptionsspektren von Übergangsmetallionen enthaltenden Kristallen. Wesentlich kürzer gehalten sind die beiden weiteren Beiträge. C. OLDHAM gibt eine prägnante Zusammen-

stellung der Kristallstrukturen der Metallkomplexe mit Monocarbon-säuren. Im Sinne einer Einführung ist der Beitrag von M. GERLOCH und J. R. MILLER abgefaßt: «Covalence and the Orbital Reduction Factor, k , in Magnetochemistry.» *G. Geier*

Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. Von R. BORSCHDORF und M. SCHOLZ. Wissenschaftliche Taschenbücher, Band 21. 2., verbesserte Auflage. 178 Seiten. Akademie-Verlag, Berlin/Pergamon Press, Oxford/Verlag Vieweg, Braunschweig 1968. Paperback DM 6,80. – Nach den Angaben im Vorwort wendet sich dieses Büchlein vor allem an jene, die sich einen Überblick über die Rotations-, Vibrations- und Elektronenspektroskopie und ihre Anwendung in der organischen Chemie verschaffen wollen (NMR- und Massenspektroskopie werden nicht behandelt). Dementsprechend werden alle wichtigen Gesichtspunkte dieser spektroskopischen Methoden gestreift, die theoretischen Grundlagen und die Auswertung der Spektren wie auch die Präparation und der Aufbau der Spektrographen. Der Praktiker, aber auch der Student, hat damit eine leicht verständlich geschriebene, nicht mit nebensächlichen Details oder umfangreichen Tabellen belastete Einführung in die organische Absorptions- und Raman-Spektroskopie zur Hand. *Hj. Buser*

Radiometrische Titrationen. Von T. BRAUN und J. TÖLGYESSY. Analytische Chemie in Theorie und Praxis, Band II. Herausgegeben von E. BLASIUŠ und G. GOTTSCHALK. 144 Seiten. Verlag Hirzel, Stuttgart 1968. Broschiert DM 27,-. – Il s'agit de la traduction en langue allemande de l'ouvrage original de T. BRAUN et J. TÖLGYESSY dont l'analyse bibliographique de la version en langue anglaise (1967) a paru dans *Chimia* 21 (1967) 603. En quelques endroits, le texte a été revu et complété pour tenir compte des progrès récents (ainsi à propos des titrages radiométriques avec formation de complexes). A la fin de l'ouvrage, un addenda de 9 pages sous forme de tableau rend compte des progrès réalisés depuis la publication de la version anglaise; la cinquantaine de travaux nouveaux cités (1966–1968) indique assez l'évolution rapide des connaissances dans ce domaine. Nous ne pouvons que recommander vivement la lecture de cette monographie à tous les chimistes intéressés par les techniques modernes de l'analyse. *P. Lerch*

Einführung in die Mineralogie (Kristallographie und Petrologie). Von C. W. CORRENS, unter Mitwirkung von J. ZEMANN und S. KORITNIG. 2. Auflage. XII + 458 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968. Gebunden DM 58,-. – Das Buch gibt eine moderne, gedrängte Übersicht dreier Wissensgebiete, nämlich der Kristallographie (die Kristallchemie miteingeschlossen), der Mineralogie im engeren Sinne und der Gesteinskunde (= Petrologie, inkl. Geochemie). Die sehr starke Entwicklung aller drei Wissenschaften in den letzten Jahren machten den Autoren die Aufgabe nicht leicht. Zahlreich sind die Änderungen und Ergänzungen gegenüber der 1. Auflage. Die Revision des kristallographischen Teiles übernahm der Wiener Ordinarius Professor J. ZEMANN, der früher auch am Arbeitsort der beiden anderen Autoren, in Göttingen, tätig war. Insbesondere der Abschnitt «Kristallchemie» ist durch die Überarbeitung zu einer modernen Einführung in diesen Wissenszweig geworden, die auch dem Chemiker sehr empfohlen werden kann. Das Kapitel über die sedimentäre Gesteinsbildung hat viel davon profitiert, daß es das ureigenste Arbeitsgebiet des Hauptautors ist. Auf einen modernen Stand gebracht ist auch das kurze Kapitel über Geochemie. Der dritte Teil gibt auf mehr als 100 Seiten wertvolle Tabellen, so die von S. KORITNIG bearbeitete Übersicht über die 300 wichtigsten Mineralien und ihre Eigenschaften, darunter auch die optischen. Ausführliche und gut ausgewählte Angaben über die wissenschaftliche Literatur der drei behandelten Gebiete beschließen das Buch, das gut illustriert ist. Das Werk wird ohne Zweifel vor allem den erdwissenschaftlich Interessierten als erste Einführung und als Tabellenwerk gute Dienste leisten. Aber auch der Chemiker wird ihm manche Anregung und manche Information entnehmen können. *E. Niggli*

Die Keramik (SALMANG/SCHOLZE). Physikalische und chemische Grundlagen. 5., völlig neubearbeitete Auflage. Herausgegeben von H. SCHOLZE. VIII + 450 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968. Gebunden DM 66,-. – Das vorliegende Buch von Professor H. SCHOLZE stellt eine Neufassung des früher in 4 Auflagen erschienenen Standardwerkes von Professor SALMANG† dar. Wie der Verfasser in seinem Vorwort zur 5. Auflage selbst betont, mußten infolge des inzwischen angewachsenen Stoffes Kürzungen zugunsten von notwendigen Ergänzungen vorgenommen werden. – Das Buch gibt einen Überblick über den derzeitigen Stand der Erkenntnisse der Grundlagen der Keramik im heutigen, weitgefaßten Sprachgebrauch. Teilweise setzt das Buch theoretische Grundkenntnisse oder eine Vertiefung in andere Gebiete der Wissenschaft durch weiteres Stu-

dium der Literatur voraus, wobei allerdings Hinweise und Quellen hierzu angegeben werden. – Im einzelnen werden die folgenden Kapitel behandelt: Strukturen der Bindungsarten, von Kristallen, Gläsern, Oberflächen und Gefügen, weiterhin die Thermochemie und keramisch wichtige Systeme. Hier wird teilweise der klassische Rahmen der Keramik verlassen, da auch Beispiele aus der Oxidkeramik angeführt werden. Meistens werden auch die physikalisch-mathematischen Grundlagen dabei skizziert. – In folgenden, mehr praktischen Fragen gewidmeten Kapiteln behandelt der Verfasser die keramischen Rohstoffe, Probleme der Mahlung, Fragen der Rheologie keramischer Suspensionen, die Plastizität, die Formgebung und die Erscheinungen der Trocknung und Schwindung. Auch die Grundlagen der Trocken- und Grünfestigkeit keramischer Formlinge und der Brand einschließlich der damit zusammenhängenden chemischen Reaktionen werden dargestellt. – Weiterhin folgen Kapitel über Glasuren und verschiedene keramische Werkstoffe nebst den jeweils mit ihnen verbundenen Problemen: Geschirrwerkstoffe, feuerfeste Baustoffe, oxidische Stoffe, die Elektro- und Magnetkeramik, die nicht-oxidische Keramik der Carbide, Nitride, Boride, Silicide, Sulfide und Fluoride, die Kohlenstoffkeramik, einige Verbundwerkstoffe auf der Basis Keramik-Metall-Kombinationen und die Reaktor- und Raumfahrtkeramik. – Vor allem die letzten Kapitel sind sehr kurz gehalten und erlauben auf keinen Fall ein intensives Studium. Das hier Gesagte soll als Information oder Anregung dienen. Immerhin sind die Herstellungsbedingungen und Eigenschaften erläutert, was manchem Leser sicherlich genügen mag. – Zusammenfassend kann festgehalten werden: Der Verfasser hat das sehr umfangreiche Stoffgebiet sehr komprimiert, sich nur auf das Wesentliche beschränkt und jede Detaillierung vermieden, wobei eine klare Systematik im Aufbau des Buches zum besseren Verständnis der nicht immer einfachen Grundlagen der Keramik beiträgt. – Das Buch ist mit Abbildungen, Diagrammen und Tabellen bereichert, in denen nicht alle, aber die wichtigsten Daten zu finden sind, so daß das Werk für einen großen Leserkreis von Chemikern, Physikern und Verfahrenstechnikern, die auf Randgebieten mit der Keramik in Berührung kommen und für die Keramiker selbst ein großer Helfer sein wird. R. Herrmann

Weitere eingegangene und angekündigte Bücher

Besprechung vorbehalten

- Chelates in Analytical Chemistry*, Vol. 2. A Collection of Monographs. Herausgegeben von H. A. FLASCHKA und A. J. BARNARD jr. XIV + 398 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Gebunden \$ 19.75.
- Autoxidation of Hydrocarbons and Polyolefins. Kinetics and Mechanisms*. Von L. REICH und S. S. STIVALA. X + 527 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Gebunden \$ 29.75.
- Electrochemistry at Solid Electrodes*. Von R. N. ADAMS. XIV + 402 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Gebunden \$ 18.75.
- Französische und deutsche chemische Fachausdrücke. Ein Leitfaden der Chemie in französischer und deutscher Sprache*. Von H. FROM-

- HERZ und A. KING. XIX + 568 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim, und Gauthier-Villars, Paris, 1969. Gebunden 89 F.
- Einführung in die mathematische Statistik für die Betriebspraxis*. Herausgegeben vom Chemiker-Ausschuß der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute e. V. Nach einem Leitfaden für einen Lehrgang von R. WARTMANN bearbeitet von G. KRAFT, H. SPITZER und H. ZETTLER. VIII + 75 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1969. Geheftet DM 14,-.
- Chemie und Technologie cyclischer Fluorverbindungen*. Von G. SCHIEMANN und B. CORNILS. XVI + 580 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1969. Gebunden DM 142,-.
- Reviews in Macromolecular Chemistry*, Vol. 3. Herausgegeben von G. B. BUTLER und K. F. O'DRISCOLL. VIII + 422 Seiten. Verlag Dekker, New York 1968. Gebunden \$ 16.50.
- Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. Von F. A. BOVEY. X + 396 Seiten. Academic Press, New York/London 1969. Gebunden \$ 16.50.
- Handbook of Organometallic Compounds*. Herausgegeben von N. HAGIHARA, M. M. KUMADA und R. OKAWARA. XVIII + 1044 Seiten. Verlag Benjamin, New York/Amsterdam 1968. Gebunden.
- Massenspektrometrie Organischer Verbindungen*. Von W. BENZ. Methoden der Analyse in der Chemie, Band 8. XII + 428 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1969. Gebunden DM 75,-.
- Clinical Vitaminology. Methods and Interpretation*. Von H. BAKER und O. FRANK. XII + 238 Seiten. Verlag Interscience-Wiley, New York/London 1969. Gebunden 131s.
- Perspectives in Structural Chemistry*, Vol. 2. Von J. D. DUNITZ und J. A. IBERS. X + 178 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1969. Gebunden 103s.
- Material and Energy Balance Computations*. Von E. J. HENLEY und E. M. ROSEN. XXX + 577 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1969. Gebunden 132s.
- Oxidation Numbers and Oxidation States*. Von CH. K. JØRGENSEN. Molekülverbindungen und Koordinationsverbindungen in Einzeldarstellungen. VII + 291 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1969. Gebunden DM 48,-.
- Fundamental Processes in Radiation Chemistry*. Herausgegeben von P. AUSLOOS. X + 753 Seiten. Interscience-Wiley, New York/London 1969. Gebunden 225s.
- Physikalisch-chemische Methoden der Korrosionsprüfung*. Sämtliche Vorträge der Korrosionstagung vom April 1968 in Frankfurt. Herausgegeben von H.-J. ENGELL. 192 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1969. DM 48,-.
- Peptides 1968. Proceedings of the Ninth European Peptide Symposium*, Orsay, France, April 1968. Herausgegeben von E. BRICAS. XIV + 345 Seiten. North-Holland, Amsterdam 1968. Gebunden Hfl. 57.50.
- Phosphoric Acid, Part II. Fertilizer Science and Technology Series*, Vol. 1. Herausgegeben von A. V. SLACK. XVIII + 503-1159. Verlag Dekker, New York 1968. Gebunden \$ 42.50.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® Sandogen NH

Sandogen NH ist ein von der SANDOZ AG, Basel, speziell für das Färben von Polyamidfasern mit materialbedingten Affinitätsunterschieden entwickeltes Färbereihilfsmittel mit migrationsfördernder Wirkung.

Das farbstoffaffine Sandogen NH wird zusammen mit dem bereits bekannten faseraffinen ®Lyogen P verwendet. Gefärbt wird nach dem neuen Sandogen-NH-Färbverfahren sowohl bei Kochtemperatur als auch bei Hochtemperatur. Es liefert auch mit echten, ausgewählten Säurefarbstoffen – wie z. B. den bewährten ®Nylosan-F- und -N-Marken – in bezug auf Ausgleich materialbedingter Streifigkeiten, Egalität und allgemeines Warenbild beste Resultate.

Auch in wirtschaftlicher Hinsicht – vor allem durch die wesentlich kürzeren Behandlungszeiten – ist das Sandogen-NH-Färbverfahren von Bedeutung. Durch die Verwendung von Sandogen NH können Lyogen-P-Vorbehandlung, Färben und Nuancieren einbadig ohne Abkühlung und Wiederaufheizen der Flotten durchgeführt werden.

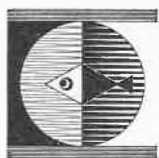
® = Registrierte Marke.

Färbt man mit echten Farbstoffen, so erübrigt sich in vielen Fällen eine Nachbehandlung. Im Sandogen-NH-Färbverfahren erhalten die Materialien einen weichen Griff, wodurch eine zusätzliche Weichappretur überflüssig wird.

® Terasil-/® Cibacetorange R ist eine neue, reine Orangemarke der Dispersionsfarbstoffe zum Färben und vor allem Bedrucken von Synthesefasern. Es werden zwei Verkaufsbezeichnungen sowie je eine 50prozentige flüssige Handelsform geführt:

Terasilorange R dient zum Färben und Bedrucken von Artikeln aus Polyesterfasern und deren Mischungen mit Wolle und Cellulosefasern. Der Farbstoff kann nach dem Carrier-, HT- oder Thermofixierverfahren gefärbt werden und läßt sich im Druck gut und ohne Schwierigkeiten fixieren. Hervorzuheben ist die sehr gute Trockenhitzebeständigkeit sowie die gute Cellulosefaser- und Wollreserve.

Cibacetorange R eignet sich zum Färben und Bedrucken von Artikeln aus Triacetat-, Acetat- sowie nur im Druck Polyacrylnitrilfaserstoffen. Auf Acetat- und Triacetatfasern ist neben den sehr guten Licht- und Naechtheiten vor allem die auch in tiefen Tönen weiße Ätzbarkeit zu erwähnen.



Pro Aqua

Fachmesse und Kongreß vom 28. Mai bis 4. Juni
und 4. Internationaler Kongreß für
Abfallbeseitigung vom 2. bis 7. Juni 1969
in Basel

Immer eindrücklicher und überzeugender zeichnet sich für die Behörden und Volk in sozusagen sämtlichen Kulturststaaten der Erde die Notwendigkeit ab, das Wasser in seiner wahren Bedeutung für Leben und Wirtschaft der Menschheit zu erkennen und es durch weise Bewirtschaftung zur Befriedigung der verschiedenartigen Bedürfnisse auf lange Sicht verfügbar zu halten.

Bereits wird uns nämlich vorgerechnet, daß angesichts der explosionsartigen Vermehrung der Erdbbevölkerung und der ungeheuren Entwicklung der Industrie in zahlreichen zivilisierten und Entwicklungsländern schon bald nach der Jahrhundertwende der Vorrat an gutem oder aufbereitungsfähigem Wasser nicht mehr genügen wird; dabei steigt trotz der in neuerer Zeit erzielten Rationalisierungsmaßnahmen in einer ganzen Reihe von industriellen Produktionsstätten der totale Wasserverbrauch noch zusehends an. Neue Wege der Wasserversorgung zeichnen sich freilich ab in der Meerwasserentsalzung, die Jahr für Jahr namentlich in ökonomischer Hinsicht gute Fortschritte macht und zu berechtigten Hoffnungen Anlaß gibt.

Nicht geringer und keineswegs leichter zu bewältigen ist die Aufgabe, mit den festen Abfallstoffen fertig zu werden, die aus dem menschlichen Haushalt, aus Gewerbe und Industrie in stets zunehmenden Mengen und in immer größerer Vielgestaltigkeit anfallen. Diese Probleme zu meistern, gehört in den Zuständigkeitsbereich der Behörden, die für die Infrastruktur von Gemeinden und Regionen verantwortlich sind. Auf freiwilliger Basis arbeitende nationale Organisationen, wie die «Schweizerische Vereinigung für Gewässerschutz und Lufthygiene», in der Bundesrepublik Deutschland die «Vereinigung deutscher Gewässerschutz», in Frankreich «l'Association Nationale pour la Protection des Eaux» und weitere in anderen europäischen Staaten sind am Werk, um den Gedanken der Gewässerreinigung als eine der vordringlichsten Aufgaben unserer Generation zu propagieren. Da diese Probleme in allen Staaten ungefähr gleich gelagert sind, haben sich im Herbst 1956 eine Reihe solcher Nationaler Organisationen zum gemeinsamen Kampf gegen die Gewässerverschmutzung zusammengeschlossen in der «Fédération européenne des Gewässerschutz», einer Organisation, in der die Landesgruppen sich in ihren Anstrengungen gegenseitig unterstützen.

Die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Erforschung von Wasser und Abwasser hat aber eine weitere sehr wirksame Stütze gefunden in der im Jahre 1965 erfolgten Gründung der «International Association for Water Pollution Research», deren weltweiter Kongreß für den Monat September 1968 in Prag vorgesehen war, der aber wegen der politischen Ereignisse in der Tschechoslowakei auf die Tage vom 21. bis 25. April dieses Jahres verschoben werden mußte.

Auf eine viel längere Tradition als die internationalen Fachveranstaltung der IAWPR und anderer Organisationen kann aber die Fachmesse mit Vortragsveranstaltung «Pro Aqua» in Basel zurückblicken. Bereits im Jahre 1958 riefen unternehmungsfreudige Leute der Abwasserreinigung zu einer äußerst vielbeachteten Fachtagung zusammen, und seither wurde die «Pro Aqua»-Industriemesse, jedesmal verbunden mit einer Vortragsveranstaltung, in den Jahren 1961 und 1964 in stets wachsendem Umfange und stets zunehmendem Interesse wiederholt. Nun stehen wir kurz vor der Eröffnung der «Pro Aqua IV» in den Hallen der Basler Mustermesse am 29. Mai 1969. Baumaterialien, Maschinen, Apparaturen aus dem gesamten Gebiet der Wasserversorgung und -aufbereitung, der Abwasserreinigung in Gemeinden und Industrie, aus der Reinhaltung der Luft und darüber hinaus noch das gesamte Gebiet der materialmäßigen und maschinellen Ausrüstung auf dem Gebiete der *Einsammlung, Behandlung, Wiederverwertung und Beseitigung von Stadtmüll, Abwasserschlämmen, Industrieschlämmen und weiteren Abfällen* jeglicher Art werden dem Fachmann und interessierten Vertretern von Behörden angeboten gemäß dem heutigen Stand unserer Kenntnisse und Realisierungsmöglichkeiten auf diesen weitläufigen Arbeitsgebieten. Altbewährte und neueste Instrumentarien in dem gesamten Wasser- und Abwasserfach sowie in demjenigen der Städtereinigung werden also in Basel zur Ausstellung kommen.

Was die theoretische Information über Thematik und Problematik in Wissenschaft, Technik und praktischer Erfahrung anbetrifft, so wird diese Aufgabe mit dem Blick in die Zukunft bestritten durch die «Pro Aqua»-internationale Vortragsveranstaltung, die unter dem Patronat von Herrn Bundesrat Prof. Dr. H. P. Tschudi steht und für die die bekanntesten und erfahrensten Fachleute des europäischen Kontinents und Großbritanniens ihre Mitarbeit zugesagt haben. Als spezielle, besonders aktuelle Themen umfaßt das Vortragsprogramm eine Übersicht über den derzeitigen Stand der Realisierung der Abwasserreinigung in den wichtigsten Industriestaaten Europas, insbesondere in der Bundesrepublik Deutschland, in Frankreich, Großbritannien, Belgien und in der Schweiz. In diesen Referaten wird der Rezykulation des Betriebswassers in Kreisläufen besondere Aufmerksamkeit geschenkt, und zwar im Interesse einerseits der Einsparung von Industrierwasser und einer wirksamen Ökonomie im industriellen Wasserverbrauch, andererseits in der Verminderung des Abwasseranfalles. Die auf den angesprochenen Gebieten bisher erzielten Ergebnisse und die voraussehbare Entwicklung in diesen Anstrengungen werden anlässlich des «Pro Aqua»-Kongresses zur Diskussion gestellt.

Ein zweites Kapitel ist den Aufgaben der *Luftreinhaltung* in der Bundesrepublik Deutschland und in der Schweiz gewidmet, und in einem dritten, umfangreichen Problemkreis gelangen Themata zur Darstellung über die speziellen aktuellen Methoden der *Abwasserreinigung in einzelnen Sparten der industriellen Produktion*, insbesondere in der Nahrungsmittel-, Gerberei- und chemischen Industrie, sodann in der Papier-, Textil-, Eisen- und Stahl- und schließlich in der metallverarbeitenden Industrie.

Unmittelbar im Anschluß an die «Pro Aqua»-Vortragsveranstaltung schließt sich unter aktiver Mitbeteiligung der INTAPUC (International Association for Public Cleansing) der 4. Internationale Kongreß für Abwasserbeseitigung der Internationalen Arbeitsgemeinschaft für Müllforschung an. Seitdem im Jahre 1955 diese von Anfang an sehr aktive Vereinigung in Zürich gegründet wurde, führte sie vielbeachtete und mit einer weltweiten Teilnehmerschaft besetzte internationale «Müllkongresse» durch. Der 4. Kongreß für Abfallbeseitigung wurde in zweckmäßiger Weise mit der «Pro Aqua»-Fachmesse und Vortragsveranstaltung zusammengelegt.

Nach drei Hauptreferaten prominenter Fachleute werden in sechs Arbeitsgruppen die aktuellsten Probleme der *Einsammlung, Behandlung, Wiederverwertung und Beseitigung der festen Abfallstoffe* nach den verschiedenen heute angewandten Methoden zur Diskussion gelangen. Folgende Spezialthematika werden zur Diskussion gebracht: 1. Geordnete Deponie von festen Siedlungs- und geeigneten Industrieabfällen. 2. Beseitigung von Industrieschlämmen. 3. Korrosion bei der Müllverbrennung. 4. Kompostanwendung. 5. Vorbehandlung von Klärschlamm. 6. Thermische Klärschlammbehandlung.

In jeder Studiengruppe wird die Diskussion eingeleitet durch ein übersichtliches Referat über das zur Behandlung stehende Thema. Mehrere bestellte Korreferenten umreißen spezielle Problemkreise; darauf folgt die allgemeine Diskussion, und vor Kongreßabschluß fassen die Gruppenleiter das Ergebnis der Verhandlungen zusammen.

Sowohl im Anschluß an die «Pro Aqua»-Vortragsveranstaltung als auch an die Verhandlungen des Kongresses für Abfallbeseitigung findet eine ganze Reihe von Exkursionen statt, die den Teilnehmern die modernsten Werke sowohl der Abwasserreinigung als auch der Behandlung und Beseitigung fester Abfallstoffe zur Anschauung bringen sollen.

Auf den Müllkongreß hin hat überdies die Schweizerische Vereinigung für Gewässerschutz und Lufthygiene einen Dokumentarfilm über die Probleme der Abfallbeseitigung geschaffen unter dem Titel *Abfall – Schattenseite des Überflusses*. Dieser Farb-Ton-Film wird während des Müllkongresses in französischer, englischer, italienischer und deutscher Fassung zur Uraufführung gelangen.

Kongreßkarten sind erhältlich für die Fachmesse und die beiden getrennt geführten Vortragsveranstaltungen, d.h. einerseits für Abwasser und Luft, andererseits für feste Abfallstoffe. Für den Bezug und für nähere Auskünfte wende man sich an das Sekretariat Pro Aqua, Postfach, CH-4000 Basel 21, Tel. 061 323850.

Wir hoffen, daß «Pro Aqua, Basel 1969» mit ihrer weltweiten Beschickung durch die einschlägige Industrie und dank der Mitarbeit der Vertreter der zuständigen Behörden und der erfahrensten Fachleute einen wesentlichen Beitrag zur Weiterentwicklung auf dem weitestgehenden Gebiet der Reinigung kommunaler und industrieller Abwässer und auch auf demjenigen der Bewältigung fester Abfallstoffe leisten wird.

Prof. Dr. O. JAAG
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

The Planning of New Chemical Processes*

By Dr. D. H. ALLEN

Department of Chemical Engineering, University of Nottingham (England)

Summary

This paper describes various factors which affect new chemical processes and how they are being investigated to try to improve methods of planning and control. The factors considered are the economic aspects of projects, the accuracy of forecasts and allowing for uncertainty, the selection of research projects and the allocation of resources to them, and the accumulation of information as a project proceeds.

Introduction

At the Chemical Engineering Department of the University of Nottingham we are carrying out research into the selection, planning and control of new projects in the chemical and allied industries, particularly those involving research and development. Our main interests are in methods of presenting, analysing and processing information used to make decisions about projects, in the way decisions are made, and in the consequences of these decisions. The approach we use is essentially a practical one, based on the study and analysis of actual projects in industry—both past and present, successful and unsuccessful, and it includes the detailed examination of their scientific, technical, commercial and financial features. You may wonder why this work is being done in a University Department of Chemical Engineering, since the research is not primarily into the chemical and physical aspects of processes, which are the more conventional fields for such establishments. Our interpretation of chemical engineering is wider than this. Anything which affects the success of a chemical process we consider can legitimately be included. The scientific, engineering, economic and management aspects of a project are closely inter-related and need to be viewed as contributing to the project as a whole. The chemical engineer is well-fitted to be able to do this.

Economic assessment

During the planning of a new project several important questions may have to be answered, for example:

- is a new idea worth developing?
- if resources are limited, which projects should be given priority?

- should a project be stopped now to cut possible losses?
- should the direction or objectives of a project be changed?

Such decisions require some sort of assessment of the situation. A project assessment or evaluation consists of balancing benefits to be expected against the resources needed to achieve them. It may be done intuitively by an experienced management, but this is becoming more difficult and less effective as situations become more complex, and it is usually advantageous to quantify the assessment as far as possible. In order to compare eventual benefits with the use of resources quantitatively, they must be measured in the same units, and the universal ones are those of money. The economic evaluation of a project is carried out in terms of the costs of bringing it to fruition and the income or savings which will result.

In an economic evaluation of a project in its early stages, it can be unwise to consider only research and development without reference to other activities needed for its successful exploitation. Perfecting a piece of technology may be of little value unless financial and other resources are available at the right time to exploit it, and so reap the benefits. We have an example of this in one of the actual industrial projects we have studied. A small company did some good research and successfully developed a new petrochemical process which opened up a new field of manufacture. Rather than licence the process to the industry, the company decided to go into production itself, but it only built a small plant because of limited capital and lack of experience. Because of its small size the plant had high unit operating costs and did not make a satisfactory profit. The company was soon in financial difficulties with its backers, and was eventually taken over by a larger company who immediately expanded the plant and made the new process very profitable.

The economic aspects of a project can be presented by means of a cumulative cash flow diagram as shown in Fig. 1. The vertical scale is the cumulative cash position, either negative when the project is in debt, or positive when it shows an overall profit. The horizontal time scale is measured from the start of the project. *AB* represents preliminary expenditure on research and

* Paper presented to a meeting of the Basel Chemical Industry on 6th January 1969.

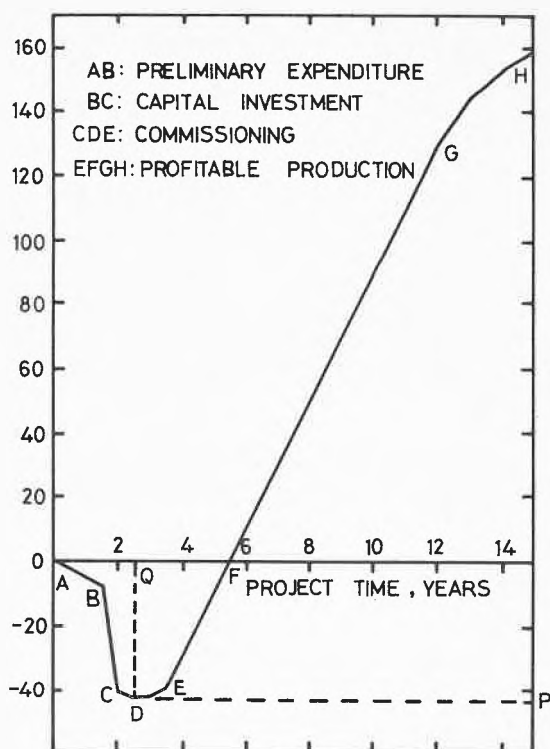


Fig. 1. Typical cumulative cash flow diagram for a project

development and this is followed by *BC*, the capital investment in plant. *CDE* is when the plant is commissioned and the curve turns upwards as a net income is obtained from product sales or cost savings. Eventually with a successful project the cash position will become positive and continue to rise.

Examples of the many cash flow diagrams of actual projects which we have studied are given in Fig. 2 and Fig. 3. Hector is the code name for a new process to recover vapour of a valuable solvent from the effluent gases of a production plant on a large scale. Eight years elapsed from inception to the successful start-up of the first major plant. Hermes is the code name for a project to convert an almost worthless by-product into a

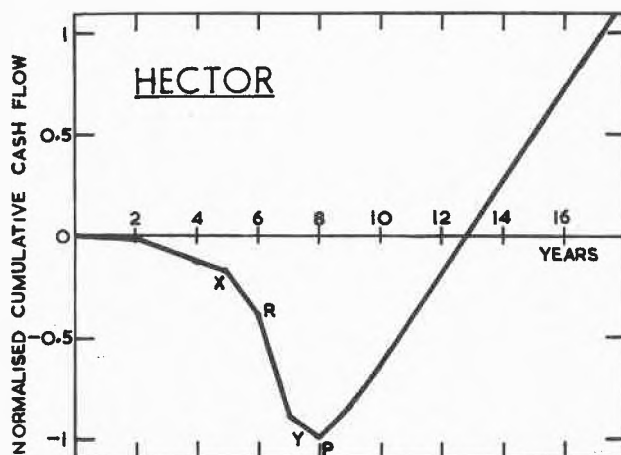


Fig. 2. Cash flow diagram of Project Hector

valuable material in short supply. After some preliminary laboratory work production was started using a pilot plant on a small scale, and it paid for itself before the investment in a larger plant was made. The steep rising part of the curve shows that it has been a very successful and profitable project. These diagrams use a normalized cash flow scale in which cash positions are given relative to the maximum cumulative expenditure. This assists in the comparison of different projects.

The financial attractiveness of a project is a function of the shape of its cash flow diagram. Several different functions are in use. Each function, or method of economic evaluation, identifies important features of the cash flow pattern and converts them into a simple numerical measure. I am not going to discuss in detail the functions which can be used, but in general they fall into three categories in which the units of the functions are those of money, time or a rate of return. Two examples from each category are given in Table 1.

Table 1. Methods of economic evaluation

Measure	Units	Examples
Money	£, \$, Francs, etc.	1. Net cash position after n years 2. Present worth
Time	Years	1. Payback time 2. EMIP
Rate of return	Percent per year	1. Return on investment 2. DCF return

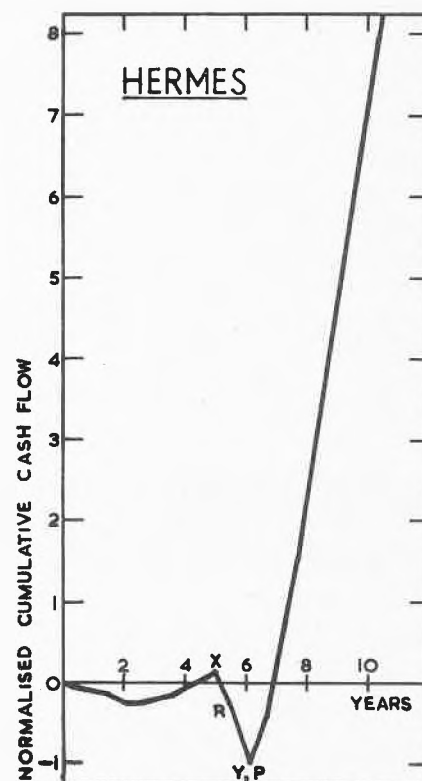


Fig. 3. Cash flow diagram of Project Hermes

Table 2. Project present value and DCF return

C_t = cash flow in year t
 n = project life
 i = discount rate
 C = cash flow as a function of t

	Present value V	DCF return I
Cash flow in yearly increments	$V = \sum_{t=0}^n \frac{C_t}{(1+i)^t}$	$\sum_{t=0}^n \frac{C_t}{(1+I)^t} = 0$
Continuous cash flow	$V = \int_0^n C \cdot e^{-it} dt$	$\int_0^n C \cdot e^{-It} dt = 0$

Present value and DCF return both take account of the so-called time value of money by discounting later cash flows back to start of a project, according to the equations shown in Table 2. The first equation gives the present value V of a project with n yearly cash flows, C_t (positive and negative), discounted at a rate i percent per year. The second equation gives the continuous form of the same relationship. For DCF return, the value of i is found which makes V zero. Present value and DCF return are illustrated in Fig. 4. Curve 1 is the original cash flow curve with no discounting. Curve 2 represents the present value of these cash flows discounted at 10% per year, and JK is the present worth of the whole pro-

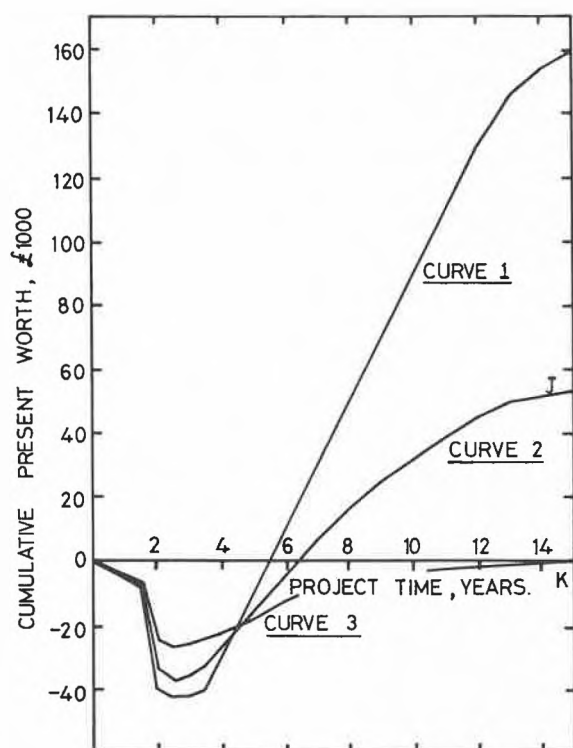


Fig. 4. Cumulative present value diagram for a project

Curve 1: No discounting
 Curve 2: Discounting at 10%. Present value = JK
 Curve 3: Discounting at DCF rate of 29%. Present value = 0

ject. For this project, if the discount rate is increased to 29% per year, curve 3 results, in which the present value is zero, and so the DCF return for this project is 29%. Another way of looking at DCF return is to regard it as the interest rate at which money could be borrowed to finance a project and just breakeven at the end, after repaying capital and interest charges. Curve 2 of Fig. 5 indicates the cumulative cash position at any time for the project, including interest payments at the DCF rate of return.

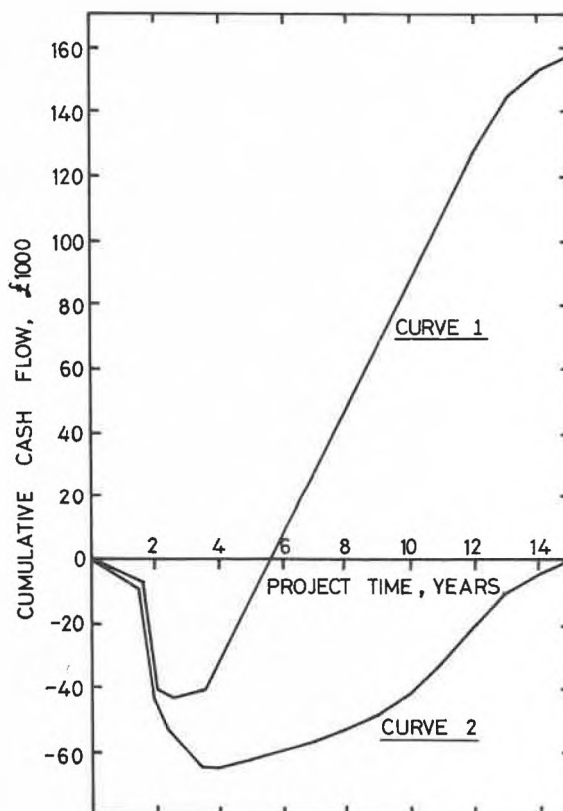


Fig. 5. Cumulative cash flow for the same project, including interest charges at DCF rate (29%)

Curve 1: Original cash flow with no discounting
 Curve 2: Cash flow including interest charges

A new function which we have developed as a result of our studies is called EMIP. This is a short-term function which has been found to correlate very well with a project's profitability. As shown in Fig. 6, EMIP is the area enclosed by the cash flow curve below the zero on the cash scale, divided by the maximum cumulative cash debt. It is equivalent to one side of a rectangle of the same area, whose other side is the maximum debt. It thus represents the equivalent period during which the maximum debt would be outstanding if it were all incurred at the same instant and all repaid at one later instant; hence the full name Equivalent Maximum Investment Period. The shorter the EMIP the more attractive a project is. EMIP is a function which takes

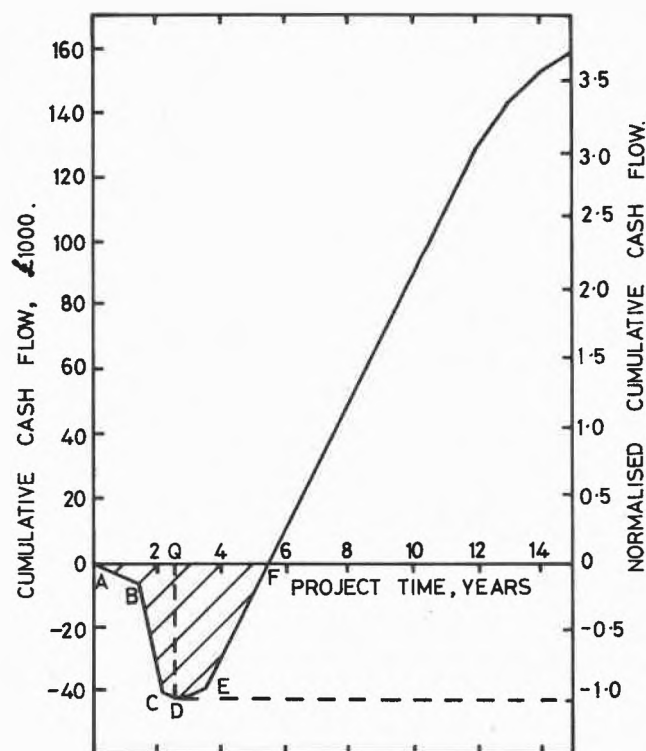


Fig. 6. Cumulative cash flow diagram for a project showing measurement of EMIP

$$EMIP = \frac{\text{Area } (ABCDEFQA)}{QD} = 2.7 \text{ years}$$

On normalized cash scale, $QD = 1$ cash flow unit

account of the pattern of cash flow as far as the break-even point and has been found to be useful in the preliminary screening of projects when the long-term position may be unclear and the later cash flows are very speculative.

Forecasting problems in new projects

When a new project is evaluated in its early stages the future cash flow is of course based on forecasts of costs, market conditions and timing. These in turn reflect the technical and other problems which have to be solved. We are also studying projects to see how forecasts about them compare with subsequent events and to find reasons for differences. We hope that some general guidelines for forecasting procedures and information accumulation during the research and development stages of a project will emerge from this work.

I can illustrate this with the example of a project we have studied which lost a lot of money. The process was a fairly simple one, chemically speaking. It was to make a particular organic compound on a large scale in a continuous process plant. The reaction required ammonia and initial laboratory research was carried out on two alternative processes, one using a 400 litre vessel and aqueous ammonia, and the other using a one litre autoclave with anhydrous ammonia. It was decided at

an early stage to concentrate further effort on the anhydrous ammonia process because corrosion problems would be less severe and the plant would be smaller, although not necessarily cheaper. The company's interpretation of the commercial situation was that production must start quickly to corner a new market before home competition and foreign imports gained a foothold. Because of this, the continuous pilot plant stage of development was omitted and a production plant was designed on data from the one litre batch laboratory equipment. The plant was built and commissioned quickly but soon ran into trouble in operation. The reactor tubes became blocked every few days and this meant frequent shut-down for cleaning them was needed. To find the cause, this full-scale plant had to be operated experimentally. It was identified as a polymeric material produced by the reaction of two by-products, one of which was recycled with the excess ammonia and so accumulated in the system. Its concentration was too low to be detected in the batch laboratory equipment, but it would undoubtedly have been found in a continuous pilot plant as it accumulated. During those delays the price of the imported product came down. Proposals were made to solve the technical problem by major modifications to the reactor system. With this additional expenditure and the reduction in the market price, economic operation could only be possible if cheaper raw materials could be found. This was not possible and the plant and the project were abandoned. The cash flow for this project in terms of forecasts made and what actually happened is summarised in Fig. 7. It can be seen that forecasts were always very optimistic compared

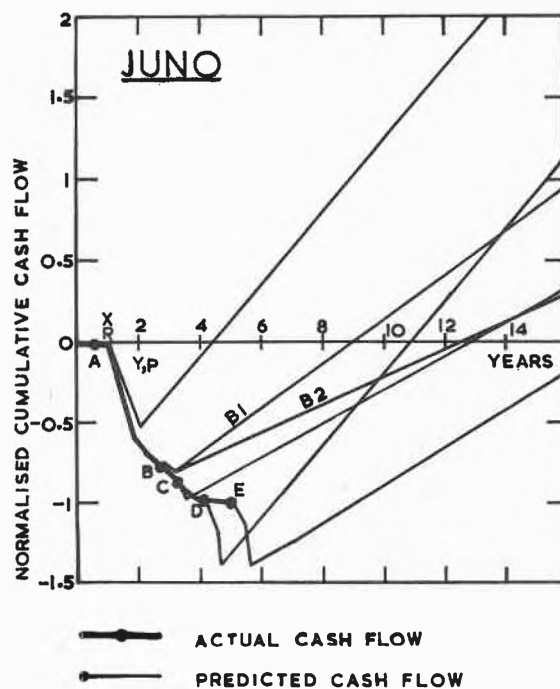


Fig. 7. Predicted and actual cash flow for Project Juno

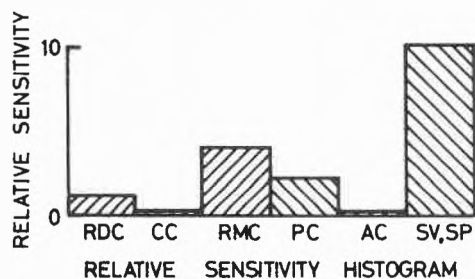


Fig. 8. Example of the sensitivity of profitability to proportional errors in component forecasts for a project

RDC Research and development costs
 CC Capital costs
 RMC Raw material costs
 PC Production costs
 SV, SP Sales volume, selling price

with what actually happened. Initially the company did not appreciate the risk it was taking in not running a continuous pilot plant before designing the production plant. On the commercial side the company failed to appreciate the implications of the trend in the international market for the product. The failure of the project was due to the combination and interaction of these technical and commercial mistakes.

Errors in some types of forecasts are of greater significance than comparable errors in others. The relative sensitivity of a project's profitability to errors in individual forecasts can be found by analysing the predicted cash flow diagram. As an example we can consider the forecast sensitivity histogram in Fig. 8 for a project which was to make a new herbicidal product. This shows the relative effects on profitability of the same

percentage errors in different forecasts. As can be appreciated from the cash flow diagram, the forecasts of sales volume and selling price are always the most significant, as together they represent the income of the project, and this must always be larger than all the cost forecasts put together. For this project, raw material costs were next most important, followed by production costs and research and development costs. Since the new product in this case utilised an existing plant, the capital investment was low. This type of analysis early in a project identifies the more important forecasts and information which is needed, so that the project can be planned accordingly.

We are also gathering data on the actual accuracy of forecasts made at different times in various projects. This work has led us to some new ideas in forecasting which are being tried out. Typical forecast accuracies are given in Fig. 9. They are for a project for the development of a process to make a new compound used in the manufacture of detergents. In each diagram of Fig. 9 the vertical error scale is relative to the actual value A and the horizontal time scale is also a relative one, from 0 at the start of research to 1.0 at the start of production. The crosses represent forecasts made at particular times and the circle the actual result. The crosses are joined in steps since a forecast usually continues to be used unchanged until a new one is made. It can be seen that the accuracy of forecasts varies, some being pessimistic and some optimistic. In particular, forecasts of product sales volume are very optimistic. This is a general conclusion from the study of several projects and has to be considered in association with the fact that, as we

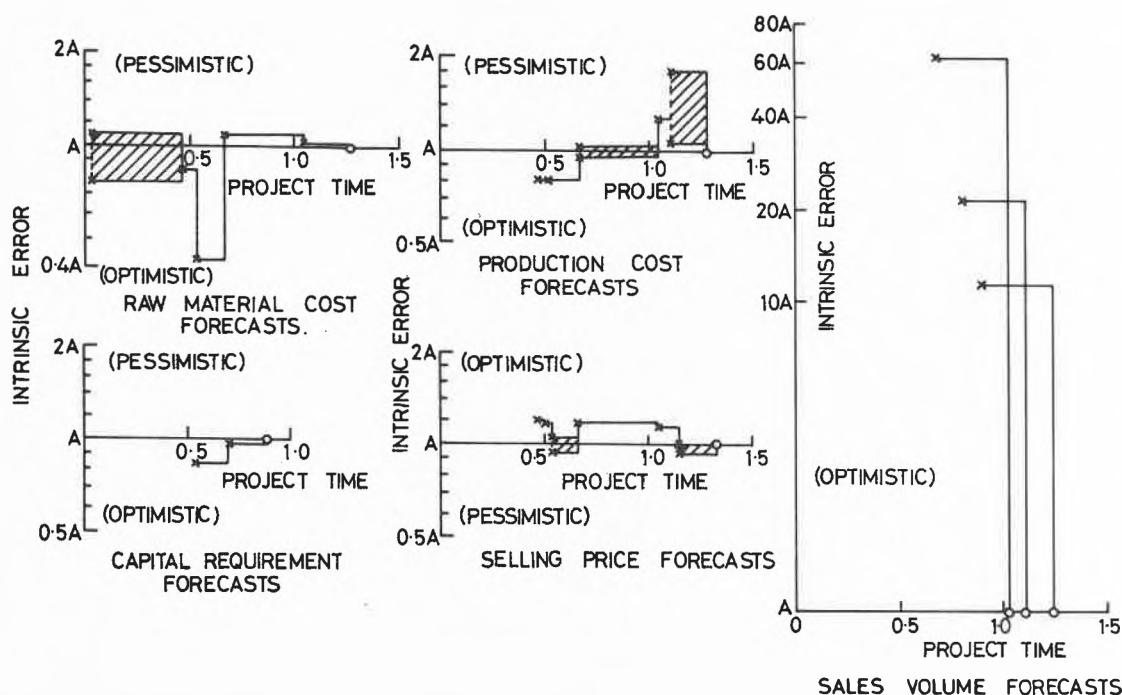


Fig. 9. Example of data on the accuracy forecasts for a project

have seen, sales forecasts are the most critical in an economic evaluation of a project.

Methods of allowing for uncertainty in project forecasts

A simple method of allowing for risks resulting from uncertain forecasts is to reduce the financial attractiveness of a project by a factor which increases as uncertainty increases. This factor is called the probability of success and is a subjective assessment of the probability that the otherwise predicted profit will be achieved. Sometimes the factor is split up into other factors, such as the probability of technological success and then, given this, the probability of commercial success.

A more sophisticated method is to generate probability distributions for individual forecasts and to combine them into a probability distribution for the whole evaluation. Mathematically this is quite complex and the assistance of a computer is needed. Such methods of treating uncertainty were originally developed for statistical forecasting and repetitive investment decisions. Their purpose is to provide help in making decisions by assessing uncertainty and risk. Their value depends on the quality of the information used and the way it is processed and presented. These more sophisticated methods of dealing with uncertainty usually require more detailed and specific information as input, and their usefulness is limited by the quality of the information available. In some situations, including the planning of new chemical processes, the use of such methods on poor data may give misleading results, and in some cases this has mistakenly brought them into disrepute.

We feel that there is a need for better, simpler methods which can take into account the practical limitations on obtainable data and realistic forecasts. In a completely novel project involving much research and development, it may be unrealistic to make forecasts in terms of probability distributions if there is no basis of past experience for estimating probabilities. Instead we can only make range forecasts without any knowledge of the shape of the distribution. We called these *credibility forecasts*. Their use leads to simpler models which are more easily applied to the type of new projects we are considering.

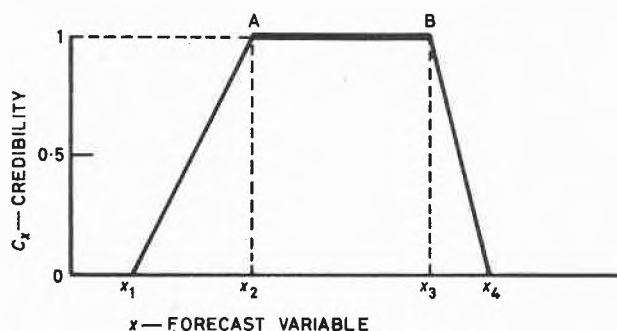


Fig. 10. Forecast range credibility diagram

Fig. 10 illustrates a credibility range forecast. Any forecast value of x between A and B has a credibility of 1, or is fully credible. Values less than x_1 or greater than x_4 have zero credibility, or are incredible. Such a forecast is made by starting with a fully credible value and moving outwards both ways until the forecaster just begins to doubt whether it is still fully credible. This establishes A and B . Similarly the outer limits are found by moving inwards from incredible regions until there is again doubt as to whether the value is still completely incredible. Alternatively, credibility can be interpreted in terms of surprise. If the forecaster would not be at all surprised if a particular value subsequently became the actual one, it is fully credible. If he would be most surprised it is incredible. Intermediate credibilities correspond to intermediate degrees of surprise. Credibility forecasts are always made in such a way that any additional information will narrow the credibility range and not extend it.

Table 3. Comparison of properties of Probability and Credibility

Situation	Probability P	Credibility C
Exhaustive forecast	Distributional $\sum P(i) = 1$	Non-distributional $C_i = 1$ for at least one alternative
Combining alternative predictions	Additive $P(A \text{ or } B) = P(A) + P(B)$	Selective $C(A \text{ or } B) = \text{greater of } C_A \text{ or } C_B$
Dependent predictions	Multiplicative $P(A \text{ and } B) = P(A) \cdot P(B A)$	Selective $C(A \text{ and } B) = \text{lesser of } C_A \text{ or } C_B$

The properties of credibility differ from probability in several important respects. These are summarised in Table 3. In each case the *mathematical* operations of probability are replaced by *selective* operations of credibility. Detailed methods of forecasting, combining forecasts and economic evaluation and interpretation using credibility have been worked out, and we are now testing and improving them by applying them to actual projects.

The selection of groups of new projects and the organisation of a research department

The study of individual projects have now led us to consider the problem of selecting the best group or combination or portfolio of projects where the financial budget, manpower and other resources of an industrial research and development organisation are limited. The simplest way, by ranking projects according to their financial returns, may not make the best use of the resources available. This is shown in a simplified way in Table 4. Here there are four projects—A, B, C and D, each of which has a benefit and uses two resources X and

Table 4. Selection by project ranking

Project	Benefit	Cost of Resource X	Cost of Resource Y	Benefit - Cost
A	10	7	2	1
B	24	6	2	16
C	16	10	1	5
D	25	4	3	18
Resource availability		17	3	

Y. If we rank them according to the net benefits in the last column, the order is D, B, C and A. But as resource Y is very limited, only D can be done and the total net benefit is 18. If instead we select B and C the resource usage is still acceptable and the total net benefit is 21, three units higher than before.

Instead of simple ranking, a method is needed based on mathematical programming which will select the combination of projects which maximises the total benefit within the stipulated resource limitations. A computer model employing the techniques of either linear programming or integer programming can be used. The model in its simplest form consists of the matrix shown in Table 5. The columns of x 's represent possible projects and the rows are constraints on projects and resources, with an objective function that maximises the total benefit. The elements of the matrix are the coefficients of the project vectors in each constraint or equation. For example, v_1 is the net benefit expected from carrying out project x_1 . The x_1 selection constraint ensures that this project cannot be duplicated, that is, that x_1 cannot be greater than 1. In practice, it will either be 0 or 1, depending on whether the project is selected or not. This is achieved by the particular iterative method of solution employed. The x_1 resource coefficients r_1 , s_1 and t_1 indicate the amount of these resources that this project will use if it is selected. The sum of the resource usage of all the projects selected must be less than or equal to the resources available, R , S and T . The solution of this optimisation problem by iterative program-

ming on a computer shows which combination of projects from those included will maximise the total benefit and make the best use of the resources.

At Nottingham we have developed this basic model in cooperation with an industrial organisation so that it simulates the situation in their Research and Development Department and it is being used by their management to provide information to help in selecting and controlling research and development projects and in recruiting new staff. There are at present 27 projects in the model, but several of them are repeated in different versions to give a choice in their timing and the resources they use. There are altogether 40 projects and versions. The resources are expressed in terms of the different types of manpower used, with their associated costs included. In this organisation there are 20 categories of professional and skilled manpower engaged on projects, according to their training, experience and level of responsibility. Some men come into more than one category, for example a particular biochemist is also a competent analytical chemist. In order to include such possible interchange of human resources, additional columns and rows are needed in the matrix. It is also convenient to add extra columns to distinguish between existing staff and new staff in particular categories which will need to be recruited. The complete matrix at present has 87 structural columns and 76 constraint rows.

The objective function in which the total benefits are maximised has been modified to enable the model to take account of risk and uncertainty, and to represent the situation for this particular organisation. Firstly, for each project version, a standard return on any subsequent capital investment needed after research has been deducted from the total benefit, where applicable, to give a discounted present value for the research benefit alone. Secondly, the benefit used is not always the absolute benefit of doing the research. It may be the incremental value of the work being done by the Research Department, compared with an alternative means of achieving the same result, for example, sponsoring research elsewhere, or buying in know-how, or taking out a licence.

The benefits for each project are given in terms of a credibility forecast instead of a single predicted value. The optimum combination of projects and project versions to select have now to be found by a series of computer runs making use of the Monte Carlo procedure of statistical analysis. A point in each project version benefit credibility range is selected independently at random by a random number generator, and these point values are then used as the objective function coefficients to solve the matrix and obtain the optimum project and project version combination for this random objective function. This operation is then repeated with other random objective functions selected from the original credibility ranges. In this way a frequency distribution of different optimum combinations is obtained (Fig. 11),

Table 5. Linear Programming Matrix for Project Selection

	Projects					
	x_1	x_2	x_3	...	x_n	
Objective function	v_1	v_2	v_3	...	v_n	= maximum
Selection constraints	1					≤ 1
		1				≤ 1
			1			≤ 1
					1	≤ 1
Resource constraints	r_1	r_2	r_3	...	r_n	$\leq R$
	s_1	s_2	s_3	...	s_n	$\leq S$
	t_1	t_2	t_3	...	t_n	$\leq T$

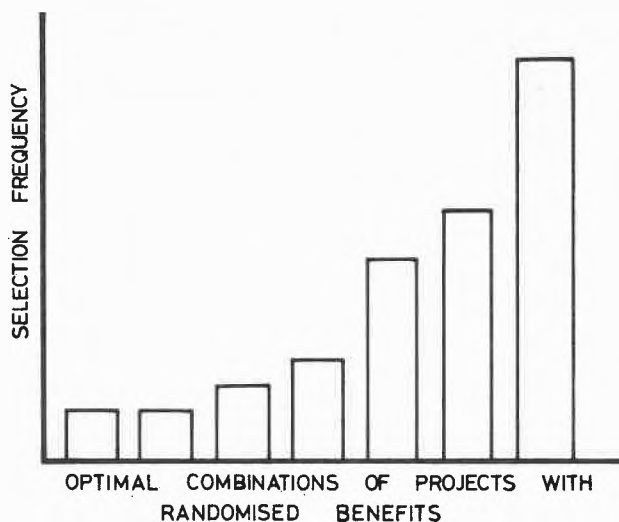


Fig. 11. Project portfolio selection frequency

and this eventually stabilises and shows that one particular combination of projects and project versions appears more frequently than any other. It follows that this most-frequently selected combination of projects and projects versions is the most robust in the face of unpredictable variations in individual benefits within the forecast ranges, and is the best one in the face of the existing uncertainty.

This type of analysis is well within the scope of a medium-sized computer. The model can easily be used to test the effects of changes in any of the data on research programmes, and can be kept up to date as some projects finish and new ones begin. It is providing a useful framework for the detailed organisation of the Research Department on which it is modelled.

Information accumulation patterns in new projects

The last facet of this general field of investigation I wish to mention views the planning of new projects as an information accumulation procedure. Research and

development, market research and other activities needed to launch a new process or a new product are means of obtaining information. The acquisition of information requires time and the use of manpower and other resources. Full information is desirable for planning and controlling a project and for making decisions in order to minimise uncertainty and risk, but spending too much money or time in obtaining it can itself have adverse effects on a project's viability. For any project there should thus be a pattern and level of information accumulation which strikes the best balance between these conflicting requirements and provides the best framework for a project to succeed.

As a first step in investigating how this can be found, we have studied the detailed information accumulation patterns of several actual projects for the development of new chemical products. Individual items of information have been assigned ratings on an index scale, depending on the degree of confidence in the information at the time, or on how thorough, precise and complete the information is. Zero on the index indicates the complete absence of information, while 5 indicates full reliable information. Intermediate numbers indicate intermediate degrees of confidence or reliability. An example of the information patterns found is shown in Fig. 12 for information on the anticipated selling price for the new production of 10 different projects. The relative time scale is from 0 at the start of research to 1 at the start of production. The numbers in boxes represent the information index level at that point in the project. Similar patterns have been prepared for about 40 items of information which affect this type of project.

We are interested in relating information accumulation to the subsequent success of a project. For this purpose we are using three inter-related measures of project success which we call financial, adaptive and execution success. The maximum attainable financial success of a project is set by external factors outside the management's control, such as market conditions. The extent to which this maximum is approached depends on how well the project enables the company to adapt

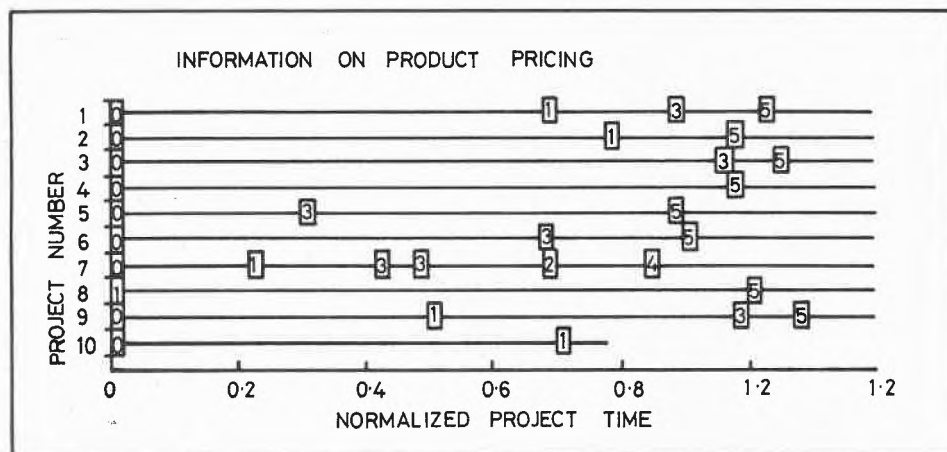


Fig. 12. Information accumulation on product pricing for a set of projects

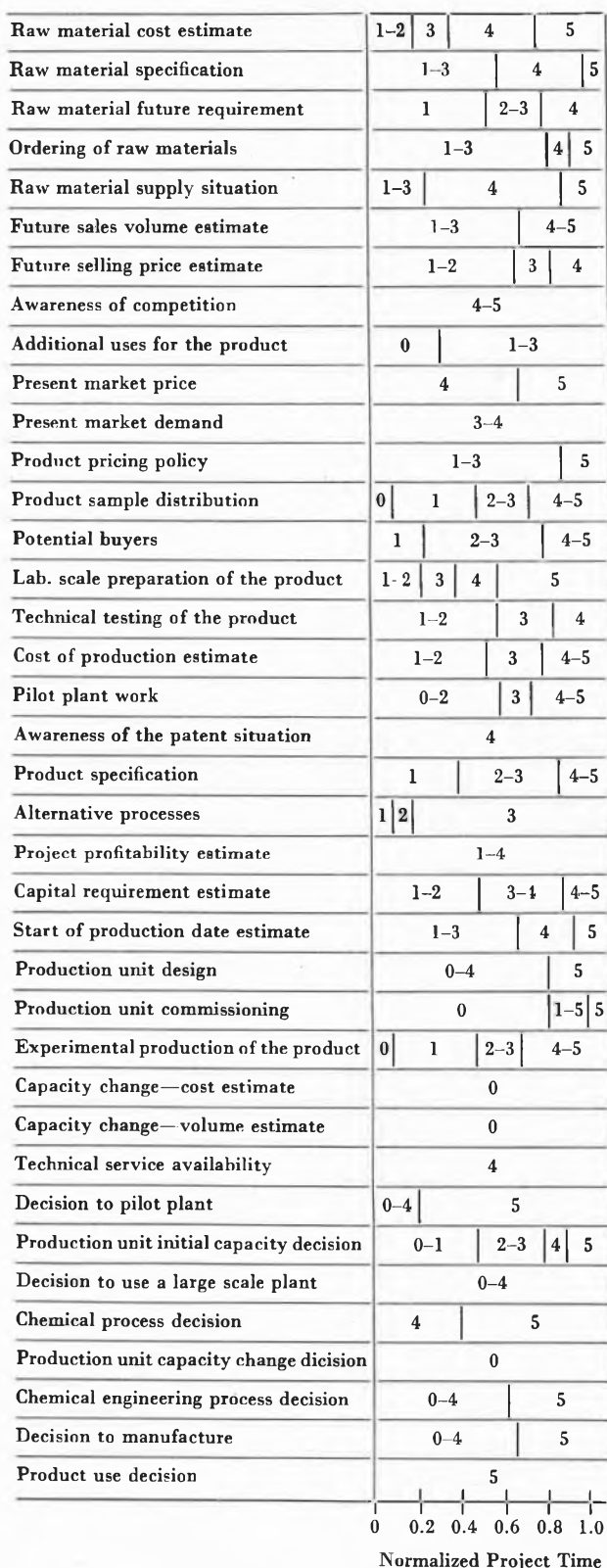


Fig. 13. Optimum information accumulation patterns

0: No information
5: Complete information

Table 6. Success ratings of a set of projects

Project	Success Ratings Adaptive	Execution	Financial
1	4	4	5
2	5	4	3
3	4	3	5
4	2	3	4
5	3	3	2
6	2	2	2
7	1	2	1
8	1	1	1
9	1	1	0
10	(no data)	3 (so far)	(no data)

Ratings 0: very bad 1: bad 2: poor
3: moderate 4: good 5: very good

to changing technology and markets, and also on how well the project is managed or executed. Table 6 shows the actual success ratings for the same ten projects, ranging from 0 (very bad) to 5 (very good). For each project, there is usually good agreement between the different types of success.

All the data on information accumulation and project success is being analysed to see if particular patterns tend to produce successful projects or unsuccessful ones. So far this has only been done by a subjective method of analysis, but means are being devised to make this sort of analysis more quantitative and objective by a network technique. Fig. 13 shows what sort of information accumulation patterns appear, from the data so far examined, to provide the best framework for a successful project. This empirical study has not produced any surprising results, but it has shown that this approach is worth following up. We are now developing the theoretical side by introducing the link between information and success, that is, the decisions made on the basis of information, and on which success depends.

Conclusion

I hope I have been able to give some idea of ways in which this study of new projects is proceeding, and how the results can be useful in planning others. This research at present is principally concerned with the research and development stages of new chemical projects, but similar useful work could also be done in other areas, such as the design, construction and operation of new processes. Chemical engineers and chemists with management responsibilities have to take decisions in all these areas, often on the basis of poor data and uncertain forecasts. Although the ability to do this cannot be properly learned except in the real situation, they can as students be equipped with an appreciation of the problems involved and a knowledge of the techniques which can help them. This type of research is therefore worthwhile both for the results it can produce, and also as a contribution to training men effectively for the chemical industry.

Further Reading

1. The strategy of process development, D. H. ALLEN and R. E. JOHNSTONE, *A. I. Ch. E.—I. Chem. E. Symposium Series 7* (1965) 67.
2. Two new tools for project evaluation, D. H. ALLEN, *Chem. Eng.* 74 (14) (1967) 75.
3. Credibility forecasts and their application to the economic assessment of R. and D. projects, D. H. ALLEN, *Operational Res. Quart.* 19 (1) (1968) 25.
4. A practical study of the accuracy of forecasts in novel projects, D. H. ALLEN and P. J. NOVEMBER, *Tripartite Chemical Engineering Conference, Session 12, Montreal (September 1968)*.
5. The concept of credibility and its use in forecasting for novel projects, D. H. ALLEN, *ibid.*
6. Optimum information accumulation patterns in the development of new chemicals; D. H. ALLEN and P. J. NOVEMBER, *Symposium on Venture Analysis, I. Chem. E. (November 1968)*.
7. Optimal selection of a research project portfolio under uncertainty, D. H. ALLEN and T. F. N. JOHNSON, *I. Chem. E. Symposium, Nottingham (April 1969)*.

Der korrosive Gefügezerfall in Theorie und Praxis*

Von F. AEBI

Gruppe für Rüstungsdienste des EMD, Thun

Summary

The disintegration of polycrystalline metallic aggregates by corrosive attack

A survey is given of various phenomena of corrosive attack effecting a disintegration of the polycrystalline structure of metallic materials.

Four morphologically different types of disintegration are described and illustrated with examples. Furthermore, some of the most important activating or inhibiting factors governing this types of corrosion are mentioned briefly. The technically important case of stress corrosion cracking is treated in some detail.

A short review of the present state of the theory of the intercrystalline and transcrystalline attack of metallic aggregates is given. Discussing the arguments for and against postulated electrochemical and mechanical mechanisms it is finally concluded that a comprehensive explanation of the phenomena cannot be given without further research and it is presumed that a uniform mechanism of crack propagation probably does not exist.

1 Einleitung

Es sollen hier unter dem Begriffe des korrosiven Gefügezerfalls diejenigen Korrosionserscheinungen zusammengefaßt betrachtet werden, die den Werkstoff vor allem innerlich, d.h. durch das Vordringen korrosiver Vorgänge in das metallische Korngefüge, zerstören. Solche Vorgänge werden vom Nichtfachmann oft gar nicht als Korrosion erkannt, weil der gewöhnliche, oberflächliche Angriff dabei so gering sein kann, daß er übersehen wird.

Die Gesamtheit dieser Erscheinungen ist sehr mannigfaltig in ihrem äußeren Bild und ebenso verwickelt in den theoretischen Zusammenhängen. In der Korrosionslehre sind die Begriffe Korngrenzenangriff, interkristalline Korrosion, Spannungsrißkorrosion u.a. hierfür geprägt worden, wobei die Grenzen in der Definition dieser Bezeichnungen etwas fließend sind. Älter sind die Na-

men, welche die Praktiker diesen, ihnen rätselhaften Werkstoff-Fehlern gegeben haben, wie z. B. Kornzerüttung, Rißalterung oder Season cracking.

Der korrosive Gefügezerfall macht die Festigkeitsberechnungen des Ingenieurs illusorisch, da er den inneren Zusammenhalt des Werkstoffes zerstört. Dadurch ergibt sich ohne wesentlichen äußeren Abtrag Bruchgefahr. Es ist daher einleuchtend, daß die Aufklärung der Ursachen und Zusammenhänge der Entstehung des korrosiven Gefügezerfalls von großer praktischer Bedeutung ist.

2 Übersicht über die Merkmale des korrosiven Gefügezerfalls

Die vorkommenden Erscheinungsformen des korrosiven Gefügezerfalls können in vier Typen eingeteilt werden, wie sie in Abb. 1 schematisch dargestellt sind. Es bedeuten dort:

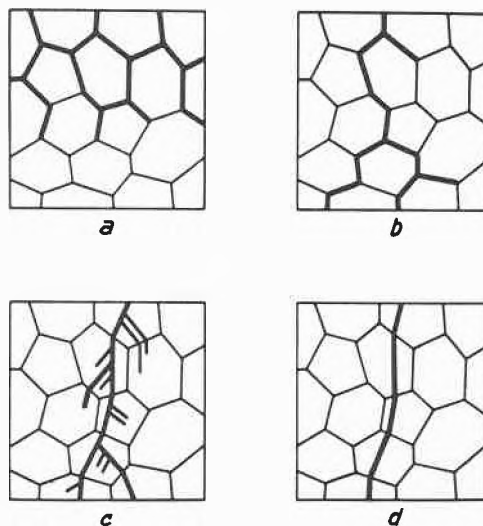


Abb. 1. Typische Erscheinungsformen des korrosiven Gefügezerfalls. Erklärung im Text

* Vorgetragen an der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, 1. Februar 1969, Basel.

- a Gefügezerfall durch allgemeinen interkristallinen Angriff, der von der Oberfläche her den Zusammenhalt der einzelnen Kristallite zerstört.
- b Interkristalliner Angriff mit Tendenz zur Rißbildung, indem die Korngrenzen senkrecht zur Oberfläche bevorzugt angegriffen werden.
- c Transkristalline verzweigte Rißbildung, d.h. quer durch die Kristallite, mit einer ausgeprägten Richtungsbeziehung zu den Gitterebenen.
- d Fast geradlinige transkristalline Rißbildung ohne wesentliche Verzweigung und ohne sichtbare Beziehung zum kristallinen Gefüge.

Zwischen den hier definierten typischen Angriffsformen gibt es auch Übergänge. Auf die Ursachen dieser Verschiedenheiten soll in Abschnitt 5 etwas näher eingegangen werden. Die Abbildungen 2 bis 5 zeigen Gefügebilder

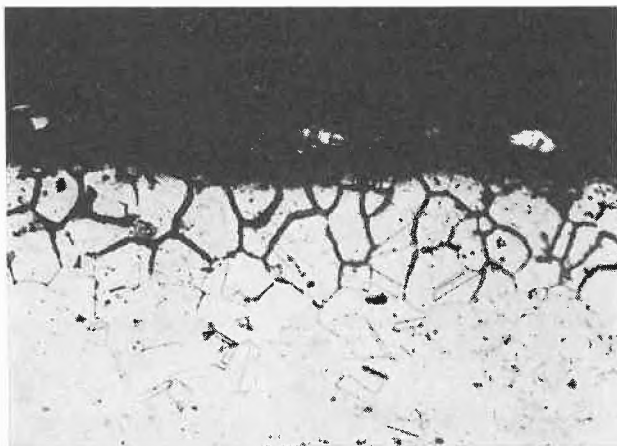


Abb.2. Interkristalliner Gefügezerfall von rostfreiem Stahl in der Nähe einer Schweißnaht

mit typischen Formen des Gefügezerfalls. Sie sollen gleichzeitig darauf hinweisen, daß diese Angriffsformen in sehr verschiedenartigen Werkstoffen vorkommen können.



Abb.3. Interkristalline Rißbildung in einer AlZnMg1-Legierung



Abb.4. Transkristallin-verzweigte Risse in Messing Ms72, Riß durch Biegen geöffnet

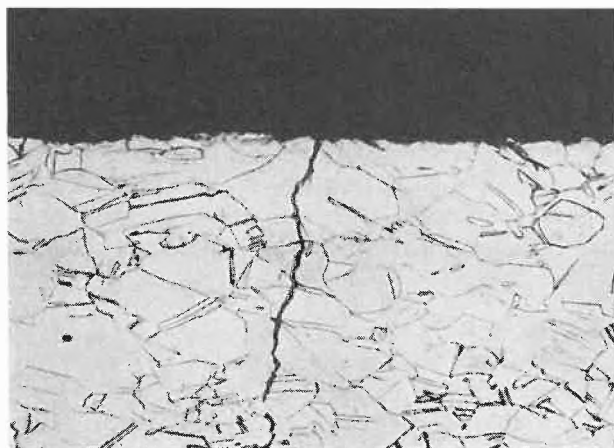


Abb.5. Transkristalliner Riß in Ms72

3 Vorbedingungen des korrosiven Gefügezerfalls

Nicht jedes System Metall/Angriffsmittel zeigt Gefügezerfall. Dieser ist an zahlreiche Voraussetzungen gebunden, die sowohl den Werkstoff als solchen wie auch das Angriffsmittel und weitere äußere Einwirkungen betreffen können. Nachstehend sollen einige wichtige allgemeine Tatsachen und Regeln kurz umschrieben werden.

3.1 Werkstoff

3.1.1 *Unlegierte Metalle* zeigen nur in seltenen Fällen Korngrenzenangriff^{1,2}. Eine eigentliche Rißbildung ist unbekannt.

3.1.2 *Legierungen* erleiden in bestimmten Angriffsmitteln und unter weiteren Voraussetzungen Gefügezerfall, wobei vom Standpunkte des Verlaufes und der Verursachung aus eine Unterteilung der anfälligen Legierungen in folgende Gruppen zweckmäßig ist:

- Homogene Mischkristalle
- Übersättigte Mischkristalle
- Mehrphasige Gefüge

¹ P.LACOMBE und N.YANNAQUIS, *Mét. et Corr.* 22 (1947) 35.

² D.ALTENPOHL, *Z. Metallkde.* 48 (1957) 311.

3.1.3 *Zusätze und Verunreinigungen* wurden früher allgemein als schädlich und den Gefügezerfall fördernd betrachtet. Bis heute sind aber zahlreiche Fälle bekanntgeworden, die eine hemmende Wirkung von Fremdzusätzen beweisen. Dies gilt vor allem für übersättigte Mischkristallsysteme³. Bei homogenen Mischkristallen wird auch bei Verwendung reiner Komponenten eine grundsätzlich bestehende Anfälligkeit für Gefügezerfall nicht verringert. Auch hier können Zusätze hemmend wirken⁴.

3.1.4 *Die metallurgische Vorgeschichte* des Werkstoffs beeinflusst die Anfälligkeit für Gefügezerfall unter Umständen wesentlich. Unterschiede bestehen z. B. zwischen rekristallisiertem und mechanisch verformtem Material. Andererseits haben speziell bei übersättigten Mischkristallen die vorausgegangenen härtenden Wärmebehandlungen einen großen Einfluß. Bei vergütbaren Aluminiumlegierungen sind die bei tiefen Temperaturen ausgelagerten hochfesten Zustände allgemein anfälliger als die bei höheren Temperaturen vergüteten Werkstoffe⁵. Bei rostfreien austenitischen Stählen ohne spezielle Stabilisatoren führt eine nachträgliche Erwärmung, z. B. durch Schweißen, leicht zur Anfälligkeit für interkristallinen Zerfall (vgl. Abb. 2).

3.2 *Korrosionsmittel*

Abgesehen von den Leichtmetalllegierungen, die bereits durch feuchte Luft oder Wasser Gefügezerfall erleiden können, sind die Angriffsmittel ausgeprägt spezifisch wirksam. So werden Cu-Zn-Legierungen (Messing) von ammoniakhaltigen Mitteln wie feuchte, NH₃-haltige Luft oder Kupfertetramminlösungen angegriffen, Cu-Au-Legierungen dagegen nicht. Umgekehrt wirkt Ferrichlorid spezifisch auf Cu-Au, nicht aber auf Cu-Zn⁶.

Heiße konzentrierte Chloridlösungen bewirken transkristallinen Angriff bei austenitischen rostfreien Stählen.

3.3 *Mechanische Spannungen*

Gleichzeitig mit dem Korrosionsangriff wirkende mechanische Spannungen spielen in vielen Fällen eine entscheidende Rolle. Wo durch Mitwirkung mechanischer Spannungen ein rißartiger Gefügeangriff zustande kommt, spricht man von *Spannungsrißkorrosion*.

Abb. 6 zeigt schematisch den Effekt des Zusammenwirkens. Für die Praxis ist diese Korrosionsart von großer Bedeutung, da in technischen Objekten innere Spannungen, herrührend von Ver-

arbeitungsprozessen oder äußeren Beanspruchungen, fast unvermeidlich sind. Es braucht dann nur den Kontakt mit dem spezifischen Angriffsmittel, um den Gefügezerfall einzuleiten.

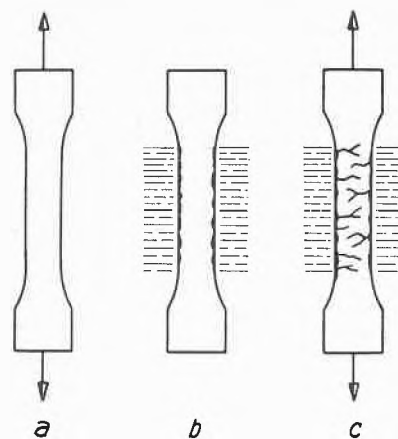


Abb. 6. Zum Begriff der Spannungsrißkorrosion

- a Spannung ohne Korrosion
- b Korrosion ohne Spannung
- c Korrosion mit Spannung

4 Beispiele von praktischer Bedeutung

Die nachstehenden Beispiele sollen einige wichtige Fälle von korrosivem Gefügezerfall etwas näher beschreiben, ohne auf die theoretischen Hintergründe der Erscheinungen tiefer als nötig einzugehen. Der Stand der Theorie des Gefügezerfalls soll im nächsten Abschnitt zusammenfassend besprochen werden.

4.1 *Der interkristalline Kornzerfall von Blei*

Ohne sichtbaren Einfluß von Spannungen erleidet Blei in gepufferten nitrathaltigen Lösungen einen allgemeinen interkristallinen Gefügezerfall. Dies ist im Hinblick auf die Korrosion der Bleimäntel von Telefonkabeln im Boden von erheblicher technischer Bedeutung. Der Mechanismus dieses Angriffs wurde bereits sehr früh von THIEL untersucht⁷, wobei folgende wesentliche Erkenntnisse gewonnen wurden:

- Der Angriff verläuft als elektrochemischer Prozeß mit unterscheidbaren anodischen und kathodischen Zonen.
- Die Korngrenzen verhalten sich anodisch, wobei aber die Zwillingskorngrenzen unangegriffen bleiben (Abb. 7).
- Die kathodische Reaktion verläuft unabhängig von einer äußeren Sauerstoffzufuhr als Reduktion von Nitraten zu Nitrit, welches sich in den Spalten zwischen den Körnern als Bleinitrit abscheidet.

³ H. KLATTE, *Werkst. u. Korros.* 7 (1956) 708.

⁴ H. STEINLE, *Metall* 9 (1955) 492.

⁵ W. GRUHL und H. CORDIER, *Z. Metallkde.* 55. (1964) 577.

⁶ L. GRAF, *Werkst. u. Korros.* 18 (1967) 1.

⁷ A. THIEL, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 53 (1920) 1066.



Abb. 7. Korngrenzenangriff an Blei durch essigsaurer Nitratlösung. Risse durch Biegen geöffnet. Man beachte die nicht angegriffenen Zwillingskorngrenzen

4.2 Die interkristalline Spannungsrißkorrosion bei Aluminiumlegierungen

Zufolge ihres unedlen Potentials sind Aluminiumlegierungen grundsätzlich bereits im Kontakt mit Wasser unbeständig. Ihre praktische Widerstandsfähigkeit verdanken sie der schützenden, spontan gebildeten Oxydschicht. Es ist daher nicht verwunderlich, daß bereits durch eine feuchte Umgebung Gefügezerfall ausgelöst werden kann, wenn die weiteren Voraussetzungen dazu gegeben sind. Als Voraussetzung für diese Anfälligkeit wird meist eine zusammenhängende Haut feiner Ausscheidungen angenommen, welche sich als sekundäre Phase an den Korngrenzen des übersättigten Mischkristalls bildet. Dieser ungünstigen Verteilungsart von Ausscheidungen kann durch zweckmäßige Führung der Wärmebehandlung sowie durch keimbildende Zusätze wie Ti und Cr entgegengewirkt werden⁸.

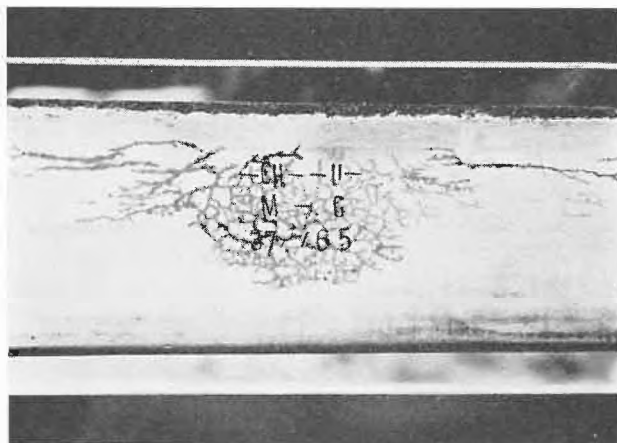


Abb. 8. Unzweckmäßig wärmebehandeltes Profil aus AlZnMg1 mit inneren Spannungen, zum Teil durch das Einschlagen von Ziffern entstanden. Risse mit Farbspray verdeutlicht.

Abb. 8 zeigt Schäden an Profilen einer schweißbaren selbstaushärtenden Legierung des Typs AlZnMg1, bei welchen durch ungeeignete Wärmebehandlung und innere Spannungen durch das Einschlagen von Ziffern die Voraussetzungen für Spannungsrißkorrosion geschaffen wurden.

4.3 Der Gefügezerfall von Messing in feuchtem NH_3 -Dampf

Je nach Konzentration des NH_3 verläuft der Angriff entweder als allgemeiner interkristalliner Kornzerfall oder als interkristalline bis zum Teil transkristalline verzweigte Spannungsrißkorrosion. Die Anfälligkeit steigt mit zunehmendem Zinkgehalt des Messings. Legierungen mit weniger als 15% Zink sind praktisch unempfindlich. Die durch NH_3 -Einwirkung erzeugten Risse verlaufen annähernd senkrecht zu den vorhandenen Zugspannungen, so daß sich an Testproben ein eindruckliches Bild der Spannungsverteilung ergibt (Abb. 9). Die NH_3 -Empfindlichkeit von Messing ist für die Praxis von Bedeutung, weil verpackt gelagerte Messinggegenstände mit hohen inneren Spannungen oft bereits durch sehr geringe Ammoniakkonzentrationen in der Luft aufreißen können. Das Ammoniak stammt meist aus dem Packmaterial, entweder aus dem bakteriellen Abbau von Eiweißen (Leime, Schimmelbefall usw.) oder aus Abspaltprodukten aus Kunststoffen (Phenolharze mit Urotropin als Kondensationsbeschleuniger). Bei höherer Luftfeuchtigkeit kann sich auf der Messingoberfläche dank der vorhandenen Wasserhaut eine beachtliche NH_3 -Konzentration einstellen⁹.

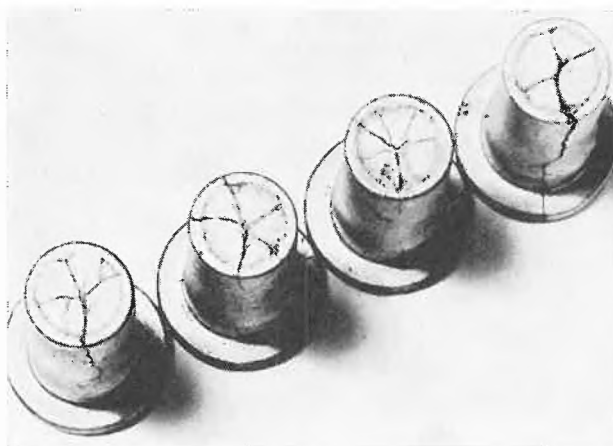


Abb. 9. Mit Kreidemehl vollgepreßte Näpfe aus Ms72 nach mehrtägiger Lagerung über verdünnter NH_3 -Lösung. Methode vgl. ⁹

4.4 Korrosionsähnliche Wirkung flüssiger Metalle

Äußerlich dem NH_3 -Gefügeangriff sehr ähnliche Rißerscheinungen werden an Messing durch Quecksilbereinwirkung erzeugt. Diese Erschei-

⁸ P. LACOMBE, *Mét. et Corr.* 31 (1956) 337.

⁹ F. AEBI, *Z. Metallkde.* 49 (1958) 63.



Abb. 10. Wirkung von Quicksilberlösung auf Messing mit inneren Spannungen. Näheres vgl. Text

nung wird seit sehr langer Zeit zur Prüfung von Messingteilen auf innere Spannungen verwendet¹⁰. Abb. 10 zeigt rechts einen mit inneren Spannungen aus der Verarbeitung behafteten Messinggegenstand, der einige Stunden in eine verdünnte HgCl_2 -Lösung getaucht war. Links ein gleicher Gegenstand, der vor dem Eintauchen einer Entspannungsbehandlung bei 200° unterzogen wurde. Über das Eindringen des Quicksilbers in das Gefüge ist theoretisch noch wenig bekannt^{11, 12}, ebenso über die mit Lötbrüchigkeit und Warmrissigkeit bezeichneten Erscheinungen¹³.

5 Zur Theorie des korrosiven Gefügezerfalls

5.1 Grundfragen

Trotz vieler Tagungen und Symposien, vor allem über Spannungsrißkorrosion¹⁴, ist man von einheitlichen Auffassungen über Ursachen und Zusammenhänge der einzelnen Erscheinungen noch weit entfernt. Sicher ist, daß es sich in ihrer Gesamtheit um äußerst komplizierte Vorgänge handelt. Es können hier nur einige wichtige Fragen kurz gestreift werden.

Die durch die Theorie zu beantwortenden Grundfragen lassen sich aus dem in den vorausgehenden Abschnitten Gesagten wie folgt formulieren:

- Welches sind die auslösenden und treibenden Kräfte des Gefügeangriffs, und welche Beziehungen bestehen zum allgemeinen elektrochemischen Mechanismus der Korrosion?

¹⁰ DIN Norm 1785; ASTM Standard B 154; US Spec. MIL-B-50 A; vgl. auch S. HELLSING u. a., *Werkst. u. Korros.* 8 (1957) 569.

¹¹ W. D. ROBERTSON, *AIIME J. Metals* 3 (1951) 1190.

¹² L. GRAF und J. BUDKE, *Z. Metallkde.* 46 (1955) 378.

¹³ R. HANNESSEN, U. HEUBNER und V. SCHUMACHER, *Z. Metallkde.* 58 (1967) 423.

¹⁴ *Korrosion IX*, Diskussionstagung in Frankfurt am Main, 5./6. Februar 1957, Verlag Chemie, Weinheim 1958. TH. N. RHODIN (Editor), *Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture*, Symposium, Pittsburgh 2./3. April 1959, Interscience, New York 1959.

- Wo liegt der Grund für die Immunität der reinen Metalle und die Anfälligkeit der Legierungen für Rißbildung?
- Wie ist die Spezifität der Angriffsmittel für einzelne Legierungssysteme zu erklären?
- Welches ist die Rolle der mechanischen Spannungen im Ablauf des Gesamtvorganges?
- Welche Kriterien entscheiden über den interkristallinen oder transkristallinen Verlauf des Gefügeangriffs?

Es sollen hier die zwei Gesichtspunkte der elektrochemischen Vorgänge und der mechanischen Spannungen in den Mittelpunkt gerückt werden.

5.2 Die Rolle der elektrochemischen Vorgänge

Das Vordringen des korrosiven Angriffs ins Gefüge bedingt einerseits die bevorzugte Auflösung von Metall in der Tiefe der Risse und Spalten als anodische Teilreaktion und andererseits den Ablauf einer kathodischen Teilreaktion (Aufnahme der freigesetzten negativen Ladungen) in genügend naher Umgebung der Anode. Das einfachste Modell eines solchen Mechanismus ist in Abb. 11 dargestellt.

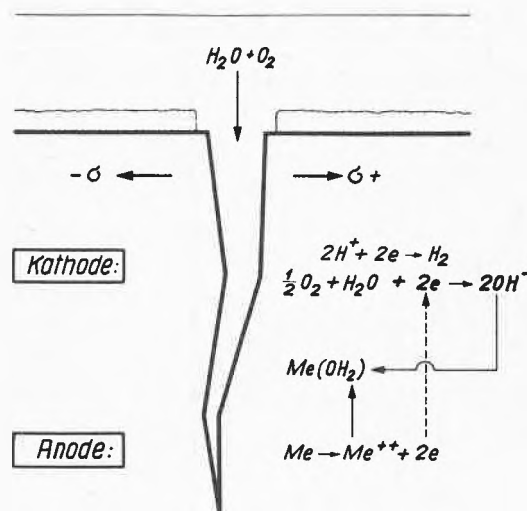


Abb. 11. Schema eines Lokalelementes bei Spannungsrißkorrosion, vereinfacht

5.2.1 Die Natur des anodischen Pfades durch das Gefüge ist ein Grundproblem der Theorie der Gefügekorrosion¹⁵. In Abb. 12 sind die wichtigsten, heute in Betracht gezogenen Strukturmöglichkeiten anodischer Pfade schematisch dargestellt:

- Anreicherung gelöster Fremdatome an den Korngrenzen der Mischkristalle,
- Anreicherung der auf Zwischengitterplätzen eingebauten kleinen Atome H, C, N an den Versetzungslinien,

¹⁵ D. TROMANS und J. NUTTING, *Corrosion* 21 (1965) 143.

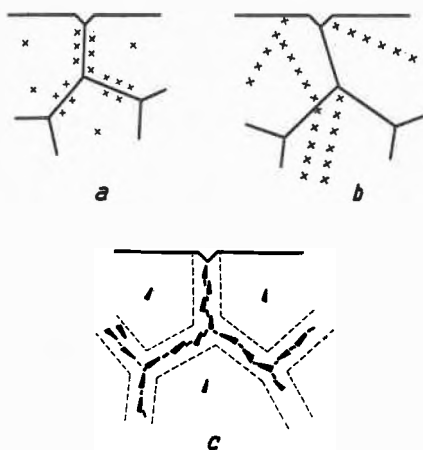
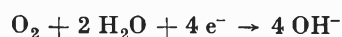


Abb. 12. Möglichkeiten anodischer Pfade im Gefüge. Erklärung im Text

- c Ausscheidung sekundärer Phasen längs der Kristallitgrenzen übersättigter Mischkristalle, unter gleichzeitiger Verarmung einer beidseitigen Randzone.

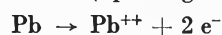
5.2.2 Die kathodische Teilreaktion bestimmt im aktiven Korrosionselement die Angriffsgeschwindigkeit. Die an Oberflächen normalerweise ablaufende kathodische Reaktion



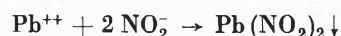
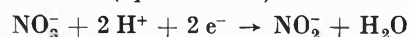
muß bei Lokalelementen in der Tiefe des Gefüges als gehemmt betrachtet werden, infolge des langen Diffusionsweges des Sauerstoffs und der Polarisationswirkung des gebildeten Alkalis.

Die spezifische Wirkung bestimmter Angriffsmittel auf bestimmte Metalle oder Legierungen läßt sich so deuten, daß die betreffenden Agenzien einen wesentlich günstigeren, von der Zudiffusion von Sauerstoff unabhängigen kathodischen Depolarisationsprozeß anbieten. Ein einfaches Beispiel wurde bereits in Abschnitt 4.1 erwähnt. Der interkristalline Gefügezerfall von Blei in gepufferten Nitratlösungen spielt sich in folgenden Teilreaktionen ab:

Anode (Spaltengrund):



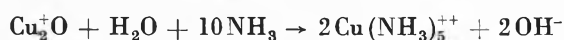
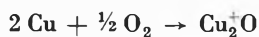
Kathode (Spaltenwand):



Wesentlich verwickelter ist die entsprechende Wirkung von NH_3 im Falle des Messings. Bei hohen NH_3 -Konzentrationen, wo ein Gefügezerfall ohne wesentlichen Einfluß von Spannungen eintritt,

geht die Reaktion nach PUGH und WESTWOOD¹⁶ über folgende Stufen:

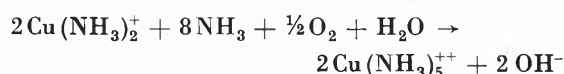
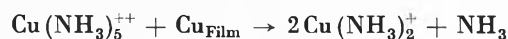
Oberfläche:



Rißgrund (Anode):



Rißwand (Kathode):



Die anodische Reaktion besteht demnach aus der selektiven Herauslösung des Zinks aus Gefügefehlstellen durch das oberflächlich gebildete Kupferpentammin-Ion. Die primäre kathodische Reaktion erfolgt auch hier unabhängig von zudiffundierendem Sauerstoff durch Reduktion von Kupferpentammin-Ionen zu einwertigen Amminkomplexen. Der Sauerstoff spielt nur eine sekundäre Rolle durch die Regenerierung der kathodisch reduzierten Kupfer-Ionen zu $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{++}$, was außerhalb der eigentlichen Korrosionszone geschehen kann.

5.3 Die Rolle der mechanischen Spannungen

Die frühere Vermutung, daß Mischkristalle oder deren Korngrenzen unter Einwirkung mechanischer Spannungen ein unedleres Potential annehmen, hat sich nicht bestätigen lassen¹⁷. Über das Zusammenwirken von chemischen und mechanischen Faktoren bei der Spannungsrißkorrosion gibt es zwei grundsätzlich verschiedene Vorstellungen, welche beide mit experimentellen Argumenten gestützt werden können. In neuester Zeit scheint sich eine Synthese beider Standpunkte abzuzeichnen.

5.3.1 Die Filmrißtheorie

Das Eindringen der Korrosion ins Gefüge wird hier im Sinne der in Abschnitt 5.2 dargestellten elektrochemischen Mechanismen erklärt. Der Anstoß zum Angriff wird dadurch gegeben, daß die mechanischen Zugspannungen den schützenden Oberflächenfilm aufreißen. Eine Stütze dieser Ansicht liefert die Tatsache, daß durch zunehmende kathodische Belastung spannungsrißanfälliger Proben die Rißbildung stufenweise verzögert und schließlich ganz verhindert werden kann¹⁸. Nach Aufhebung der kathodischen Belastung ist die Anfälligkeit wieder vorhanden.

¹⁷ H. GERISCHER, *Werkst. u. Korros.* 8 (1957) 394.

¹⁸ V. V. ROMANOV, *Zhur. Priklad. Khim.* 29 (1956) 1191; nach *Chem. Abstr.* 51 (1957) 8627 a/d.

¹⁶ E. N. PUGH und A. R. C. WESTWOOD, *Philos. Mag.* 13 (1966) 167.

Die Filmrißtheorie ist ferner imstande, das Rißverhalten rostfreier Stähle wie folgt zu erklären: Wie in Abb. 13 dargestellt, reißt bei oberflächlicher Verformung durch hohe Gleitstufen (coarse slip) der schützende Film über weite Strecken auf, während bei niedrigen Gleitstufen (fine slip) nur sehr kleine Anteile der Metalloberfläche bloßgelegt werden. Nach SWANN¹⁹ ist die ausgeprägte Anfälligkeit austenitischer rostfreier Stähle für transkristalline Spannungsrißkorrosion der Grobgleitung zuzuschreiben, während martensitische Stähle, die Feingleitung zeigen, nicht rißanfällig sind.

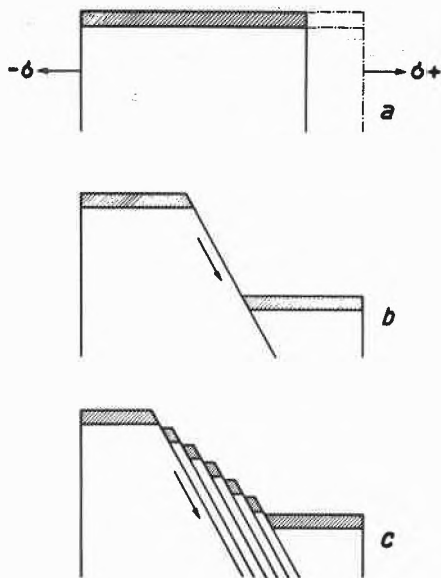


Abb. 13. Zur Filmrißtheorie. a) Intakter Film unter Spannung, b) Filmriß bei Grobgleitung, c) Filmriß bei Feingleitung

5.3.2 Die Kerbrißtheorie

Seit den Arbeiten von GRIFFITH und SMEKAL über den Mechanismus des Sprödbruchs²⁰ ist bekannt, daß die zum Weiterreißen einer Kerbe in spröden Körpern notwendige Grenzspannung σ_g mit dem Elastizitätsmodul E , der Rißfläche c und der Oberflächenenergie γ in folgender Beziehung steht:

$$\sigma_g \sim \sqrt{\frac{E\gamma}{c}}$$

Eine Verringerung der Oberflächenenergie im Kerbgrund verkleinert demnach die Grenzspannung, die zum Weiterreißen gerade noch ausreicht. Ein in den Riß eindiffundierendes Agens kann somit, falls das Reaktionsprodukt mit der Kerbumgebung eine niedrigere Oberflächenenergie besitzt, einen im Griffith-Gleichgewicht befindlichen Riß zum Weiterreißen veranlassen, wie dies in Abb. 14 schematisch dargestellt ist.

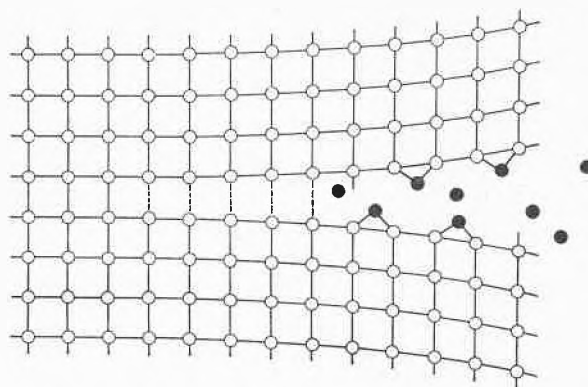


Abb. 14. Zur Kerbrißtheorie. Erniedrigung der Griffith-Spannung durch chemisch aktives Agens (nach SWANN¹⁹)

Bei dieser Theorie ist das anfängliche Vorhandensein von Kerben und Rissen an der Oberfläche eine Voraussetzung, während dem korrosiven Mittel steuernde Funktionen zukommen.

Der Angriff braucht nach der Kerbtheorie nicht elektrochemisch zu sein. Eine starke Stütze dieser Anschauungen besteht darin, daß organische Agenzien an Kunststoffen bei Anwesenheit innerer Spannungen Risse erzeugen, die den Spannungs-korrosionsrissen völlig analog sind (Abb. 15). Ein ernsthafter Einwand besteht in der Tatsache, daß Metallkristalle unter normalen Bedingungen nicht als spröde Körper betrachtet werden dürfen und die an Kerben vorhandenen Spannungsspitzen durch plastisches Fließen abgebaut werden. Eine Ausnahme stellen Korrosionsvorgänge dar, bei welchen kathodisch Wasserstoff gebildet wird und vom Metallkristall aufgenommen werden kann. Gelöster

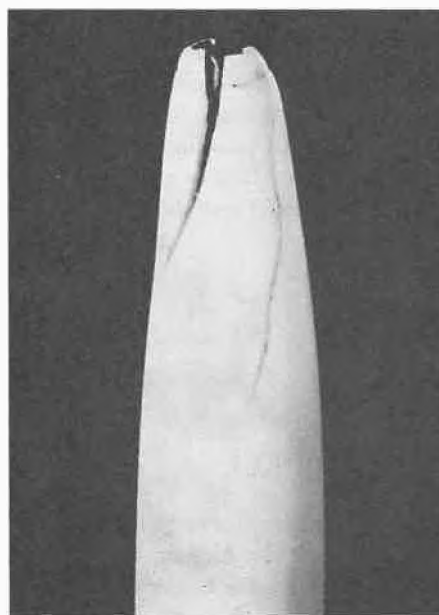


Abb. 15. Kugelschreiberspitze aus Acetylcellulose mit «Spannungsrißkorrosion», hervorgerufen durch Schreibflüssigkeit und innere Spannungen

¹⁹ P. R. SWANN, *Scientific American* 1966 (Februar) 72.

²⁰ Vgl. H. A. COTTRELL, *The Mechanical Properties of Matter*, J. Wiley, London 1964, S. 342 ff. H. RUMPF, *Materialprüfung* 3 (1961) 253.

Wasserstoff wirkt versprödet und liefert die Voraussetzungen für den von der Kerbrißtheorie postulierten Mechanismus.

5.3.3 Synthese beider Theorien

SWANN und NUTTING²¹ haben die Rißausbreitung bei Spannungsrißkorrosion an rostfreiem Stahl in heißen konzentrierten Chloridlösungen elektronenmikroskopisch verfolgt. Ihre Feststellungen führen zum Schluß, daß hier sämtliche oben diskutierten Faktoren wechselweise zur Wirkung kommen:

1. Rißbildung im Schutzfilm durch mechanische Zugspannungen und Bloßlegung der freien

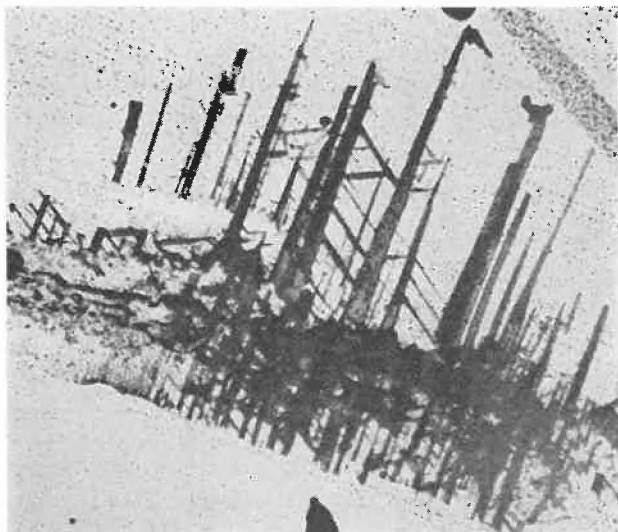


Abb.16. EM-Abdruckbild transkristallin wachsender Korrosionstunnels in rostfreiem Stahl (aus NIELSEN²²)

²¹ P. R. SWANN und J. NUTTING, *J. Inst. Metals* 88 (1960) 478.

Legierungsoberfläche, entsprechend Abb.13a und b.

2. Unvollständige Ausheilung des Schutzfilmes und Durchdringung desselben durch die Chloridionen.
3. Eindringen der Korrosion durch Chlorid entlang anodischer Pfade, transkristallin entlang kristallographischer Vorzugsrichtungen. Die anodischen Pfade haben die Gestalt verzweigter Tunnels, welche untereinander verbunden sind und Korrosionsprodukte enthalten (Abb.16).
4. Aufreißen des derart unterminierten Kristalls entlang der vorgebildeten Kerben unter dem Einfluß der mechanischen Spannungen.

6 Schlußbemerkungen

Das praktisch wichtige Gebiet des korrosiven Gefügezerfalls ist wissenschaftlich noch bei weitem nicht vollständig erforscht, trotz der großen Fortschritte, die in den letzten Jahren erzielt wurden.

Der lange gesuchte, allgemein gültige Mechanismus des Gefügeangriffs und insbesondere der Spannungsrißkorrosion scheint nicht zu existieren. Vielmehr ist die Anfälligkeit jedes einzelnen Systems dem Zusammenwirken einer Reihe spezifischer physikalischer, kristallographischer und chemischer Gegebenheiten zuzuschreiben.

Die genaue Aufklärung dieser Prozesse im Einzelfalle ist die Voraussetzung für die wirksame Abwehr praktischer Schäden und Gefahren, welche heute noch durch den korrosiven Gefügezerfall hervorgerufen werden.

²² N. A. NIELSEN, *Corrosion* 20 (1964) 1042.

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 die Umsetzung von 1,1,2,2-Tetrakis-brommethyl-cyclopropan und 1,1,2,2-Tetrakis-brommethyl-cyclobutan mit Zink bzw. Natrium*

Summary

The reactions of the tetrabromocompounds I and VIII with zinc and sodium are described. I and VIII with zinc dust in aqueous ethanol give the hydrocarbons II, and IX, X respectively; with sodium in absolute dioxane they yield the hydrocarbons II, III, IV, V, VI, and IX, XII, XIII, XIV respectively.

Im Zuge unserer Arbeiten über spirozyklische Kohlenwasserstoffe mit Cyclopropan-Ringen^{1, 2, 3} und über trizyklische Verbindungen mit zwei gemeinsamen Kohlenstoffatomen^{4, 5, 6} schien uns die Umsetzung von 1,1,2,2-Tetrakis-brommethyl- bzw. 1,1,2,2-Tetrakis-jodmethyl-cycloalkanen mit Zink, Natrium, Lithiumamalgam und Lithiumphenyl von Interesse, wodurch Zugang zu bei-

den Reihen möglich sein sollte. Für derartige Reaktionen sind drei Abläufe denkbar:

- 1,4-Eliminierung unter Fragmentierung (1) und Sekundärreaktionen, Gustavson- bzw. Freund-Reaktion zu spirozyklischen Kohlenwasserstoffen (2) und
- intramolekulare Wurtz-Reaktion zu Propellanen (3).

* Eingegangen am 3. April 1969.

¹ E. BUCHTA und W. MERK, *Liebigs Ann. Chem.* 695 (1966) 34.

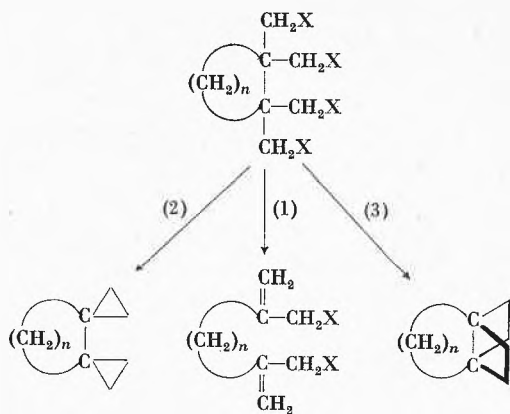
² E. BUCHTA und W. MERK, *Liebigs Ann. Chem.* 716 (1968) 106.

³ E. BUCHTA und W. MERK, *Chimia* 22 (1968) 193.

⁴ E. BUCHTA und S. BILLENSTEIN, *Liebigs Ann. Chem.* 702 (1967) 38.

⁵ E. BUCHTA und S. BILLENSTEIN, *Liebigs Ann. Chem.* 702 (1967) 51.

⁶ E. BUCHTA und A. KRÖNIGER, *Chimia* 22 (1968) 430.



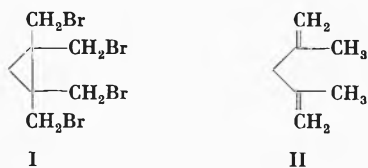
und Sekundärreaktionen; X = Br, J

Umsetzung von 1,1,2,2-Tetrakis-brommethyl-cyclopropan (I) mit Zink

I wurde durch 11 stündiges Kochen von 1,1,2,2-Tetrakis-hydroxymethyl-cyclopropan-tetramesylat⁶ mit LiBr in trockenem Diäthylketon in 80prozentiger Ausbeute dargestellt.

E. BUCHTA und W. MERK¹ unterwarfen 1,1,2,2-Tetrakis-brommethyl-spiro [2,4] heptan einer modifizierten⁷ Gustavson-Reaktion und erhielten in guter Ausbeute 1,1-Diisopropenyl-cyclopentan, dessen Bildung als 1,4-Eliminierung unter Fragmentierung und anschließende Reduktion der beiden restlichen CH₂Br-Gruppen gedeutet wurde

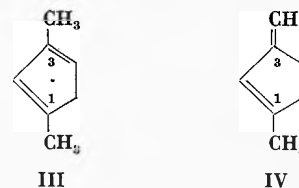
Bei der Umsetzung von I mit Zink unter analogen Bedingungen⁷ war der gleiche Reaktionsablauf unter Bildung von 2,4-Dimethyl-pentadien-(1,4) (II) zu erwarten, das wir auch in 84prozentiger Ausbeute erhielten.



Umsetzung von 1,1,2,2-Tetrakis-brommethyl-cyclopropan (I) mit Natrium

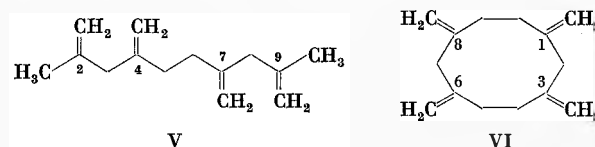
Die Reaktion wurde durch 10 stündiges Erhitzen von I mit einem Überschuß an Natrium in absolutem Dioxan unter Rückfluß durchgeführt. Nach der Aufarbeitung wurden die einzelnen Fraktionen gaschromatographisch untersucht. Für die Abtrennung und Identifizierung der Reaktionsprodukte waren vor allem die Fraktionen 90 bis 98°C und ein mentholartig riechendes Öl vom Sdp._{0,05} 52°C von Bedeutung. Durch präparative Gaschromatographie konnten aus der ersten Fraktion drei Kohlenwasserstoffe isoliert werden, die – in der Reihenfolge zunehmender Retentionszeit – als 2,4-Dimethyl-

pentadien-(1,4) (II), 1,3-Dimethyl-cyclopentadien-(1,3) - (III) und 1-Methyl-3-methylen-cyclopenten-(1) (IV) identifiziert wurden. Ein weiterer Kohlenwasserstoff, der im Gaschromatogramm zwischen II und III erscheint, konnte wegen zu geringer Menge nicht eindeutig zugeordnet werden.

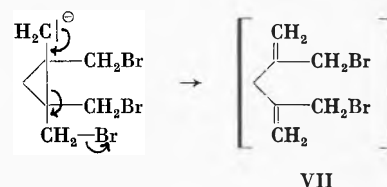


Charakteristisch am Massenspektrum von IV ist, daß die Fragmentierung zu aromatischen Bruchstücken führt. Der Molekülpeak liegt bei 94 m/e. Ein Zerfallsweg führt zum Tropylium-Ion: $M^+ \xrightarrow{-H} 93 \text{ m/e} \xrightarrow{-H_2} 91 \text{ m/e}$ (metastabiler Peak bei 89 m/e), der andere zum Phenyl-Ion: $M^+ \xrightarrow{-CH_3} 79 \text{ m/e}$ (metastabiler Peak bei 66,5 m/e) $\xrightarrow{-H_2} 77 \text{ m/e}$.

Die beiden, aus der Fraktion von 52°C/0,05 Torr isolierten Kohlenwasserstoffe konnten als 2,4,7,9-Tetramethylen-decan (V) und 1,3,6,8-Tetramethylen-cyclo-decan (VI) identifiziert werden. V und VI entstehen in 0,6- bzw. 15prozentiger Ausbeute.



Es stellt sich nun die Frage nach der Entstehung von II, III, IV, V und VI. Sie können alle als Folgeprodukte des aus I primär gebildeten 2,4-Bis-brommethyl-pentadien-(1,4) (VII) gedeutet werden.



II bildet sich aus VII durch Reduktion der beiden CH₂Br-Gruppen, V durch Wurtz-Reaktion mit einem zweiten Molekül VII und anschließende Reduktion der beiden ω,ω'-ständigen CH₂Br-Gruppen und VI durch doppelte Wurtz-Reaktion zweier Moleküle VII.

Als Zwischenstufe für die Bildung von III und IV ist 1,3-Bismethylen-cyclopentan anzunehmen, das durch intramolekulare Wurtz-Reaktion von VII entsteht und sich unter den Reaktionsbedingungen vollständig zu III und IV isomerisiert.

⁷ D. E. APPLEQUIST, G. F. FANTA und B. W. HENRIKSON, *J. Org. Chem.* 23 (1958) 1715.

Umsetzung von 1,1,2,2-Tetrakis-brommethyl-cyclobutan (VIII) mit Zink

Ziel dieser Umsetzung war das Dispiro [2,2,2,0] octan (X). Zwei Vertreter dieser interessanten Reihe von Dispiranen wurden kürzlich dargestellt: die X entsprechende ungesättigte Verbindung, das Dispiro [2,2,2,0] octen-(4)⁸ und das Dispiro [2,4,2,0] decen-(5)⁹.

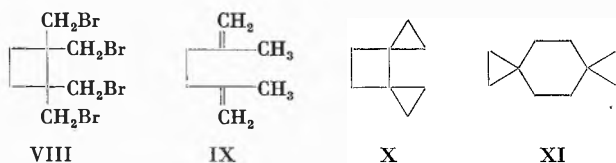
Die Reaktion von VIII⁴ mit Zinkstaub wurde durch 5 stündiges Kochen in wäßrigem Äthanol durchgeführt. Nach Aufarbeitung wurden durch präparative Gaschromatographie drei Kohlenwasserstoffe isoliert, die – in der Reihenfolge zunehmender Retentionszeit – als 2,5-Dimethyl-hexadien-(1,5) (IX), Dispiro [2,2,2,0] octan (X) und Dispiro [2,2,2,2] decan (XI) identifiziert wurden.

Das NMR-Spektrum von X zeigt ein Singulett bei $\tau = 7,79$ für die vier Cyclobutan-Protonen und das Multipllett eines A_2B_2 -Systems von $\tau = 9,58$ bis 10,00 (Schwerpunkt bei $\tau = 9,79$) für die acht Cyclopropan-Protonen.

IX entsteht analog II durch 1,4-Eliminierung unter Fragmentierung und anschließende Reduktion der beiden CH_2Br -Gruppen.

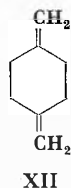
X bildet sich aus VIII durch zweifache Gustavson-Reaktion. IX und X entstehen im Verhältnis etwa 1 : 5,5.

Das in sehr geringer Menge anfallende XI bildet sich durch doppelte Gustavson-Reaktion aus 1,1,4,4-Tetrakis-brommethyl-cyclohexan, das als Verunreinigung in VIII⁴ enthalten ist.

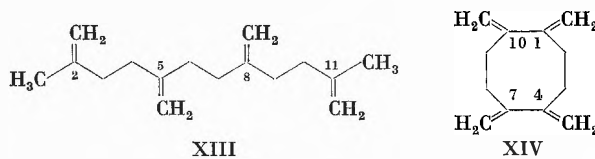


Umsetzung von 1,1,2,2-Tetrakis-brommethyl-cyclobutan (VIII) mit Natrium

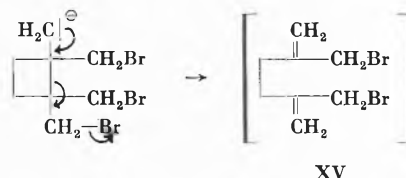
Die Komponenten wurden durch 10 stündiges Erhitzen unter Rückfluß in absolutem Dioxan zur Reaktion gebracht. Nach Aufarbeitung waren die Fraktionen 82 bis 100°C und 90°C/0,1 Torr von Bedeutung. Aus der ersten Fraktion wurden zwei Kohlenwasserstoffe isoliert und als IX und 1,4-Bismethylen-cyclohexan (XII) identifiziert.



Die beiden aus Fraktion 90°C/0,1 Torr isolierten Kohlenwasserstoffe waren 2,5,8,11-Tetramethylen-dodecan-(XIII) und 1,4,7,10-Tetramethylen-cyclododecan (XIV), die in 1,3- bzw. 10prozentiger Ausbeute entstehen.



IX, XII, XIII und XIV können als Folgeprodukte des durch 1,4-Eliminierung unter Fragmentierung aus VIII gebildeten 2,5-Bis-brommethyl-hexadien-(1,5) (XV) aufgefaßt werden.



IX entsteht aus XV durch Reduktion der beiden CH_2Br -Gruppen, XII durch intramolekulare Wurtz-Reaktion, XIII durch Wurtz-Reaktion mit einem zweiten Molekül XV und anschließende Reduktion der beiden ω, ω' -ständigen CH_2Br -Gruppen und XIV durch doppelte Wurtz-Reaktion zweier Moleküle XV.

Experimenteller Teil

1,1,2,2-Tetrakis-brommethyl-cyclopropan (I)

10 g 1,1,2,2-Tetrakis-hydroxymethyl-cyclopropan-tetramesylyat⁶ und 12 g LiBr werden in 250 cm³ Diäthylketon 11 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen saugt man das Lithiummesylat ab und dampft das Filtrat im Vakuum ein. Der Rückstand wird in Äther aufgenommen, 2 mal mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Äthers kristallisiert I beim Abkühlen. Man kristallisiert aus Petroläther um, wobei man beim erstenmal zur Entfärbung Tierkohle zusetzt. 7 g (80% der Theorie) farblose Kristalle vom Schmp. 117 bis 118°C.

Analyse: $C_7H_{10}Br_4$ (MG: 413,8). Ber.: C 20,32, H 2,44, Br 77,24; gef.: C 20,04, H 2,65, Br 77,21.

NMR-Spektren ($CDCl_3$): $\tau = 6,26$ (AB-Quartett, $J_{AB} = 11,3$ Hz) (8 H, CH_2Br); $\tau = 8,71$ (s) (2 H, Cyclopropan- CH_2).

1,1,2,2-Tetrakis-brommethyl-cyclopropan (I) und Zink

In einem 250-cm³-Vierhalskolben werden 31 g Dinatrium-dihydrogen-äthylendiamin-tetraacetat, 7 g Zinkstaub und die Lösung von 9,6 g NaOH und 0,7 g NaJ in 40 cm³ Wasser und 80 cm³ Äthanol unter Rühren zum Sieden erhitzt. Es wird ein schwacher Stickstoffstrom über das Reaktionsgemisch geleitet und die beiden, an dem Rückflußkühler angeschlossenen Kühlfallen mit Aceton/ CO_2 bzw. flüssigem Stickstoff gekühlt. Es werden 11 g I langsam zugegeben, und dann wird noch 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die erste Kühlfalle wird mit wenig gekühlter, gesättigter NaCl-Lösung versetzt, worauf eine Kohlenwasserstoff-Phase die NaCl-Lösung überschichtet. Mit etwa der gleichen Menge Äther wie Kohlenwasserstoff wird die zwei-

⁸ W. R. DOLBIER jr., D. LOMAS und P. TARRANT, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 3594.

⁹ J. ALTMAN, E. BABAD, J. PUCKANAT, N. RESHEF und D. GINSBURG, *Tetrahedron* [London] 24 (1968) 975.

te Kühlfalle ausgespült und in die erste gegeben. Diese wird verschlossen und gut durchgeschüttelt. Die Ätherlösung wird mit einer Pipette abgesaugt und nach Trocknen über Sikkon-Fluka über einem Stückchen Natrium destilliert. Die Lösung enthält 2,15 g (84% der Theorie) 2,4-Dimethyl-pentadien-(1,4) (II) und 0,16 g Nebenprodukt. Das am Autoprep abgetrennte II wird über einem Stückchen Natrium destilliert; Sdp. 62°C. Gaschromatographie: Säulentemperatur F&M 80°C; Autoprep 60°C.

Analyse: C_7H_{12} (MG: 96,2). Ber.: C 87,42, H 12,58; gef.: C 87,39, H 12,42.

NMR-Spektrum (CCl_4): $\tau = 5,32$ (m) (4H); $\tau = 7,35$ (s, breit) (2H); $\tau = 8,36$ (t, $J = 1,2$ Hz) (6H).

1,1,2,2-Tetrakis-brommethyl-cyclopropan (I) und Natrium

In einem 500-cm³-Dreihalskolben werden 8,5 g Natrium in 70 cm³ absolutem Dioxan granuliert. Dazu läßt man unter kräftigem Rühren und in Stickstoffatmosphäre 17 g I in 100 cm³ absolutem Dioxan innerhalb einer Stunde zutropfen und kocht noch 10 Stunden unter Rückfluß. Anschließend wird das überschüssige Natrium unter Kühlung mit Eis/NaCl mit Methanol zersetzt und der Kolbeninhalt in etwa 600 cm³ Wasser gegossen. Man schüttelt 2mal mit Äther aus, wäscht die Ätherphase sorgfältig mit Wasser und trocknet über $CaCl_2$. Anderntags dekantiert man vom $CaCl_2$, preßt in die Ätherlösung Natrium ein, filtriert nach Beendigung der Gasentwicklung und zieht den Äther langsam über eine Drehbandkolonne ab. Die zurückbleibende Lösung wird in einem Claisen-Kolben destilliert; es werden 5 Fraktionen aufgefangen.

Zur präparativen Gaschromatographie wird Fraktion 3 (Sdp. 90 bis 98°C) verwendet. Beim Aufbewahren im Kühlschrank kristallisiert das Dioxan aus, und die überstehende, an Kohlenwasserstoffen angereicherte Lösung wird gespritzt.

Säulentemperatur F&M 90°C; Autoprep 60°C.

2,4-Dimethyl-pentadien-(1,4) (II)

Es stimmt in Retentionszeit und IR-Spektrum mit dem aus der Reaktion von I und Zink erhaltenen II überein.

1,3-Dimethyl-cyclopentadien-(1,3) (III), C_7H_{10} (MG: 94,2)

NMR-Spektrum (CCl_4): $\tau = 4,14$ (m) (1H, $-CH=C$); $\tau = 4,36$ (m) (1H, $-CH=C$); $\tau = 7,29$ (m) (2H, Cyclopentadien- CH_2 -Protonen); $\tau = 8,02$ (d, $J = 2$ Hz) und $\tau = 8,13$ (q, $J = 2$ Hz) (6H, $CH_3-C=C$).

1-Methyl-3-methylen-cyclopenten-(1) (IV)

Analyse: C_7H_{10} (MG: 94,2). Ber.: C 89,29, H 10,71; gef.: C 89,48, H 10,60.

NMR-Spektrum (CCl_4): $\tau = 4,25$ (s, breit) (1H, $-CH=C$); $\tau = 5,42$ und $5,51$ (s, breit) (2H, $H_2C=C$); $\tau = 7,58$ (m) (4H, Cyclopenten- CH_2); $\tau = 8,20$ (s, breit) (3H, $H_3C-C=C$).

Massenspektrum: 94, 93, 91, 79, 77 m/e.

Fraktion 5 (Sdp._{0,05} 52°C) wird am Autoprep bei einer Säulentemperatur von 165°C getrennt.

2,4,7,9-Tetramethylen-decan (V), $C_{14}H_{22}$ (MG: 190,3)

NMR-Spektrum (CCl_4): $\tau = 5,26$ (s, breit) (8H); $\tau = 7,30$ (s) (4H); $\tau = 7,92$ (s) (4H); $\tau = 8,36$ (s) (6H).

Massenspektrum: Molekülpeak 190 m/e.

1,3,6,8-Tetramethylen-cyclodecan (VI); Sdp._{0,01} 65°C

Analyse: $C_{14}H_{20}$ (MG: 188,3). Ber.: C 89,29, H 10,71; gef.: C 88,97, H 10,90.

NMR-Spektrum (CCl_4): $\tau = 5,20$ (s) (8H); $\tau = 7,21$ (s) (4H); $\tau = 7,72$ (s) (8H).

Massenspektrum: Molekülpeak 188 m/e.

1,1,2,2-Tetrakis-brommethyl-cyclobutan (VIII) und Zink

In einem 250-cm³-Dreihalskolben werden 10 g Zinkstaub in 40 cm³ Äthanol und 5 cm³ Wasser suspendiert. Man erhitzt zum Sieden und läßt eine warme Lösung von 4 g VIII⁴ in 20 cm³ Äthanol zutropfen. Anschließend wird 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt und nach Kühlung mit Eiswasser der Zinkstaub abfiltriert. Das Filtrat gießt man in 200 cm³ Wasser, extrahiert 3mal mit Äther und wäscht die vereinigten Ätherphasen mit Wasser. Nach Trocknen über $CaCl_2$ wird dekantiert und in die Ätherlösung Natrium eingepreßt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird filtriert und der Äther über eine Vigreux-Kolonne langsam abgezogen. Die verbleibende Lösung wird in einem Claisen-Kolben über einem Stückchen Natrium destilliert.

Fraktion 1 (Sdp. 36 bis 91°C) enthält IX und X.

Fraktion 2 (Sdp. 91 bis 110°C) enthält IX, X und XI.

Gaschromatographie: Säulentemperatur F&M 80°C; Autoprep 90°C.

2,5-Dimethyl-hexadien-(1,5) (IX), C_8H_{14} (MG: 110,2)

NMR-Spektrum (CCl_4): $\tau = 5,36$ (s) (4H); $\tau = 7,89$ (s) (4H); $\tau = 8,28$ (s) (6H).

Dispiro [2,2,2,0] octan (X); Sdp. 115°C

Analyse: C_8H_{12} (MG: 108,2). Ber.: C 88,82, H 11,18; gef.: C 89,00, H 11,20.

NMR-Spektrum (CCl_4): $\tau = 7,79$ (s) (4H, Cyclobutan-Protonen); $\tau = 9,79$ (A_2B_2 -Multipllett) 8H, Cyclopropan-Protonen).

Dispiro [2,2,2,2] decan (XI), $C_{10}H_{16}$ (MG: 136,2)

NMR-Spektrum (CCl_4): $\tau = 8,68$ (s) (8H, Cyclohexan-Protonen) $\tau = 9,78$ (s) (8H, Cyclopropan-Protonen).

1,1,2,2-Tetrakis-brommethyl-cyclobutan (VIII) und Natrium

In einem 1-Liter-Dreihalskolben werden – wie bei der Umsetzung von I mit Natrium beschrieben – 10 g Natrium in 100 cm³ absolutem Dioxan granuliert. Man läßt 20 g VIII⁴ in 200 cm³ absolutem Dioxan zutropfen und arbeitet analog weiter. Nach der Destillation erhält man 5 Fraktionen.

Gaschromatographie: Für die Fraktionen 1 bis 4 (Sdp. 40 bis 63°C, Sdp. 63 bis 82°C, Sdp. 82 bis 100°C, Sdp.₁₁₅ 53 bis 56°C) Säulentemperatur F&M 70°C, Autoprep 70°C. Für Fraktion 5 (Sdp._{0,1} 90°C) Säulentemperatur F&M 190°C; Autoprep 185°C.

2,5-Dimethyl-hexadien-(1,5) (IX), C_8H_{14} (MG: 110,2)

Es ist in Retentionszeit und NMR-Spektrum mit dem aus der Reaktion von VIII und Zink erhaltenen IX identisch.

1,4-Bismethylen-cyclohexan (XII)

Analyse: C_8H_{12} (MG: 108,2). Ber.: C 88,82, H 11,18; gef.: C 88,60, H 11,30.

NMR-Spektrum (CCl_4): $\tau = 5,27$ (s) (4H); $\tau = 7,76$ (s) (8H).

2,5,8,11-Tetramethylen-dodecan (XIII), $C_{16}H_{26}$
(MG: 218,4)

NMR-Spektrum (CCl_4): $\tau = 5,35$ und $5,40$ (s) (8 H); $\tau = 7,92$ (s) (12 H); $\tau = 8,31$ (t, $J = 1$ Hz) (6 H).

Massenspektrum: Molekülpeak 218 m/e.

1,4,7,10-Tetramethylen-cyclododecan (XIV)

Analyse: $C_{16}H_{24}$ (MG: 216,4). Ber.: C 88,82, H 11,18; gef.: C 88,81, H 11,30.

NMR-Spektrum (CCl_4): $\tau = 5,30$ (s) (8 H); $\tau = 7,86$ (s) (16 H).

Massenspektrum: Molekülpeak 216 m/e.

Für die Aufnahme der NMR- und Massenspektren danken wir Herrn Dr. K. GEIBEL und Herrn Dr. R. KUNSTMANN herzlich. ARNO KRÖNIGER dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium. Unser Dank gilt außerdem der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung unserer Arbeiten.

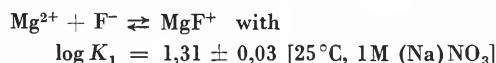
EMIL BUCHTA und ARNO KRÖNIGER

Institut für Organische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg (BRD)

Potentiometrische Untersuchung der Komplexbildung im System $Mg^{2+} - F^- - H_2O^*$

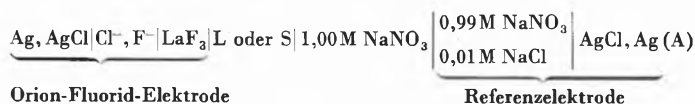
Summary

The complex formation in the system $Mg^{2+} - F^- - H_2O$ has been investigated by means of a fluoride ion-sensitive membrane electrode. The experimental data can be explained by assuming the equilibrium



Zur potentiometrischen Untersuchung der Zusammensetzung und Stabilität von Fluoro-Komplexen benötigt man Elektroden, die auf Fluoridionen reversibel ansprechen. Vor einigen Jahren entwickelten FRANT und ROSS¹ eine fluoridspezifische Membranelektrode, die gegenüber den früher verwendeten Halbzellen^{2,3,4} ($Pb-Hg$, PbF_2/F^- und Pt/Fe^{2+} , Fe^{III} , F^-) wesentliche Vorteile besitzt. Mit der Fluorid-Membran-Elektrode kann man bei Temperaturen von -5 bis $+100^\circ C$ in einem pH-Bereich zwischen 1 und 8,5 Fluoridkonzentrationen bis zu $10^{-6} M$ bestimmen⁵. Die Handhabung ist einfach und entspricht der einer Glaselektrode zur pH-Messung.

In der vorliegenden Arbeit wurde geprüft, ob die mit der Fluorid-Membran-Elektrode (Orion research model 94-04) erzielbare Genauigkeit ausreicht, um die relativ schwachen Komplexe⁶ im System $Mg^{2+} - F^- - H_2O$ quantitativ zu erfassen. Dazu wurde die EMK der Kette



bei $25^\circ C$ mit einem Digitalvoltmeter (Dynamco 2022 S, Genauigkeit 0,01 mV) gemessen.

Die Lösungen L bzw. S hatten folgende Zusammensetzung:

L: $[F^-] = a M$, $[NO_3^-] = (1,00 - a)$, $[Na^+] = 1,00 M$

S: $[F^-]_{\text{tot}} = A M$, $[NO_3^-] = (1,00 - A) M$

$[Mg^{2+}]_{\text{tot}} = B M$, $[Na^+] = (1,00 - 2B) M$

Die praktisch konstante Nitrat-Konzentration gewährleistet eine Konstanz der Aktivitätskoeffizienten, und die Nernstsche Gleichung für Kette (A) erhält die einfache Form (mV, 25°)

$$E = E_0 - 59,16 \log [F^-] + E_j. \quad (1)$$

In einer ersten Versuchsreihe wurden Lösungen L untersucht. Die Potentiale stellten sich rasch ein, und nach 15 Minuten wurde ein konstanter E -Wert beobachtet. Der berechnete E_0 -Wert war im untersuchten Bereich ($10^{-4} M < a < 2 \cdot 10^{-3} M$) von der F^- -Konzentration unabhängig. Daraus schließen wir, daß das Diffusionspotential E_j zwischen L und der Salzbrücke vernachlässigbar ist. In der zweiten Versuchsreihe wurden Lösungen S gemessen; mit bekanntem E_0 läßt sich aus den gemessenen E -Werten die Konzentration a der freien F^- -Ionen ermitteln.

Aus den experimentellen Parametern (A , a und B) erhält man die Bildungsgröße Z .

$$Z = \frac{A - a}{B} = \frac{\sum_p^P \sum_q^Q [Mg_p F_q^{(2p-q)+}]}{[Mg^{2+}] + \sum_p^P \sum_q^Q [Mg_p F_q^{(2p-q)+}]} \quad (2)$$

Wegen der geringen Löslichkeit von MgF_2 ($\log K_{s0} \sim -7,6$ in $1 M NaNO_3$ bei $25^\circ C$) ist der Meßbereich mit $Z \lesssim 2 \cdot 10^{-2}$ beschränkt. In Abb. 1 ist Z als Funktion von $\log [F^-]$ dargestellt. Wie man sieht, ist Z unabhängig von B , dies beweist die Abwesenheit von polynuklearen Mg-Fluoro-Komplexen. Sämtliche experimentellen Da-

* Eingegangen am 21. April 1969.

¹ M. S. FRANT und J. W. ROSS, *Science* 154 (1966) 1553.

² C. BROSSET, Diss. Stockholm 1942. C. BROSSET et al., *Svensk Kem. Tidskr.* 54 (1942) 185, 55 (1943) 101, 335.

³ R. W. IVETT und T. DEVRIES, *J. Amer. Chem. Soc.* 63 (1941) 2821. H. H. BROENE und T. DEVRIES, *ibid.* 69 (1947) 1644.

⁴ P. SCHINDLER und M. REINERT, *Chimia* 15 (1961) 534.

⁵ J. J. LINGANE, *Anal. Chem.* 39 (1967) 881.

⁶ R. E. CONNICK und M. S. TSAO, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 5311.

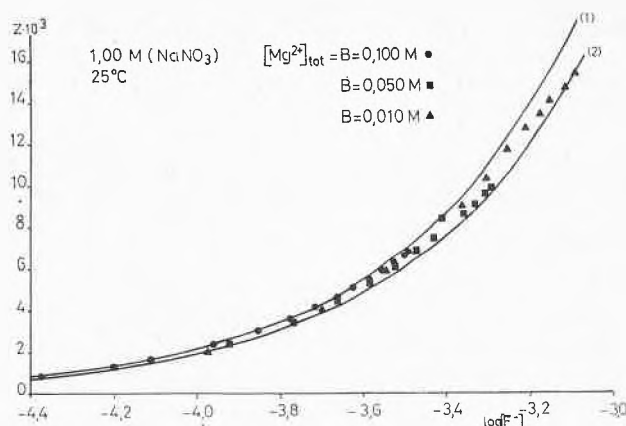


Abb. 1. Z , Mittlere Anzahl von Fluorid-Liganden, gebunden an Mg^{2+} als Zentralion, in Abhängigkeit von $\log [F^-]$. Kurve (1) wurde mit $\log K_1 = \log [MgF^+][Mg^{2+}]^{-1}[F^-]^{-1} = 1,34$, Kurve (2) mit $\log K_1 = 1,28$ berechnet

ten sind innerhalb der Fehlergrenzen konsistent mit der Annahme, daß nur der 1:1 Komplex, MgF^+ , gebildet wird.

Gl. (2) vereinfacht sich dann zu

$$Z = \frac{[MgF^+]}{[Mg^{2+}] + [MgF^+]} = \frac{K_1[F^-]}{1 + K_1[F^-]}, \quad (3)$$

$$K_1 = [MgF^+][Mg^{2+}]^{-1}[F^-]^{-1}.$$

Zur Ermittlung der Stabilitätskonstante K_1 wurde die Modellfunktion $a(1+a)^{-1}$ gegen $\log a = \log K_1[F^-]$ aufgetragen und mit den gemessenen Werten Z , $\log [F^-]$ zur Deckung gebracht⁷.

Man erhält

$$\begin{aligned} \log K_1 &= \log [MgF^+][Mg^{2+}]^{-1}[F^-]^{-1} \\ &= 1,31 \pm 0,03 [25^\circ\text{C}, 1 \text{ M NaNO}_3] \end{aligned}$$

in guter Übereinstimmung mit dem von CONNICK und TSAO⁶ gefundenen Wert ($\log K_1 = 1,30$, 25°C , $0,5 \text{ M NaClO}_4$). Die Orion-Fluorid-Elektrode scheint sich demnach recht gut zur Untersuchung schwacher Fluorokomplexe zu eignen.

Dem Schweizerischen Nationalfonds sei für finanzielle Unterstützung bestens gedankt (Projekt Nr. 4951.2).

H. GAMSJÄGER, P. SCHINDLER und B. KLEINERT

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern

⁷ L. G. SILLÉN, *Acta Chem. Scand.* 10 (1956) 186.

Photoreaktionen von 1-Alkyl-benzotriazolen mit Aromaten*

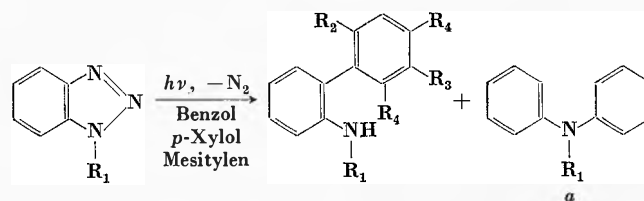
Summary

1-Alkyl-benzotriazoles, in different aromatic solvents and irradiated with a high pressure mercury lamp gave, after loss of nitrogen, alkylaminobenzene diradicals, which combine with the solvent to form *o*-alkylamino-biphenyls. However, 1-vinyl benzotriazole irradiated under the same condition formed indole.

Im Hinblick auf kürzlich veröffentlichte Arbeiten über photochemische Transformationen von Benzotriazolen^{1,2} und Naphtho[1,8-de]-triazin³ möchten wir kurz über neue intermolekulare Photoreaktionen von 1-Alkyl-benzotriazolen berichten.

Bestrahlung der Benzotriazole 1 bis 3 in Benzol mit einer Quecksilberhochdrucklampe und einem wäßrigen Nickelsulfatfilter (durchlässig zwischen 225 und 325 nm)** bei 15 bis 17° unter Argon führte zu den *o*-Aminobiphenylen 4 bis 6. Die Ausbeuten betrugen 8 bis 10% bzw. 50 bis 90%, bezogen auf umgesetztes Benzotriazol. Die isomeren Diphenylaminderivate *a* entstanden nicht. Die Benzotriazole 2, 3, 7, 8 gaben bei der Bestrahlung in *p*-Xylol in ähnlichen Ausbeuten die Produkte 9 bis 12.

Das *o*-Aminobiphenylderivat 13 resultierte bei der Bestrahlung von 2 in Mesitylen. 2, bestrahlt in Toluol, Anisol, Fluorbenzol und Benzonitril, gab entsprechende Isomerengemische. In Nitrobenzol erfolgte hingegen keine Reaktion.



- | | | |
|--------------------|----------------------|-----------------------------|
| 1 $R_1 = H$ | 4 $R_1 = H,$ | $R_2 = R_3 = R_4 = H$ |
| 2 $R_1 = CH_3$ | 5 $R_1 = CH_3,$ | $R_2 = R_3 = R_4 = H$ |
| 3 $R_1 = CH_2O$ | 6 $R_1 = CH_2O,$ | $R_2 = R_3 = R_4 = H$ |
| 7 $R_1 = CH_2CH_3$ | 9 $R_1 = CH_3,$ | $R_2 = R_3 = CH_3, R_4 = H$ |
| 8 $R_1 = CH_2O_2$ | 10 $R_1 = CH_2O,$ | $R_2 = R_3 = CH_3, R_4 = H$ |
| | 11 $R_1 = CH_2CH_3,$ | $R_2 = R_3 = CH_3, R_4 = H$ |
| | 12 $R_1 = CH_2O_2,$ | $R_2 = R_3 = CH_3, R_4 = H$ |
| | 13 $R_1 = CH_3,$ | $R_2 = R_4 = CH_3, R_3 = H$ |

* Eingegangen am 3. Mai 1969. 12. Mitteilung über Photoreaktionen von Heterozyklen; 11. Mitteilung: *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 1628.

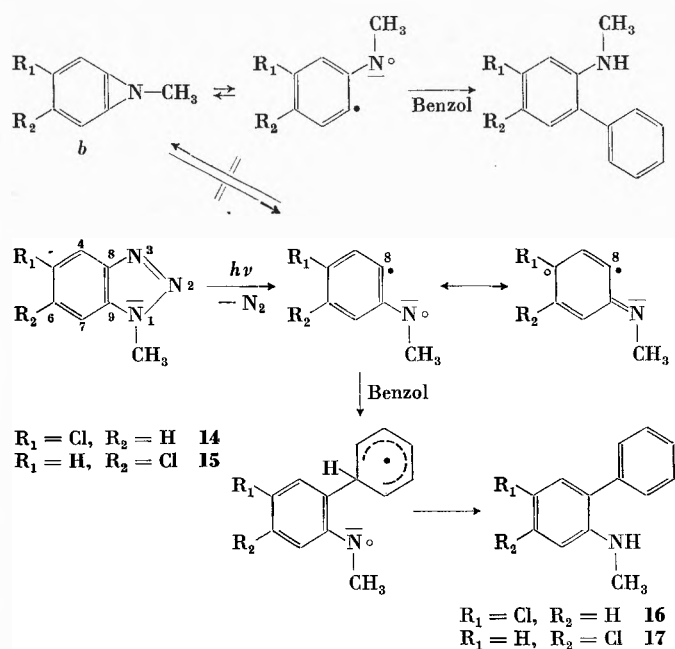
** Ohne Filterlösung sind die Ausbeuten wesentlich geringer.

1 E. M. BURGESS, R. CARITHERS und L. McCULLAGH, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 1923.

2 A. J. HUBERT, *Chem. Comm.* 1969, 328.

3 P. FLOWERDAY und M. J. PERKINS, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 1035.

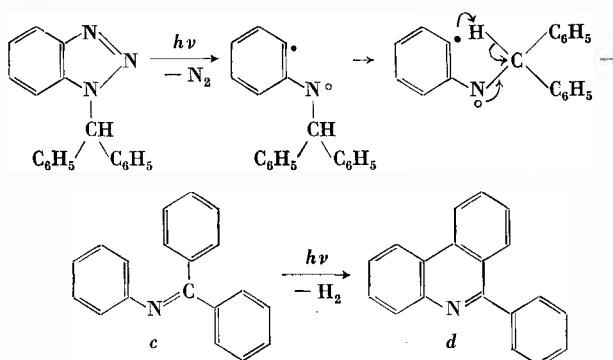
Es ist wahrscheinlich, daß die genannten Photoprodukte auf dem unten aufgeführten Weg entstehen. Die geringere Reaktivität des N-Radikals gegenüber dem C-Radikal (Stellung 8) kann zum Teil wohl auf die Delokalisation des ersteren im angegebenen Sinne zurückgeführt werden.



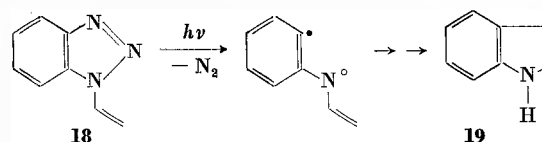
Die Nichtintervention eines 1-Methyl-benz-azirin *b* folgt aus der Beobachtung, daß 5-Chlor-1-methylbenzotriazol (14) und das isomere 6-Chlorderivat (15) bei der Bestrahlung in Benzol jeweils nur ein Photoprodukt liefern, und zwar 16 aus 14 bzw. 17 aus 15*. Eine Photoumwandlung $14 \rightleftharpoons 15$ findet nicht statt. Ebenfalls wurde in dem postulierten Diradikal keine intramolekulare H-Verschiebung beobachtet. Im Falle des Benzotriazols 8 würde dabei das Azomethinderivat *c* bzw. eventuell dessen Photozyklisierungsprodukt *d*⁴ entstehen.

* Bestrahlung von 3 H-Indazolen liefert u.a. Benzocyclopropene: R. ANET und F. L. ANET, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 525.

⁴ F. B. MALLORY und C. S. WOOD, *Tetrahedron Letters* 1965, 2643.



Eine interessante, zur Zeit intensiv studierte intramolekulare Variante der oben geschilderten Photoreaktionen stellt die Umwandlung des 1-Vinyl-benzotriazols (18) in Indol (19) dar.



Im Gegensatz zu den 1-Alkyl-benzotriazolen sind 2-Methyl- und 2-Äthylbenzotriazol in Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Äthern und wäßrigen Mineralsäuren photostabil.

Die Strukturen der Reaktionsprodukte wurden durch Analysen, spektroskopische Daten und zum Teil durch Vergleich mit authentischen Präparaten gesichert.

Die Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds unterstützt. Wir danken Herrn cand. chem. H. BREITSCHMID für experimentelle Mitarbeit.

M. MÄRKY, TH. DOPPLER, H.-J. HANSEN
und H. SCHMID

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

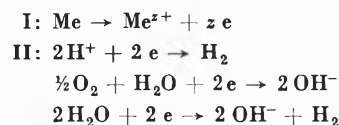
Versamlungsberichte

Schweizerischer Chemiker-Verband

Wintertagung in Basel
1. Februar 1969

R. GRAUER (Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern), *Methoden und Grundlagen der Korrosionsforschung*

Korrosionsreaktionen in wäßrigen Lösungen lassen sich grundsätzlich in eine anodische Teilreaktion (I) und in eine oder mehrere kathodische Teilreaktionen (II) aufteilen:



Der Sauerstoffgehalt und der pH-Wert der Lösung bestimmen das Ausmaß der einzelnen kathodischen Teilreaktionen.

An einer außenstromlos korrodierenden Elektrode muß die anodische Teilstromdichte gleich dem Absolutwert der kathodischen Stromdichte sein: $i_+ = |i_-|$. Aus diesem Grunde sind die reversiblen Normalpotentiale für das Korrosionsverhalten von untergeordneter Bedeutung: die Lage des sogenannten Korrosionspotentials und auch die Korrosionsgeschwindigkeit sind durch die Form der Stromdichte-Potential-Kurven der einzelnen Teilreaktionen fixiert.

Die theoretische Behandlung von Korrosionsreaktionen auf rein elektrochemischer Grundlage ist in zahlreichen Fällen möglich¹. Sind jedoch der Reaktion I Ausfällungsvorgänge nachgelagert, so ist die Stromdichte nicht mehr eine ausschließliche Funktion des Elektrodenpotentials (bei konstantgehaltenen äußeren Versuchsparametern), sondern sie wird zusätzlich und in nicht immer leicht überblickbarer Weise vom Bedeckungs-

¹ H. KAESCHÉ, *Die Korrosion der Metalle*, Berlin/Heidelberg/New York 1966.

grad der Elektrode abhängig. In solchen Fällen sind die elektrochemischen Messungen durch eine strukturelle und morphologische Analyse der Korrosionsprodukte zu ergänzen.

Da die meisten zweiwertigen Metalle neben Oxiden und Hydroxiden zahlreiche und zum Teil berthollide Hydroxidsalze bilden², müssen die in einem bestimmten System grundsätzlich zu erwartenden Korrosionsprodukte hinreichend charakterisiert werden. Dies bedingt meist zeitraubende präparative, analytische und kristallographische Arbeit. Im System $\text{Zn}^{2+}/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ sind beispielsweise 11 verschiedene Feststoffe bekannt³.

Durch Hydrolyse der nach I gebildeten Kationen, vor allem aber durch das Ablaufen der unter II aufgeführten Reaktionen können an einer korrodierenden Probe pH-Verschiebungen auftreten, so daß an deren Oberfläche auch Korrosionsprodukte entstehen können, die in der umgebenden Lösung thermodynamisch instabil sind. Der pH-Wert kann lokal auch durch die Bildung fester Korrosionsprodukte nach



verändert werden.

Die Bedeutung der festen Korrosionsprodukte und ihrer Verteilung für den weiteren Verlauf einer Korrosionsreaktion wurde am Beispiel des Zinks erläutert. Der Mechanismus der auffallenden Potentialveredlung dieses Metalls bei erhöhter Temperatur wird erst verständlich, wenn elektrochemische Überlegungen durch elektronenoptische Untersuchungen ergänzt werden⁴.

² W. FEITKNECHT, *Fortschr. chem. Forsch.* 2 (1953) 670.

³ R. GRAUER und W. FEITKNECHT, *Corros. Sci.* 7 (1967) 629.

⁴ R. GRAUER und K. BLASER, *Chimia* 22 (1968) 191; R. GRAUER, U. GUT und K. BLASER, *Corros. Sci.*, im Druck.

Autoreferat

A. L. SABOZ (AG Brown, Boveri & Cie, Baden), *Praxis der Korrosionsaufklärung in der Industrie*

Dem in einem wohlausgerüsteten Laboratorium der Maschinen- und Elektroindustrie tätigen Chemiker steht zur Aufklärung von Korrosionsfällen eine ganze Reihe von modernen physikalisch-chemischen Mitteln zur Verfügung. Neben atmosphärischen Einflüssen können solchen Schadensfälle in erster Linie durch Kühlwasser, Dampf, Verbrennungsprodukte, Produkte der chemischen Industrie oder elektrische Erscheinungen hervorgerufen werden.

Abgesehen von konventionellen Mitteln (wie z. B. die Waage zur Feststellung der Gewichtsveränderung, die Lupe und das Lichtmikroskop zur Beurteilung des Korrosionshabitus, den metallographischen Schliff zur Beurteilung der Struktur, usw.) wurden vom Referenten folgende Untersuchungsmethoden kurz charakterisiert und im Lichtbild vorgeführt: Röntgenbeugung, Elektronenmikroskopie- und beugung, Emissionsspektralanalyse und Röntgenfluoreszenzspektroskopie, Elektronenmikrosonde, Aktivierungsanalyse, Infrarot- und NMR-Spektrographie, Gaschromatographie und Massenspektrometrie sowie die Thermowaage. Soweit es sich um den Nachweis anorganischer Korrosionsprodukte handelt, ist die Röntgenbeugung nach wie vor eine unserer stärksten Waffen für die Korrosionsaufklärung, heute ergänzt durch den Einsatz der Elektronenmikrosonde, die erlaubt, Analysen im Mikrobereich durchzuführen und auch die Verteilung eines interessierenden Elementes innerhalb einer bestimmten Oberfläche zu verfolgen. Die Aktivierungsanalyse, als wohl empfindlichste uns zur Verfügung stehende Analysenmethode, wird in der Praxis zur qualitativen und quantitativen Bestimmung kleinster Spuren vieler Elemente angewendet, die auf andere Weise oft nicht erfaßbar sind. Die NMR- und Infrarotspektrographie dient zur Bestimmung fester oder flüssiger organischer Stoffe, während

Gaschromatographie und Massenspektrometrie in diesem Zusammenhang zur Identifikation und Bestimmung gasförmiger Reaktionsprodukte dienen.

In einem zweiten Teil gab der Referent eine Reihe von in der Praxis vorgekommenen Beispielen von Korrosionsfällen, die mit der einen oder der anderen der angeführten Methoden aufgeklärt werden konnten. Besonders hervorzuheben ist ein Beispiel, in dem durch einwandfreien Nachweis von schön kristallisiertem basischem Kupfernitrat $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$ das Auftreten länger dauernder Glimmentladungen postuliert (und später auch reproduziert) wurde, obwohl alle anderen Erwägungen insbesondere elektrischer Art gegen diese Annahme sprachen. Ein weiteres Beispiel betraf einen Fall der Korrosion von Reinkupfer in einem wenig aggressiven Grundwasser, wobei sämtliche bekannten Methoden der Untersuchung eingesetzt werden mußten, bevor eine einigermaßen plausible Erklärung des Korrosionsvorganges gegeben werden konnte.

Autoreferat

F. AEBI (Gruppe für Rüstungsdienste, Thun), *Der korrosive Gefügezerfall in Theorie und Praxis* (in extenso auf Seite 218 publiziert).

A. BUKOWIECKI (ETH, Zürich / EMPA, Dübendorf), *Beiträge zum Mechanismus der atmosphärischen Korrosion**

Als atmosphärische Korrosion bezeichnet man alle jenen Korrosionserscheinungen, bei welchen nur sehr geringe Mengen wäßriger Flüssigkeiten als zusammenhängende Schichten oder Tropfen zur Einwirkung auf Metalle kommen. Bei einem Angriff im Freien übernehmen Regen- und Schneeschmelzwasser, bei einem solchen an unter Dach gelagerten Metallobjekten häufig das Kondenswasser die Rolle des wichtigsten Korrosionsmittels. Aber auch hygroskopische, zerfließende Salze, wie sie an die Metalloberfläche mit Staub oder als Betriebsmittelreste (z. B. Flußmittelrückstände, Handschweiß), gelangen können, sind imstande, ernsthafte Korrosionen auszulösen, indem sie die Bildung einer aggressiven wäßrigen Schicht auf der Metalloberfläche einleiten. Außerdem führen manche flüchtige Luftverunreinigungen, vor allem Säuredämpfe, in Verbindung mit der Luftfeuchtigkeit zu erheblichen Korrosionsschäden. Die im Korrosionslaboratorium der EMPA zur Abklärung des Mechanismus der atmosphärischen Korrosion durchgeführten Forschungsarbeiten galten einerseits der korrosionsfördernden Wirkung von auf Metalle aufgetragenen Salzpulvern, andererseits der Aggressivität von flüchtigen Säuren.

Unsere Studien zur Abklärung der Ursachen einer Aggressivität von Salzpulvern ergaben sich als Folge der früheren Untersuchungen über die Korrosionseigenschaften von Streu- und Taumitteln zur Behandlung von Straßen¹. Dabei haben wir in erster Linie nach der Beziehung zwischen der Hygroskopizität und der metallangreifenden Wirkung von Salzen geforscht. Als Kriterium der Hygroskopizität betrachten wir die relative Feuchtigkeit über der Oberfläche von gesättigten wässrigen Salzlösungen, wie sie sich nach der Formel $f_s = p_g \cdot L / p_w \cdot 100$ (%) berechnen läßt ($p_g \cdot L$ = Dampfdruck des Wasserdampfes über der gesättigten Salzlösung; p_w = Dampfdruck des reinen Wassers bei der gleichen Temperatur). Die ersten Versuchsreihen wurden mit Plättchen aus unlegiertem Stahl durchgeführt². Auf jedes Plättchen wurden zwei Häufchen von pulverisiertem Salz aufgetragen und die Versuchsproben während einer Woche in Exsikkatoren bei einer bestimmten Luftfeuchtigkeit (50, 60, 70, 80, 90 und 100%) gelagert. Die verwendeten Salze wiesen die folgenden Hygroskopizitätsgrade auf:

* Kurzfassung eines im Rahmen der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 1. Februar 1969 in Basel gehaltenen Vortrages.

¹ A. BUKOWIECKI, *Straße u. Verkehr* 38 (1952) 375.

² A. BUKOWIECKI, *Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn.* 23 (1957) 97.

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$f_s = 93\%$
KCl	86%
NaCl	78%
NaNO_3	77%
NaNO_2	66%
$\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	59%
$\text{NaJ} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	43%
$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	15%

Die Versuchsergebnisse bestätigen unsere Annahme, wonach eine Korrosion nur dann auftreten kann, wenn sich das Salz unter Wasserdampfaufnahme aus der Luft verflüssigt, d.h. die Beziehung $f_R > f_s$ erfüllt ist (f_R = relative Feuchtigkeit im Versuchsexsikkator bzw. allgemein in der Umgebung des mit Pulver belegten Metalls). Die meisten Salze rufen unter dieser Voraussetzung eine merkliche Korrosion unter Rostbildung hervor. Ein Salz, nämlich NaNO_2 , zeigte jedoch inhibierende Eigenschaften, indem es ungeachtet seiner Verflüssigung bei einer den f_s -Wert übersteigenden Luftfeuchtigkeit (f_R) keinen Korrosionsangriff verursacht hat. In einigen Fällen wurde ein schwacher Korrosionsangriff auch unter praktisch trocken gebliebenen Pulverhäufchen bei einer knapp unter dem f_s -Wert liegenden Feuchtigkeit festgestellt. Diese Erscheinung kann auf die Wirkung jener Salzverunreinigungen zurückgeführt werden, welche hygroskopischer als die verwendeten Salze selbst sind.

Bei der gleichen Studie hat es sich gezeigt, daß hygroskopische Stoffe nur dann korrosiv wirken können, wenn sie unter Wasserdampfaufnahme zerfließen. Hochporöse Festkörper, wie z.B. Silicagel, führen in Pulverform selbst bei einer sehr hohen Luftfeuchtigkeit an sich zu keinem Korrosionsangriff, weil das aufgenommene Wasser in den Kapillaren der porösen Masse so stark festgehalten wird, daß keine Benetzung der Metalloberfläche unter dem Pulver erfolgt. Korrosiv werden solche Stoffe aber dann, wenn sie mit Salzen verunreinigt sind.

Bei einer weiteren Studie³ wurde die Gültigkeit der Beziehung $f_R > f_s$ als Voraussetzung für einen Korrosionsangriff durch einwöchige Häufchenversuche mit 24 verschiedenen Salzen unter Anwendung von unlegiertem Stahl, Zink, Kupfer und Aluminium überprüft. Dabei wurde festgestellt, daß bei einzelnen Paaren Metall/Salz eine scheinbare Abweichung von der angegebenen Beziehung $f_R > f_s$ besteht, indem die Korrosion schon bei wesentlich unterhalb des f_s -Wertes liegenden Luftfeuchtigkeiten auftritt. Als Beispiel seien die Versuchspaare Zn/NaCl und Fe/ NH_4Cl angegeben. Die Ursache der Abweichung besteht zumeist darin, daß sich das verwendete Salz mit dem Versuchsmetall unter der Bildung eines neuen, hygroskopischen Salzes umsetzt, welches unter dem Häufchen eine Korrosion einleitet. So entsteht unter einem NaCl-Häufchen auf Zink ein dünner Film aus sehr hygroskopischem ZnCl_2 (f_s -Wert von NaCl beträgt 78%, derjenige von ZnCl_2 bloß 10%). Unter einem NH_4Cl -Häufchen an Stahl bildet sich das hygroskopischere FeCl_2 . Viele Versuchssalze wurden bei diesen Versuchsreihen als ausgezeichnete Inhibitoren befunden; bei anderen Salzen wurde eine leicht angriffsschwächende Wirkung festgestellt.

Den Ausgangspunkt für unsere Untersuchungen über die korrosionsfördernde Wirkung von Säuredämpfen bildeten die Resultate der Forschungsarbeiten von VERNON und FEITKNECHT. Wir interpretierten das bekannte Vernonsche Prinzip der «kritischen Feuchtigkeit», wonach die atmosphärischen Korrosionen an im Freien und unter Dach gelagerten Metallobjekten vorwiegend erst dann auftreten, wenn die Luftfeuchtigkeit größer als ein kritischer Wert (60 bis 70%) ist, wie folgt:

Eine in der Luft enthaltene flüchtige Säure reagiert mit dem Metall unter Bildung eines Salzfilmes, der sich beim Überschreiten einer bestimmten Luftfeuchtigkeit verflüssigt und so einen weiteren Korrosionsangriff einleitet; offenbar entsprechen die f_s -Werte der entstehenden Salzfilme dem von VERNON angegebenen kritischen Feuchtigkeitsbereich von 60 bis 70%. Zur Überprüfung dieser Deutungsweise wurden die im Korrosionslaboratorium der EMPA durchgeführten Tests in zwei aufeinander folgende Perioden zerlegt, und zwar in eine kurzzeitige Lagerung der Metallplättchen in Säuredämpfen («Infektionsperiode») und in eine Nachlagerung dieser Plättchen in saurefreier Luft bei einer bestimmten Luftfeuchtigkeit⁴. Die systematischen Versuche am System Fe/HCl-Dampf ergaben, daß während der Infektionsperiode kaum nennenswerte Korrosionserscheinungen am Stahl zum Vorschein kommen, während bei der Nachlagerung beim Überschreiten einer zwischen 50 und 60% liegenden kritischen Feuchtigkeit eine starke Rostbildung auf den Plättchen festzustellen ist. Da der f_s -Wert von FeCl_2 56% beträgt, ist anzunehmen, daß die festgestellte kritische Feuchtigkeit mit diesem Wert identisch ist. Interessant ist die Feststellung, daß eine Rostbildung während der Nachlagerungsperiode unabhängig davon auftritt, ob trockenes HCl-Gas oder ein feuchter HCl-Dampf als Infektionsmittel verwendet werden. Eine wirksame «Infektion» (FeCl_2 -Bildung) erfolgt also auch ohne Mitwirkung der Feuchtigkeit.

Auch viele weitere Versuche bestätigten unsere Auffassung, wonach die kritische Luftfeuchtigkeit eines atmosphärischen Korrosionsangriffs mit dem f_s -Wert des durch Säuredampf primär gebildeten Salzfilmes identisch ist. Besonders charakteristisch waren die Korrosionsverhältnisse bei den Systemen Fe/HJ-Dampf, Fe/HBr-Dampf und Fe/HF-Dampf: eine merkliche Rostbildung bei der Nachlagerungsperiode zeigte sich hier erst nach Überschreitung einer Luftfeuchtigkeit, die dem entsprechenden f_s -Wert (33,40 und 79%) gleicht.

Bei den anschließenden, ebenfalls in zwei Perioden zerlegten Versuchen über die stahlangreifende Wirkung der SO_2 -haltigen Luft wurde eine dem Vernonschen Wert entsprechende kritische Feuchtigkeit (64%) festgestellt. Schwefeldioxyd unterscheidet sich aber von flüchtigen Säuren dadurch, daß es nur dann einen merklichen Korrosionsangriff an Stahl einleitet, wenn die relative Feuchtigkeit bereits bei der Infektionsperiode den kritischen Wert überschreitet. Der angegebene Schwellenwert von 64% entspricht allerdings nicht dem f_s -Wert des als primäres Reaktionsprodukt zu erwartenden FeSO_4 (80%). Diese Diskrepanz hängt möglicherweise mit einer primären Bildung eines sauren Salzes auf der Stahloberfläche zusammen.

⁴ E. LÄNGLE, *Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn.* 34 (1968) 109, 147, und Diss. ETH Nr. 4066 (1968).

Autoreferat

Commission Internationale d'Essais du Comité International des Dérivés Tensio-Actifs

C'est à Bâle que, sur invitation du Comité Suisse de la Détérioration, la *Commission Internationale d'Essais (CIE) du Comité International des Dérivés Tensio-Actifs (CID)*, Secrétariat, 70, Champs-Élysées, Paris 8^e, France), a tenu sa 12^e session, sous la présidence du Dr. E. GÖTTE (Allemagne). 26 délégués étaient présents, venant de 12 pays européens.

Au cours de ces deux journées de travail, la CIE a tout d'abord adopté définitivement deux textes, qui seront présentés à l'International Organization for Standardization cette année pour homologation internationale :

- élaboration d'un tissu témoin non souillé et sa mise en œuvre pour le contrôle de certains effets de blanchissage,
- détermination de la viscosité des agents de surface en solution, à l'aide d'un viscosimètre rotatif.

³ A. BUKOWIECKI und B. G. JOSHI, *Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn.* 32 (1966) 42.

La CIE mettra, en cours d'année, la dernière main à la rédaction d'un texte pour la détermination du pouvoir mouillant des agents de surface, qui seront classés d'après leur comportement par rapport à des produits étalons.

Quatre essais inter-laboratoires seront effectués cette année pour expérimenter des méthodes mises au point les années précédentes :

- Solubilité des agents de surface anioniques, par mesure de la température de clarification ou d'apparition de trouble,
- concentration critique pour la formation de micelles, par mesure de tension superficielle,
- action des oxydants, traitement à l'hypochlorite de tissus teints avec trois colorants différents,
- évaluation des produits mouillants pour mercerisage, sur appareils Servo et Hintzmann, expérimentés en Allemagne et aux Pays-Bas.

La CIE poursuivra la rédaction de méthodes qu'elle soumettra par la suite à des examens de laboratoire pour vérification :

- désincrustation préalable à la détermination de la résistance dynamométrique (mesure de l'usure chimique, du jaunissement),
- pouvoir émulsifiant et stabilité des émulsions dans les différentes industries (cosmétiques, insecticides, métallurgie, etc.),
- nettoyage des surfaces solides à forme géométrique simple et stable, par pulvérisation et traitement mécanique,
- tension d'adhésion,
- étalon de couleur grise et mesure de rémission, en vue de la mesure du pouvoir détergent et de blanchiment des détergents utilisés en machine à laver.

La CIE envisage d'étudier deux nouveaux sujets : la mesure du point de trouble des condensats mixtes oxyde d'éthylène/oxyde de propylène, et la mesure d'adsorption d'eau au cours du nettoyage à sec.

Les membres de la CIE, invités par les délégués suisses, passèrent ensuite une agréable soirée dans le vieux Bâle. Ils se retrouveront à Dubrovnik, sur invitation du Comité Yougoslave des Agents de Surface, en Mars 1970.

Chemie-Dissertationen 1968

Universität Basel

Institut für anorganische Chemie

FLIERL CLAUD: Hydroxylamin und Hydrazin mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Kupferkomplexen (H. ERLMEYER/S. FALLAB*).

SANDMEIER PETER: Bifunktionelle Komplexbildner als Elektronentransferbrücken (H. ERLMEYER/S. FALLAB*).

Institut für organische Chemie

BACHER HANSPETER: Konkurrierende Fragmentierungs- und Ringschlussreaktionen von γ -Aminoalkoholderivaten (C. A. GROB*).

BÖHLER PETER: Isolierung und Strukturaufklärung der Homoisoflavone Eucomol und Eucomin (CH. TAMM*).

BRÜSCHWEILER FRED: Die Glykoside von *Calotropis procera* R.Br. (T. REICHSTEIN*).

FREY CHRISTIAN: Stereochemische Untersuchungen an 4,4-Dimethyl-5 α -Cholestan-Derivaten (CH. TAMM*).

GEISEL MANFRED: Synthese und Solvolysen von *cis*- und *trans*-9-Chlordecalin (C. A. GROB*).

GHISLA SANDRO: Synthese und Fragmentierung von 1-Carboxy-2,2-Dimethyl-3-Oximino-Bicyclo[2.2.2]Octan (C. A. GROB*).

HANDSCHIN URS: Zur Biosynthese des Antibiotikums Brefeldin A. (CH. TAMM*).

JOLY RAYMOND: Zur Biosynthese der Steroidsapogenine (CH. TAMM*).

KÜENZI HANS: Zur Reaktivität der Silylaminogruppe in silylierten Aminosäuren und Hydrazinen (M. BRENNER*).

MEISTER LOTTI: Die Glykoside der Wurzeln von *Xysmalobium dilatatum* (WEIMARCK) (T. REICHSTEIN*).

MEYER PIERRE: I. Untersuchung der polaren Anteile der Rohextrakte aus Kulturen von *Myrothecium verrucaria*. - II. Reduktion von Verrucarol und Muconsäureestern mit Diimin (CH. TAMM*).

PFÄFFLI PAUL: Über eine chemische Synthese und die Biosynthese des Antibiotikums Verrucaridin E. (CH. TAMM*).

SANTI WERNER: Zur Kenntnis symmetrischer Homoallylkationen (C. A. GROB*).

SECKINGER KARL: Der kinetische Effekt von δ -Aminogruppen bei tertiären Alkylchloriden (C. A. GROB*).

* Dissertationsleiter

STÖCKEL KLAUS: Die Glykoside von *Vincetoxicum Hirundinaria* MEDIKUS. (T. REICHSTEIN*).

WAGNER HANSPETER: Über die oxydative Bisdecarboxylierung von 1,2-Dicarbonsäuren mit Bleitetraacetat (C. A. GROB*).

ZURFLÜH RENÉ: Synthese von ($\pm$)-9-Methyl-*cis*-Decalindion-(1,3) (CH. TAMM*).

Institut für Farbenchemie

SODER LOUIS: Über 3-Oxo-indolin-monomethine (R. WIZINGER*).

Universität Bern

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie

AMMANN RUDOLF: Die Oxide, Oxidhydroxide und Hydroxide des Kobalts (W. FEITKNECHT*).

SIEGENTHALER HANS FRIEDRICH: Chronoamperometrische Messungen mit einer Zweielektroden-Dünnschichtzelle (K. HUBER/E. SCHMIDT*).

STÄHLI ERNST: Über Manganate (IV) mit Schichtenstruktur (R. GIOVANOLI/W. FEITKNECHT*).

Institut für organische Chemie

BRUNNER BERNHARD: Beiträge zur Kenntnis der säurekatalytischen Reaktion von Carotinoiden, insbesondere mit nichtallylischen Hydroxylgruppen in Chloroform-HCl 0.01 n (E. C. GROB*).

BURRI KASPAR: Synthese höherer Ringsysteme [2.2. ...] Metacyclopentane-Darstellung und Dehydrierung (W. JENNY*).

HOERER FELIX: Grignardreaktionen mit den Diazanaphthalinen, Phtalazin, Chinazolin, Chinoxalin und Cinnolin (A. MARXER*).

JOSS URS: Synthese von 7-Methyl-2,16-dioxo-eicosen-(14) und anderen α,β -ungesättigten Mono- und Diketonen (H. SCHALTEGGER*).

MÜLLER URS: Untersuchungen über die Vorgänge bei der Darstellung von Oxypolygelatine (H. NITSCHMANN*).

PFANDER HANSPETER: Beiträge zur Kenntnis der säurekatalytischen Reaktion von Carotinoiden, insbesondere mit allylischen Hydroxylgruppen in Chloroform-HCl 0.01 n (E. C. GROB*).

SALZMANN ULRICH: Grignardreaktionen mit heterocyclischen Säureamiden (A. MARXER *).

SEILER JÜRGEN PETER: Die Chlorophyllase – Beiträge zur Charakterisierung des Enzyms und Untersuchungen zur Biosynthese der Chlorophylle (E. C. GROB *).

SIEKMANN WERNER: Einführung neuer Hydroxylgruppen in Carotinoide und Beiträge zur stereochemischen Ringstruktur der Xanthophylle (E. C. GROB *).

Pharmazeutisches Institut

DOGWILER KLAUS-JÖRG: Beitrag zum analytischen Verhalten von Chloramphenicol und sechs seiner Ester (A. BÜRGIN *).

SCHLUNEGGER ERNST: Alkaloidführung südafrikanischer Fabaceae (E. STEINEGGER *).

TÜLLER NIKLAUS: Beiträge zum analytischen Verhalten einiger neuerer Lokalanästhetica von Aminobenzoesäure-Aminoalkohol-Ester oder Säureanilid-Struktur (A. BÜRGIN *).

WIESMANN DIETER: Beiträge zum analytischen Verhalten der Oligosaccharid-Antibiotika (unter besonderer Berücksichtigung ihrer dünnenschichtchromatographischen Trennung) (A. BÜRGIN *).

SCHALLER FRANZ: Zur thermischen und mechanischen Beanspruchbarkeit von Plasmaersatzlösungen (A. HÄSSIG *, Rotes Kreuz, Blutspendedienst, Zentrallaboratorium).

TEMPERLI MILLY: Verschlimmerung einer experimentellen Staphylokokkeninfektion durch pharmazeutische Hilfsstoffe (B. FUST *, F. Hoffmann-La Roche, Basel).

Universität de Fribourg

Institut de chimie inorganique et analytique

HORVÁTH ERNÖ: Sur la synthèse d'acides fluorénone-ortho-bromo-carboxyliques (L. CHARDONNENS *).

Institut de chimie organique

LINTERMANS JACQUES: Une étude spectroscopique des effets Mills-Nixon et d'hyperconjugaison (E. GIOVANNINI *).

Universität de Genève

Institut de chimie minérale et de chimie analytique

BIERENS DE HAAN JACK: L'analyse des sulfamides au niveau du groupement sulfonamide. Recherche d'une réaction chimique analytique du groupement sulfonamide aromatique N-mono-substitué en vue de la détermination des sulfamidés antibactériens dans les échantillons biologiques (D. MONNIER *).

DANIEL RAOUL: Etude de quelques réactions nucléaires induites par les neutrons rapides de pile et leurs applications au dosage radiochimique des éléments, plus spécialement du silicium (D. MONNIER *).

Institut de chimie physique

JACCARD JEAN-CLAUDE: Contribution à l'étude de composés d'addition d'acides de Lewis et de chlorures de benzoyl substitués (B. SUSZ *).

Laboratoire de chimie et d'électrochimie techniques

GROSSO PIERRE: Contribution à l'étude du comportement électrochimique des carbonates alcalins fondus (R. MONNIER *).

Universität de Lausanne

Institut de chimie minérale et analytique

BURKI BERNARD: Contribution à l'étude de systèmes ternaires des naphthalène-sulfonates de terres rares (G. BRUNISHOLZ *).

GONELLA JACQUES: Dosage par absorption atomique du potassium, du rubidium et du césium. Le système $KCl-RbCl-CsCl-H_2O$ à 25°C (A. MERBACH *).

JAVET MAURICE: Contribution à l'étude de la préparation de l'acide borique et de ses sels alcalins (G. BRUNISHOLZ *).

LUISONI NOËL: Contribution à l'étude des sulfates simples et des sulfates doubles d'ammonium et de terres rares (G. BRUNISHOLZ *).

STAMPFLI ROMAIN: Contribution à l'étude des systèmes de solubilité comportant de l'urée et de sels métalliques (G. BRUNISHOLZ *).

Institut de chimie organique

AUBOURT JEAN-DANIEL: Essais d'échange d'oxygène lors de la substitution électrophile des phénols (H. DAHN *).

LENOIR JOHN: Contribution à l'étude de l'hydrolyse des diazoalcanes en milieu acide (H. DAHN *).

NUSSBAUM JEANNINE: Nouvelles réactions de cyclisation dans la série des quinoxalines (H. DAHN *).

RIVIER JEAN E. F.: Synthèse et chimie des méthylène-quadracyclanes (H. PRINZBACH *).

Ecole de Pharmacie

BAESCHLIN KASPAR: Contribution à l'étude de la stabilité de la philocarpine dans les solutions ophtalmiques (J.-C. ETTER *).

Institut de biochimie

DEL BOCA JOSIANE: Effets de l'acétate sur le métabolisme *in vitro* du tissu adipeux épидидymaire de rat (J. P. FLATT / H. ISLIKER *).

DES GOUTTES DOMINIQUE: Etude de la fixation non spécifique des γ -G-globulines sur les érythrocytes (H. ISLIKER *).

FROIDEVAUX THEO: Untersuchungen über das immunologische Verhalten von Antikörper-Fragmenten (H. ISLIKER *).

GLOOR-SCHINDLER MARIE-LOUISE: Untersuchungen zum Abfall der Immunglobuline M (Properdin) bei gewebserstörenden Krankheiten (H. ISLIKER *).

KRÄHENBÜHL JEAN PIERRE: Les stades initiaux de l'absorption intestinale d'anticorps chez le nouveau-né; étude morphologique et immunologique chez le porc, le rat et le lapin (H. ISLIKER *).

Schweizerisches Institut für experimentelle Krebsforschung

MICHEL MARCEL: Mouse cellular DNA enclosed in polyoma viral capsids (polyoma pseudo virions) (R. WEIL / U. LEUPHOLD *).

Institut de chimie physique, ÉPUL

SIEGRIST RENATO: Energieübertragung in Benzol-Brombenzol-Gemischen (T. GÄUMANN *).

ZIMMERLI BERNHARD: Beitrag zur Gamma-Radiolyse von cyclischen Dien in benzolischer Lösung (T. GÄUMANN *).

Universität de Neuchâtel

Institut de chimie

AFFOLTER JEAN: Etude sur la formation de complexes de composés organométalliques de l'étain (K. BERNAUER *).

DUBSKY GEORGE JON: Etude de l'influence de la pyridine sur quelques réactions d'organomagnésiens (A. JACOT-GUILLARMOD *).

Universität Zürich

Anorganisch-chemisches Institut

GRUBENMANN ARNOLD: Zur Massenspektrometrie und Quantenchemie anorganischer Molekeln. I. Untersuchungen an

Phosphor-Trihalogeniden und Phosphor-Chalkogenidtrihalogeniden. II. Semiempirische Molekül-Orbital-Rechnungen für anorganische Systeme (H. R. OSWALD *).

Organisch-chemisches Institut

CHANG ALOYS SIN-REN: Über 2-Ketoditerpene. Ein Beitrag zur Konstitution von Coleou Bans *Coleus igniarius* (SCHWEINF.) (C. H. EUGSTER *).

HANSEN HANS-JÜRGEN: I. Zur Kenntnis des Übergangszustandes der *ortho*-Claisen-Umlagerung. II. Dienol-Benzol-Umlagerung von Allyl-cyclo-hexadienolen (H. SCHMID *).

MAYER CARL WALTER: Beiträge zur Konstitution von Palustrin, dem Hauptalkaloid aus *Equisetum palustre* L. (C. H. EUGSTER *).

MUTTER KLAUS: Zur Konstitution des Rhodinitins (M. VISCONTINI *).

RIBI MAX ARTHUR: Struktur von Coleon B (C. H. EUGSTER *).

Physikalisch-chemisches Institut

VON BRÜNING DROST MATHIAS: Experimenteller Nachweis des Elektrokalorischen Effektes in Turmalin zwischen 9° und 24° Kelvin (K. CLUSIUS/H. LABHART *).

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Laboratorium für anorganische Chemie

BACCINI PETER: ESR-Spektren von CuN₄-Chromophoren (W. SCHNEIDER *).

DEGISCHER GERHARD: Über Polydentate Phosphinothioäther und ihre Komplexbildung (G. SCHWARZENBACH *).

MÜHLEBACH JÖRG JOSEF: Peroxokomplexe von Titan(IV) und Niob(V) (G. SCHWARZENBACH *).

RUF URS ADRIAN: Flüssiges Aluminiumbromid als Lösungsmittel (G. SCHWARZENBACH *).

SCHMID EDUARD: Methylat-, Acetylacetonat- und Brenzcatechinat-Komplexe von III- bis V-wertigen Metallen (G. SCHWARZENBACH *).

WALSER ROBERT PAUL: Quinque- und sexadentate Polyamine als Metallkomplexbildner (G. SCHWARZENBACH *).

Laboratorium für organische Chemie

BAUMANN WILLI MAX: Zur Verwendung der Glaselektrode bei potentiometrischen Säure-Basen-Titrationen in flüssigem Ammoniak (E. HEILBRONNER *).

BIELER HEINRICH: Einbau hochenergetischer ³H-Atome in Cyclohexen und *cis*- und *trans*-Cyclodecen (P. JORDAN *).

BINDER RUDOLF: Synthetische Versuche in der Steroidalkaloidreihe (O. JEGGER *).

BONAVIA GIANFRANCO: Pleuromutilin, Stereochemie und detaillierte Biosynthese (D. ARIGONI *).

BOTTA LUIGI: Zur Biogenese von Verbindungen der Lupanreihe (D. ARIGONI *).

EGGART GLORIA: Beitrag zur Partialsynthese von Samandarin und Cycloneosamandion (O. JEGGER *).

FISCHLI ALBERT: Die Synthese metallfreier Corrine (A. ESCHENMOSER *).

HAAS GEORGES: Synthese von optisch aktiven 9,9'-Spirobi-fluorenderivaten (V. PRELOG *).

HEINZER JOSEF PETER: I. ESR-Spektren der Radikal-Ionen nicht-alternierender Kohlenwasserstoffe. II. Analyse von ESR-Spektren organischer Radikale mittels Computer-Programm (E. HEILBRONNER *).

HOFER ROBERT: Synthese der D-Sorbose und Aminosucker-derivate (E. HARDEGGER *).

HOFFMANN HENRI: Totalsynthese von prostaglandinähnlichen Verbindungen (E. HARDEGGER *).

JANKOW ROBERT: Polarization Spectra of some non-benzoid Aromatic Compounds (E. HEILBRONNER *).

IWASAKI SHIGEO: The Photochemistry of α -Ketol Sulfonates (O. JEGGER *).

KRIEMLER HANS-PETER: Beitrag zur Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie und Pyrolyse-Radiogaschromatographie organischer Verbindungen (W. SIMON *).

LEUENBERGER FRANZ: Beiträge zur Synthese der Prostaglandine (E. HARDEGGER *).

LÖLIGER PETER: Darstellung eines die Ringe B und C umfassenden Zwischenproduktes zur Synthese von Vitamin B₁₂ (A. ESCHENMOSER *).

MISLIN ROGER: Enzymatische Reduktionen von Dekalonen-(1) und -(2) (V. PRELOG *).

PFISTER JÜRGE: Herstellung und Reaktionen von Cyclopropyl-Steroidketonen (O. JEGGER *).

RAJADHYAKSHA VITHAL: Über enzymatische Reduktionen von bicyclischen Ketonen (V. PRELOG *).

SENN HANS-PETER: Über Lycomarasin und Streptozotocin (E. HARDEGGER *).

SIKEMEIER CLAUDE: Die Synthese von (–)- Δ^8 - und (–)- Δ^9 -6a,10a-*trans*-Tetrahydrocannabinol, den beiden psychoaktivsten Inhaltsstoffen des Haschisch (A. ESCHENMOSER *).

VISCONTI GUIDO: Chemische und biogenetische Untersuchungen einiger Metaboliten von *Fusidium coccineum* (D. ARIGONI *).

VÖLLMIN JÜRGE ANDRES: Beitrag zur direkten Kopplung der Gaschromatographie und der Pyrolysegaschromatographie mit der Massenspektrometrie (W. SIMON *).

VON DER MÜHLL PAUL-ALFRED: Citramalsäure: Stereochemie der enzymatischen Bildung und Überführung in chirales, spezifisch markiertes Mevalolacton (D. ARIGONI *).

WEHRLI PIUS: Versuche zur Synthese von Corphin-Komplexen (A. ESCHENMOSER *).

WERTHEMANN LUCIUS: Untersuchungen an Kobalt(II)- und Kobalt(III)-Komplexen des Cobyrynsäure-heptamethylesters (A. ESCHENMOSER *).

WIEDERKEHR RENÉ: Darstellung von Zwischenprodukten zur Synthese von Vitamin B₁₂ (A. ESCHENMOSER *).

WINNACKER ERNST-LUDWIG: Ligandreaktivität synthetischer Kobalt(III)-Corrin-Komplexe (A. ESCHENMOSER *).

Laboratorium für physikalische Chemie

BORER WERNER: Defekte und Farbzentren in Verneuil-Laser-rubinen (Hs. H. GÜNTARD *).

HILTI BRUNO: Untersuchungen zum Teilchendichte-Formalismus in der Quantenchemie (H. PRIMAS *).

HUBER ADALBERT: Apparatur zur Präzisionsmessung von Resonanzverschiebungen in der hochauflösenden Kernresonanzspektroskopie (H. PRIMAS *).

Technisch-chemisches Laboratorium

BERGER ERNST: Zur Kinetik der Cyanoäthylierung von Ammoniak und primären aliphatischen Aminen (A. GUYER *).

CAESAR HANS: Über die Kinetik adiabatischer Verbrennungsvorgänge an Hopkalit (A. GUYER *).

DE-CARLI MARCO: Über die katalytische Reduktion von Chlornitroaromaten (A. GUYER *).

EISEN PETER: Über die meßtechnische Bestimmung von Feinstäuben und deren Abscheidung in Sprühwäschern (A. GUYER *).

EL HUSSAMY SAMIR: The Synthesis of Tetraphthaloyl-Phthalocyanine Dyes (H. HOPFF *).

FURRER PETER: Dimerisations- und Kondensationsreaktionen aromatisch substituierter Äthylenoxyde (H. HOPFF *).

GÜTTINGER EMIL: Über die Reindarstellung von Aluminiumchlorid aus den Chlorierungsprodukten des Bauxits (A. GUYER *).

HEROLD JÜRIG: Über die Reaktionskinetik der katalytischen Chlorierung von Essigsäure (A. GUYER*).

HIRSBRUNNER ROBERT: Über die Einwirkung des Komplexes $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CuCl} \cdot \text{HCOCl}$ auf aromatische und alicyclische Kohlenwasserstoffe (H. HOPFF*).

KAMAT VIJAY S.: Poly- α -Methylstyrenes by Anionic Polymerisation (H. HOPFF*).

KELLER MARTIN: Meßtechnische Studie über die Ringbildung in einem Lepolofen (A. GUYER*).

LINDENMANN WALTER: Beitrag zur oxydativen Spaltung cyclischer Monoolefine mit Salpetersäure (A. GUYER*).

MÜLLER REINHARD: Zusammenhänge zwischen Verweilzeitverteilung der Flüssigkeit und dem Umsatz chemischer Reaktionen im Rieselturm (A. GUYER*).

NAJMAN DRAGAN: Beitrag zur Regeneration von Ionenaustauschern (A. GUYER*).

NATSIS CHRISTOS: Some electrochemical aspects in crystallization from solution (N. IBL*).

OSMAN MAGED-AHMED: Synthesis of some new Vinyl Esters and their Polymers (H. HOPFF*).

PAGANI PIERLUIGI: Untersuchungen über Arbeitsweise und Wirksamkeit von Schlitzböden (A. GUYER*).

PERLSTEIN PAUL: Über 2-Vinylindazol und weitere Vinyl- und Allylverbindungen des Indazols (H. HOPFF*).

SCHENK GANDA: Zur Schmelzflußelektrolyse von Niob (N. IBL*).

SKORIANETZ WERNER: Über die Chemie der 3,6-Dialkyl-1,2,4,5-tetrazine (H. HOPFF*).

WALDESBÜHL THEO: Concentration de matières solides par flottation au moyen d'une pompe à éjecteur (A. GUYER*).

WIRTH MANFRED: Beitrag über Kinetik und Reaktionsmechanismus der Oxydation von Acetaldehyd in flüssiger Phase (A. GUYER*).

ZEMP GARY: Beitrag zur Kenntnis der Vorgänge bei der Trocknung von Polyamid-66-Granulaten (A. GUYER*).

Laboratorium für Biochemie

FELIX ROLF: Beitrag zur Biosynthese des Vitamins E (C. MARTIUS*).

Agrikulturchemisches Institut

GREMLI HANS: Untersuchungen mit einer α -L-Arabinofuranosidase von *Aspergillus niger* (H. NEUKOM*).

RAUNHARDT OTTO: Gaschromatographische Untersuchungen an Uronsäuren und ihren Umwandlungsprodukten (H. NEUKOM*).

Pharmazeutisches Institut

LORINI VALERIO: Gaschromatographische Untersuchung einiger homologer Reihen von Lokalanästhetika (J. BÜCHI*).

TIEDEMANN HUGO: Synthesis of some 2-(2-N-substituted aminoalkyl)pyridines and -piperidines (J. BÜCHI*).

Photographisches Institut

FREI EDUARD ALBERT: Die Redox-Stabilität des latenten Bildes gegenüber beschwerten Lösungen (W. F. BERG*).

REBER KLAUS: Radioaktive Austauschversuche an photographischen Systemen (W. F. BERG*).

Professur für Technische Werkstofflehre

ESSLINGER VOLKER: Über das Festigkeitsverhalten von Baustahl und Aluminium-Legierungen bei wiederholter überelastischer Beanspruchung (ED. AMSTUTZ*).

TROXLER JÜRIG: Beitrag zum Seigerungsverhalten in binären Systemen bei beliebiger Konzentration (E. BAUMANN*).

WOODMAN TREVOR P.: Growth and Nature of Germanium Thin Films formed on Germanium Single-Crystal Substrates by Evaporation and Condensation in Vacuum (W. EPPRECHT*).

Chronik

Edgardo Giovannini, à l'occasion de son 60^e anniversaire

C'est le 24 juin 1969 que Monsieur le professeur EDGARDO GIOVANNINI, directeur de l'Institut de chimie organique de l'Université de Fribourg, fêtera son 60^e anniversaire.

D'origine tessinoise, E. Giovannini est né à Lugano. Après des études classiques à Lodi (Lombardie) il entreprend en 1928

l'étude de la chimie à l'Université de Fribourg où il est l'élève puis l'assistant du professeur AUGUSTIN BISTRZYCKI. Il couronne ses études en 1935 par une thèse de doctorat élaborée sous la direction du professeur DE DIESBACH à Fribourg et intitulée *Über Kondensationsprodukte von Acetophenonderivaten mit Methylolverbindungen*. E. Giovannini ne quitte pas immédiatement les hautes écoles puisqu'il décide de compléter sa formation par des stages à l'Université de Zürich ainsi qu'à l'ETH. Il se tourne ensuite vers l'industrie et exerce ses activités dans des laboratoires analytiques et de recherche.

L'expérience riche et variée accumulée au cours de la première partie de sa carrière ainsi que sa passion pour l'enseignement ont permis au jeune chimiste de 34 ans d'être appelé comme professeur extraordinaire de chimie organique à l'Université de Fribourg. En 1948 il est nommé professeur ordinaire et devient titulaire de la chaire de chimie organique et théorique.

Un sens pédagogique inné ainsi qu'un souci constant de conserver avec l'industrie chimique des relations étroites permettent au professeur E. Giovannini de donner à ses étudiants, lors de cours, de travaux de laboratoire ou de visites de diverses industries, un enseignement vivant et parfaitement adapté aux exigences actuelles.

A côté de son enseignement, il poursuit des travaux de recherche et dirige des thèses de doctorat touchant des domaines variés, dont les principaux ont trait à l'effet Mills-Nixon et font l'objet de nombreuses publications. En 1962 il est nommé membre d'honneur de la Società chimica Italiana; la même année, il accède à la présidence de la Société suisse de chimie dont il dirige les destinées jusqu'en 1964.

1966 le verra accéder à la plus haute charge au sein de notre alma mater; en effet, le sénat de l'Université le choisit en qualité de Recteur Magnifique. E. Giovannini assume avec distinction les très lourdes responsabilités du rectorat jusqu'à l'expiration de son mandat en 1968, année où il entre au comité de rédaction des *Helvetica Chimica Acta*. Dans l'armée, il a le grade de colonel dans l'état-major SDAC.

Nous ne saurions terminer ce bref résumé de la carrière du professeur Edgardo Giovannini sans faire allusion à ses qualités morales qui lui permettent d'entretenir des relations humaines pleines de compréhension et de bienveillance avec ses étudiants, ses assistants et collaborateurs.

Souhaitons-lui une carrière encore longue, féconde et riche en satisfactions.

J. Muller



Le Professeur Pierre Favarger a 60 ans

Le 5 juillet 1969, le Professeur PIERRE FAVARGER fêtera son soixantième anniversaire. Au nom de ses collègues et élèves, nous sommes heureux de lui adresser ici nos félicitations.

Quelques aspects de sa carrière méritent d'être évoqués à cette occasion :

Né à Genève, il fit ses écoles et ses études dans cette ville. Dans sa jeunesse déjà, il était captivé par les minéraux naturels et par le monde vivant. Son intérêt pour les cristaux l'orienta vers des études de chimie. Ayant terminé son doctorat en 1933 chez EMILE BRINER, il devint l'année suivante assistant-chimiste à l'Institut de Pathologie de Genève, dirigé alors par MAX ASKANAZY, puis par ERWIN RUTISHAUSER. Ce dernier, doué d'un esprit profondément original et sagace, devait exercer une influence décisive sur son collaborateur. Favarger fut amené à s'occuper avec lui de problèmes de pathologie chimique qui allaient stimuler sa curiosité. L'étude biochimique du premier cas de maladie de Tay-Sachs observé chez l'adulte, ainsi que des investigations consacrées à l'estérification du cholestérol dans le sérum, le familiarisèrent avec la chimie des lipides. Il se passionna pour ce domaine, qui n'était pourtant guère facile à étudier avec les techniques de l'époque. Mais Favarger a toujours eu un penchant pour les sujets situés hors des courants de la mode et des voies de la facilité, pensant à juste titre que leur défrichage est plein d'intérêt. En 1946, il met au point une technique qui lui permet de déterminer les acides gras libres dans le sérum sanguin et il émet l'hypothèse que leur origine réside dans la mise en circulation des graisses de réserve après hydrolyse par la lipase du tissu adipeux¹. On

sait que cette supposition allait trouver par la suite une éclatante confirmation. Après avoir travaillé quelque temps avec FRANZ LEUTHARDT à l'Institut de chimie physiologique de Genève, il lui succéda en 1947, car Leuthardt venait d'être nommé à Zurich. D'abord professeur extraordinaire, puis, en 1952, ordinaire, Favarger enseigna la biochimie aux étudiants en médecine et guida les recherches d'un groupe de collaborateurs, activités qu'il poursuit encore aujourd'hui avec un entrain réjouissant. Les premiers travaux de son groupe furent consacrés au sort du glycérol libre et à la résorption intestinale des graisses. De sérieux arguments furent apportés à l'encontre de la théorie de la résorption particulière des graisses, alors très discutée et aujourd'hui pratiquement abandonnée. D'autres investigations avaient trait au cholestérol et à d'autres stérols. Puis Favarger se mit à étudier le mécanisme de biosynthèse des acides gras, sujet qui allait l'intéresser de plus en plus et qui l'occupe encore actuellement. Il a eu le mérite d'avoir été l'un des premiers à mettre en évidence l'importance prépondérante du tissu adipeux dans la lipogenèse. Ses travaux ont souvent été effectués sur l'animal entier. Il estime en effet que cette manière de faire permet de saisir les phénomènes dans leur contexte réel, en l'absence des artefacts qui risquent de fausser les expériences conduites *in vitro*. Il s'explique à ce sujet dans un intéressant article². Les études effectuées *in vivo*, difficiles à interpréter en raison de la complexité des phénomènes qui interviennent, constituent un complément indispensable aux expériences *in vitro*, dont les résultats sans équivoque font trop souvent oublier le caractère artificiel. Un exemple frappant de cette complémentarité est l'affirmation hardie de l'existence d'une glycérokinase intestinale, faite par Favarger sur la base de résultats obtenus chez l'animal entier. D'abord controversée, cette prédiction stimula des travaux qui aboutirent finalement à l'isolement de l'enzyme en question et confirmèrent ainsi le bien-fondé de son interprétation.

Au cours des ans, nombreuses furent les contributions du laboratoire des bords de l'Arve à l'amélioration des connaissances sur la synthèse des acides gras : rôle et nature des précurseurs, mécanisme de l'élongation, rapports avec la gluconéogenèse, etc. A part les publications qui rendent compte de ces travaux, Favarger a encore rédigé diverses monographies dont une sur le rôle du tissu adipeux dans la synthèse des acides gras³. Il a présidé la Société suisse de Biochimie et, en 1967, le titre de docteur *honoris causa* lui fut décerné par l'Université de Paris.

Ses qualités de chercheur ne doivent pas faire oublier qu'il possède aussi une culture étendue, et surtout, qu'il est homme de cœur, préoccupé du bien de l'humanité et attentif au sort de ceux qui souffrent. Les élèves de Pierre Favarger ont tous apprécié son contact, simple et chaleureux, et c'est pourquoi ils sont heureux de le voir comme toujours alerte, ce qui laisse encore présager à ceux qui ont le privilège de travailler à ses côtés des années de fructueuse collaboration.

Marc Roth

² P. FAVARGER, Comparative Evaluation of Lipid Biosynthesis *in vitro* and *in vivo*, in *Adv. Lipid Res.* 2 (1964) 447.

³ P. FAVARGER, Relative importance of different tissues in the synthesis of fatty acids, in *Handbook of Physiology*, Section V: Adipose tissue, chapter 4, 1965.

Ehrung. Die Universität Zürich verlieh anlässlich ihrer Stiftungsfeier Dr. EMILE CHERBULIEZ, Honorarprofessor für Chemie an der Universität Genf und Chefredaktor der *Helvetica Chimica Acta*, die Würde eines Ehrendoktors.

Röntgen-Plakette. In Remscheid wurde Dr. Ing. Dr. Ing. h. c. ROLF WIDERÖE, Professor für Kernphysikalische Apparate an der ETH, Zürich, die Röntgen-Plakette verliehen. Die Vaterstadt Röntgens hat die Plakette 1951 gestiftet, um Persönlichkeiten auszuzeichnen, die sich um den Fortschritt und die Verbreitung der Entdeckung WILHELM CONRAD RÖNTGENS in

¹ P. FAVARGER, *Journal suisse de Médecine* 76 (1946) 1342.

Wissenschaft und Praxis besonders verdient gemacht haben. Bei der feierlichen Übergabe sprach Professor WIDERÖE über «Neuere Methoden der Strahlentherapie».

Max-Planck-Medaille. Die Deutsche Physikalische Gesellschaft hat ihre höchste Auszeichnung, die goldene Max-Planck-Medaille, dem amerikanischen Physiker Professor F. J. DYSON, verliehen. DYSON arbeitet am Institut für fortgeschrittene Studien in Princeton und hat sich in seinen Forschungen u. a. mit der Stabilität von Festkörpern und mit Fragen der Quantenelektrodynamik befaßt.

Universität Basel. Prof. Dr. MAX THÜRKAUF erhielt einen Lehrauftrag für historische Probleme der modernen Naturwissenschaften.

Universität Neuenburg. Dr. ERIC JEANNET wurde zum Ordinarius für Physik ernannt.

Universität Zürich. PD Dr. HANNS FISCHER wurde zum außerordentlichen Professor für Physikalische Chemie ernannt und PD Dr. RENÉ HUMBEL zum Assistenzprofessor für Biochemie an der medizinischen Fakultät.

Nestlé Alimentia AG. Dr. h. c. TH. WALDESBUHL, der Ende des laufenden Jahres die Generaldirektion verläßt, wurde neu in den Verwaltungsrat gewählt. Alt Bundesrat Dr. M. PETITPIERRE hat das Präsidium aus Altersgründen niedergelegt, bleibt indessen Mitglied des Verwaltungsrates. Vizepräsident Dr. h. c. E. BIGNANI stellte sein Mandat aus persönlichen Gründen vor Ablauf seiner Amtsperiode zur Verfügung. Vizepräsident Dr. h. c. JEAN C. CORTHÉSY ist vom Verwaltungsrat zum neuen Präsidenten ernannt worden.

Sandoz-Stiftung. Die ständig wachsende Bedeutung der Arzneimittel und die immer größer werdenden Möglichkeiten der Diagnostik haben die Sandoz AG Nürnberg, eine Tochtergesellschaft der Sandoz AG Basel, veranlaßt, eine gemeinnützige Stiftung für therapeutische Forschung ins Leben zu rufen. Das Basisvermögen beträgt zunächst eine halbe Million D-Mark. Bereits in diesem Monat wird eine Gruppe der medizinischen Fakultät der Universität Gießen Untersuchungen auf dem Gebiet des Arzneimittelstoffwechsels und der Pharmakokinetik aufnehmen.

Gründung einer Union Schweizerischer Gesellschaften für experimentelle Biologie. In einer Gründungsversammlung in Bern haben sich die Schweizerische Gesellschaft für Physiologie, die Schweizerische Gesellschaft für Biochemie, der Schweizerische Pharmakologen-Verein und die Schweizerische Gesellschaft für Zell- und Molekularbiologie zu einer Union Schweizerischer Gesellschaften für experimentelle Biologie zusammengeschlossen. Zur Aktivität dieser Union gehören die Pflege internationaler Kontakte, die Förderung von Rand- und Zwischengebieten wissenschaftlicher Tätigkeit, die nicht ohne weiteres von den Fachgesellschaften erfaßt werden, die Veranstaltung von Symposien und Bestrebungen, Erkenntnisse aus der Facharbeit in einen Sachzusammenhang zu bringen. Besonderes Gewicht soll einem gesamtschweizerischen Postgraduate-Ausbildungsprogramm für Nachwuchsforscher auf dem Gebiet der experimentellen Biologie zukommen. Erster Präsident der Union ist Prof. Dr. EWALD WEIBEL, Ordinarius für Anatomie an der Universität Bern.

Informationen

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 19. Juni: Prof. Dr. G. QUINKERT (Lehrstuhl für Theoretische Chemie an der TH Braunschweig) Stereochemische Aspekte photochemischer Reaktionen (17.15 Uhr im großen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie).

Berner Chemische Gesellschaft. 4. Juli: Prof. Dr. P. GRASSMANN (ETH, Zürich), Verfahrenstechnik und Biologie (17.15 Uhr im großen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie).

Chemische Gesellschaft Freiburg. 17. Juni: Prof. Dr. D. ARIGONI (Laboratorium für Organische Chemie der ETH, Zürich), Thema noch offen. – 24. Juni: Prof. Dr. A. WELLER (Direktor des Max-Planck-Institutes für Spektroskopie, Göttingen), Photochemische und chemolumineszente Elektronenübertragung (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Chemischen Institutes der Universität).

Chemische Gesellschaft Zürich. Prof. Dr. G. SICHER (Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag), Über den sterischen Verlauf der E2-Reaktionen (18.15 Uhr im großen Hörsaal 208 der Chemischen Institute der Universität Zürich).

Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Section de Chimie. 25 juin: Dr. H. R. PFISTER (Ciba S.A., Bâle), Qu'est-ce que le «Chemical Engineering». – 2 juillet: Dr. H. WIDMER (Good-year Co., Paris), From research to production (17.30 heure à l'Ecole de chimie, Lausanne, Auditoire XII).

Photographisches Kolloquium der ETH, Zürich. Dr. W. STÜRMER (Siemens-Reiniger-Werke AG, Erlangen), Röntgenaufnahmen an Fossilien. – 10. Juli: Dr. C. CHYLEWSKI (Ciba Photochemie AG, Marly-le-Grand, Fribourg), Modelluntersuchungen zur Kinetik des Silberbleichverfahrens (jeweils 17.15 Uhr im Photographischen Institut der ETH, Clausiusstraße 25, Hörsaal 22f).

64. Hauptversammlung des Vereins Zellcheming. Der Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure führt vom 23. bis 27. Juni 1969 in Baden-Baden seine Generalversammlung durch. Auskunft erteilt Zellcheming, Rheinstraße 51, D-61 Darmstadt.

Isotope Effects. Das Programm für das International Symposium on Isotope Effects (*Chimia* 22 [1968] 403), das vom 8. bis 10. Juli 1969 in York (England) stattfindet, ist erschienen und kann mit dem Formular für die Anmeldung bezogen werden bei The Scientific Affairs Officer, The Chemical Society, Burlington House, London W1V 0BN (England).

24. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft. In der Zeit vom 8. bis 10. Oktober 1969 findet in Heidelberg die 24. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft statt. Die Tagung steht unter dem Hauptthema «Grenzflächen». Anfragen und Anmeldungen sind zu richten an Prof. Dr. A. WEISS, Institut für anorganische Chemie der Universität München, Meiserstraße 1, D-8 München 2 (Deutschland).

Achema 1970. In der Zeit vom 17. bis 24. Juni 1970 findet in Frankfurt am Main das Europäische Treffen für Chemische Technik 1970 statt. Es umfaßt die Achema 1970 – 16. Ausstellungstagung für Chemisches Apparatewesen –, eine Festsitzung und Vortragstagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, eine Festsitzung der Verfahrenstechnischen Gesellschaft im Verein Deutscher Ingenieure, den «Tag des Deutschen Atomforums», die Dechema-Jahrestagung 1970, und ist die 95. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieurwesen. Das Europäische Treffen für Chemische Technik und die traditionell damit verbundene Achema-Tagung sind Ausdruck der engen Zusammenarbeit zwischen Chemikern, Physikern und Ingenieuren, Apparaterzeugern und Apparatebenut-

zern, Wissenschaftlern und Technikern. Im Mittelpunkt des Kongresses stehen – wie seit der ersten Achema im Jahre 1920 – das wissenschaftliche Vortragsprogramm und das Fachgespräch am ausgestellten Objekt. Eine Einladungsschrift mit den Unterlagen für eine vorläufige Anmeldung kann bezogen werden bei der Dechema, Postfach 970 146, D-6 Frankfurt am Main 97 (Deutschland).

Europlastique 70 Eurocaoutchouc. Diese internationale Ausstellung der Gummi- und Kunststoffindustrie wird vom 2. bis 10. Juni 1970 zum drittenmal in Paris, an der Porte de Versailles, stattfinden. An der Veranstaltung sind alle französischen Gummi- und Kunststoff-Fachverbände (Rohstoffe, Material und Verarbeitung) beteiligt.

Symposium on the Chemistry of Natural Products. Ende Juni 1970 findet in Riga (UDSSR) ein von der IUPAC veranstaltetes Symposium über die Chemie von Naturstoffen statt. Anfragen sind zu richten an das General Secretary of Organizing Committee of the Symposium, Institute for Chemistry of Natural Products, Ul. Valvilova 32, Moskau (UDSSR).

International Conference on the Yield, Deformation and Fracture of Polymers. The British Polymers Physics Group, the British Society of Rheology, the Institution of the Rubber Industry, the Materials and Testing Group of the Institute of Physics and the Physical Society Materials Science Club, the Plastics and Polymer Group of the Society of Chemical Industry and Plastics Institute veranstalten vom 31. März bis 3. April 1970 im Churchill College in Cambridge (England) die oben genannte Konferenz. Die Teilnehmerzahl ist auf 260 begrenzt. Interessenten wenden sich an The Meetings Officer, The Institute of Physics and the Physical Society, 47 Belgrave Square, London S.W.1 (England).

II. International Radiation Protection Association Congress. The Committee of the British Radiological Protection Association veranstaltet vom 3. bis 8. Mai 1970 ihren zweiten Internationalen Kongreß in Brighton (England) unter dem Thema «Radiation and Man». Anfragen für Auskunft und Anmeldung sind zu richten an Mr. BRIAN GODBOLD, Central Electricity Generating Board, Laud House, 20 Newgate Street, London E.C.1 (England).

VI. Internationales Symposium für Mikrochemie. Die Österreichische Gesellschaft für Mikrochemie und Analytische Chemie im Verein Österreichischer Chemiker wurde mit der Durchführung des unter dem Patronat der IUPAC vom 7. bis 11. September 1970 in Graz stattfindenden VI. Internationalen Symposiums für Mikrochemie betraut. Das erste Mitteilungsblatt mit näheren Angaben über das wissenschaftliche Programm kann bezogen werden beim Sekretariat des VI. Internationalen Symposiums für Mikrochemie, c/o Intercongress, Stadiongasse 6–8, A-1010 Wien (Österreich).

Kem-Tek II. Vom 1. bis 5. November 1971 wird im Bella-Centret in Kopenhagen (Dänemark) die Kem-Tek II, internationale Messe für Chemietechnik, durchgeführt werden. Das Warenangebot der Messe soll im Verhältnis zur Kem-Tek I, die im August 1968 in Verbindung mit der nordischen Chemikertagung abgehalten wurde, erweitert werden und außer chemisch-technischen Verfahrensausrüstungen auch Rohmaterialien und Halbfabrikate sowie Anlagen zum Wegschaffen von Industrie- und Haushaltsabfall mit einbeziehen. In Verbindung mit der Messe werden eine Reihe von Vorträgen gehalten. Auskunft erteilt Erhvervenes Udstillingsselskab Bella-Centret A/S, Hvidkildevvej 64, Kopenhagen NV (Dänemark).

Fakultative Kunststoffkurse an der HTL Brugg-Windisch. Unter Berücksichtigung der Bedeutung, die der Kunststoffverarbeitung zukommt, hat der Regierungsrat des Kantons Aargau beschlossen, mit Wirkung ab Sommersemester 1969 an der HTL (Ingenieurschule) Brugg-Windisch an allen Abteilungen fakultative Kurse über die Anwendung und Verarbeitung von Kunststoffen durchzuführen. An der Abteilung Maschinenbau wird zusätzlich zu diesem Kurs noch ein «Praktikum im

Kunststofflabor» erteilt. Der Aufbau dieses Praktikums geschieht in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgemeinschaft der Schweizerischen Kunststoffindustrie. Gemäß den bestehenden Reglementen der HTL können alle Kurse an der HTL auch von Fachleuten, die bereits in der Industrie tätig sind, als Hospitanten besucht werden, falls sie sich darüber ausweisen können, daß sie in der Lage sind, dem Unterricht zu folgen. In diesem Zusammenhang sei auch daran erinnert, daß an der HTL Brugg-Windisch laufend Programmierkurse für digitale Rechenmaschinen durchgeführt werden.

Agrobiologisches Versuchszentrum der Sandoz. Wegen stets zunehmender Schwierigkeiten, denen empfindliche biologische Versuche in einer hochindustrialisierten Umgebung unterworfen sind, hat sich die Firma Sandoz AG in Basel entschlossen, die agrobiologische Forschung an einen geeigneten Ort in der näheren Umgebung der Stadt zu verpflanzen. Nach Prüfung einer Anzahl von möglichen Standorten auf dem Gebiet des Kantons Baselland wurde schließlich in Witterswil (Kanton Solothurn) mit dem Bauvorhaben begonnen. Die neue Forschungsstation wird als Hauptaufgabe die Prüfung der in den Forschungszentren des Konzerns hergestellten Verbindungen auf Wirksamkeit gegen pflanzliche und tierische Schädlinge haben. Ferner werden biologische Forschungs- und Applikationsprobleme im Rahmen der Agrochemie bearbeitet werden. Nach der Inbetriebnahme in der ersten Hälfte des Jahres 1971 werden ungefähr sechzig Forscher in den Laboratorien und Gewächshäusern der neuen Anlage in Witterswil tätig sein.

Georg-von-Hevesey-Preis für Nuklearmedizin. Anlässlich der Jahrestagung der Gesellschaft für Nuklearmedizin in Zürich vom 25. bis 27. September 1969 soll erstmals der Georg-von-Hevesey-Preis für Nuklearmedizin verliehen werden. Der Preis ist mit 5000 DM dotiert. Eingereicht werden können unveröffentlichte wissenschaftliche Arbeiten aus dem Gebiet der Nuklearmedizin in Deutsch oder Englisch, die nicht mehr als zwölf Schreibmaschinenseiten umfassen und deren Autoren das 40. Lebensjahr nicht überschritten haben. Der Preis kann auf Beschluß des Kuratoriums geteilt werden. Die Manuskripte sind bis zum 30. Juni 1969 an den Vorsitzenden der europäischen Gesellschaft für Nuklearmedizin, Prof. Dr. W. HORST, Universitätsklinik und Poliklinik für Nuklearmedizin, Rämistrasse 100, Zürich, einzusenden.

Bayer-Ideen-Wettbewerb. Preise im Gesamtwert von 100 000 DM hat Bayer, Leverkusen, in einem Internationalen Technischen Ideen-Wettbewerb ausgeschrieben. Der Hauptpreis ist mit 50 000 DM dotiert. Ziel dieses Wettbewerbs, mit dem in erster Linie Architekten, Designer und Ingenieure angesprochen werden, ist es, neue, zukunftsbezogene Anwendungen für den Bayer-Chloroprenkautschuk Baypren anzuregen. Wettbewerbsunterlagen können bei Bayer, «Ideen-Wettbewerb», Postfach 12, D-5159 Tünnich, angefordert werden. Einsendeschluß ist der 1. Oktober 1969.

Molecular Photochemistry. Seit Januar 1969 erscheint im Verlag Dekker, New York, eine neue Zeitschrift mit dem Titel *Molecular Photochemistry*. Für die Redaktion zeichnet A. A. LAMOLA, Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, New Jersey 07974 (USA). Die Zeitschrift strebt an, die Symbiose, welche sich zwischen den Fachgebieten der Photochemie und der Spektroskopie in letzter Zeit ergeben hat, weiter auszubauen. Das erste Heft umfaßt 157 Seiten. Jährlich sind vier Nummern vorgesehen. Der Abonnementspreis beträgt \$ 35,00. Für nähere Auskunft wende man sich an den Verlag Marcel Dekker, Inc., 95 Madison Avenue, New York, N.Y. 10016 (USA).

Elkem A/S. Die Elektrokeminsk A/S, Oslo (Norwegen), hat ihren Namen in Elkem A/S abgeändert.

Chemico. Die Chemical Construction Corporation (Chemico), New York, gibt bekannt, daß ihre Tochtergesellschaft in Tokio (Japan) in «Chemico Engineering, Ltd.», umbenannt wurde. Bisher hieß sie: «Petrochem Engineering Company, Ltd.»

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Protokoll der 50. Generalversammlung

Samstag, 1. Februar 1969, 10.15 Uhr
im Kollegiengebäude der Universität Basel

Vorsitz: Dr. MAX LÜTHI, Präsident des Schweizerischen Chemiker-Verbandes.

Anwesend (laut Präsenzliste): 31 Mitglieder.

Traktanden:

1. Das Protokoll der 49. Generalversammlung vom 27. Januar 1968 (siehe *Chimia* 22 [1968] 252) wird genehmigt.
2. Der von Präsident Dr. MAX LÜTHI verfaßte Bericht über die Tätigkeit des Schweizerischen Chemiker-Verbandes im Jahre 1968 (siehe *Chimia* 23 [1969] 53) wird genehmigt.
3. Rechnungsablage: Die von W. BURRI, Ing. Chem., vorgelegte Jahresrechnung 1968, welche auch diesmal an die anwesenden Mitglieder vervielfältigt zur Verteilung gelangt, hat sich, abgesehen von einem Verlust bei Herausgabe des Sonderheftes über das 3. Internationale Farbensymposium, im Rahmen des Budgets gehalten und wird nach Verlesung des Revisorenberichtes durch E. STILLI, dipl. Chem., gemäß Antrag des Rechnungsrevisoren genehmigt.
4. Budget und Jahresbeitrag 1969: Dem zusammen mit der Jahresrechnung 1968 vorgelegten Budget für 1969, welches auf der Einnahmenseite mit der Beibehaltung der bisherigen Beitragsskala rechnet, wird zugestimmt, und es werden damit für das Jahr 1969 die Mitgliederbeiträge in gleicher Weise wie für das Vorjahr beschlossen, nämlich Fr. 35.– für ordentliche Mitglieder, Fr. 15.– für Studentenmitglieder und Fr. 100.– für Firmenmitglieder.
5. Ersatzwahl in den Vorstand: Zufolge Rücktritts von Quästor P. SCHLÄPFER, dipl. Chem., aus dem Vorstand hat Alt-Quästor, W. BURRI, Ing. Chem., in verdankenswerter Weise auf Wunsch des Vorstandes bereits im vergangenen Jahre die Führung des Quästorates erneut übernommen und sich bereit erklärt, nochmals eine Wahl in den Vorstand anzunehmen. Hierauf wird W. BURRI, Ing. Chem., einstimmig wieder als Mitglied des Vorstandes gewählt.
6. Ausblick auf die weitere Tätigkeit: Wie der Vorsitzende unter Hinweis auf den Tätigkeitsbericht für 1968 mitteilt, wird hierbei hauptsächlich die Tätigkeit auf wissenschaftlichem Gebiet im Vordergrund stehen. Für den Herbst 1969 sind die Vorarbeiten für ein Symposium über Säulenchroma-

tographie in Lausanne bereits im Gange. Im Zusammenhang mit dem Jubiläum des Verbandes im kommenden Jahre aus Anlaß seines 50jährigen Bestehens, welches in der Zeit vom 26. bis 29. August 1970 in Bern stattfinden wird, ist sodann ein dreitägiges Symposium über Bio-Polymere vorgesehen, mit dessen Vorbereitung sich die wissenschaftliche Kommission des SChV unter dem Vorsitz von Prof. Dr. E. GROB bereits beschäftigt. Im Jahr 1971 (vom 13. bis 18. September) wird die 5. ILMAC in Basel, verbunden mit dem 3. Schweizerischen Treffen für Chemie, durchgeführt. Anregungen aus dem Mitgliederkreis für weitere Tagungsthemen sind erwünscht und werden vom Vorstand zur Prüfung gerne entgegengenommen.

7. Verschiedenes: Das Wort wird nicht verlangt.

Schluß der Generalversammlung: 10.50 Uhr.

Der Protokollführer:
E. A. Dünkelberg, Rechtsanwalt

Tagung über Säulenchromatographie

Dieser *Chimia*-Nummer liegt das 2. Zirkular für die vom Schweizerischen Chemiker-Verband in der Zeit vom 7. bis 10. Oktober 1969 in Lausanne organisierte Tagung über Säulenchromatographie bei. Die Mitglieder des SChV werden darauf aufmerksam gemacht, daß sie für eine Teilnehmerkarte nur Fr. 100.– zu entrichten haben. Der Restbetrag von Fr. 40.– wird vom Buser-Fonds übernommen. (Bitte die Mitgliedschaft auf der Anmeldekarte und der Einzahlung vermerken.)

Neue Mitglieder

Dr. John Göhring, 126, chemin de la Montagne,
1224 Chêne-Bougeries
Gerhard Wirth, dipl. Chem., Birmensdorferstraße 19,
8953 Dietikon
Dr. Giovanni Sassu, Montecatini Edison – Stabilimento Petrochimico DIAP, Via Elettrocita 41, I-30175 P. Marghera/
Venezia

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

Wirtschaft

Schweizerische chemische Industrie

Gesamtschweizerische Ausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im März 1968, kumulativ für Januar bis März 1969 sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres (Beträge in 1000 Franken)

Warengruppen	März 1969	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan. bis März 1969	März 1968	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan. bis März 1968
Maschinen und Apparate	353 998	21,0	955 449	308 605	21,2	852 872
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	110 520	6,6	284 312	85 110	5,8	225 154
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	67 713	4,0	185 169	67 571	4,6	174 024
Diverse Fahrzeuge	9 895	0,6	26 077	9 480	0,7	30 548
Diverse Metalle	100 157	5,9	277 265	95 084	6,5	257 449
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	80 744	4,8	215 124	67 741	4,6	168 951
Uhren	213 432	12,6	519 939	196 259	13,5	486 025
Chemische Erzeugnisse	373 764	22,1	1 047 646	301 704	20,7	852 511
Textilien (ohne Position 5910.01)	162 877	9,7	445 809	133 692	9,2	380 850
Übrige Warengruppen	214 604	12,7	575 224	191 823	13,2	531 995
Total	1 687 704	100,0	4 532 014	1 457 069	100,0	3 960 379
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):	+ 15,8		+ 14,4	+ 15,6		+ 12,3

Einfuhr

Warengruppen	März 1969	Anteil in % der Gesamt-einfuhr	Total Jan. bis März 1969	März 1968	Anteil in % der Gesamt-einfuhr	Total Jan. bis März 1968
Maschinen und Apparate	193 649	10,6	483 272	159 456	10,0	432 874
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	95 591	5,2	265 305	82 473	5,1	231 233
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	40 348	2,2	109 505	35 898	2,2	95 637
Diverse Fahrzeuge	174 163	9,5	486 409	171 782	10,7	501 266
Diverse Metalle	199 881	10,9	573 993	156 953	9,8	467 791
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	61 532	3,4	175 756	66 905	4,2	196 858
Uhren	11 832	0,6	29 728	8 778	0,5	24 148
Chemische Erzeugnisse	213 782	11,7	592 156	177 229	11,1	514 008
Textilien (ohne Position 5910.01)	191 395	10,5	520 944	160 071	10,0	461 374
Übrige Warengruppen	646 698	35,4	1 790 235	583 549	36,4	1 688 952
Total	1 828 871	100,0	5 027 303	1 603 094	100,0	4 614 141
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):	+ 14,1		+ 8,9	+ 5,0		+ 6,6

Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat März 1969, verglichen mit März des Vorjahres, folgende Ausfuhren / Einfuhren zu verzeichnen (Beträge in 1000 Franken)

Warenbezeichnung	Kapitel	Export				Import			
		März 1969	Total Jan. bis März 1969	März 1968	Total Jan. bis März 1968	März 1969	Total Jan. bis März 1969	März 1968	Total Jan. bis März 1968
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	5938	16 725	4816	13 081	17 970	56 639	17 832	52 222
Organische chemische Erzeugnisse	29	123 295	362 998	100 724	285 898	75 169	199 772	52 812	161 689
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	75 700	202 507	67 661	176 780	13 676	41 528	13 740	39 936
Chemische Düngemittel	31 a	113	602	148	461	4 640	13 904	4 420	12 877
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten	32	75 252	210 418	60 288	179 927	15 525	41 151	12 641	36 039
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	16 041	47 395	13 653	37 929	8 858	21 718	7 912	22 421
Seifen, anorganische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	9 546	23 263	6 700	20 311	4 946	16 037	5 561	14 486
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	781	2 255	629	2 013	2 294	6 323	1 757	5 215
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetall-Legierungen, leicht entzündliche Stoffe	36 b	280	797	271	864	696	1 617	555	1 182
Chemische Erzeugnisse für photographische Zwecke	37 c	56	165	60	177	593	1 524	597	1 920
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	41 506	111 453	26 407	78 376	12 015	37 925	11 525	32 587
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39 d	20 246	55 753	16 378	45 527	40 201	107 403	31 662	88 522
Diverse Chemikalien und Rohstoffe gemäß Erläuterung	div. e	5 010	13 315	3 969	11 167	17 199	46 615	16 215	44 912
Total		373 764	1 047 646	301 704	852 511	213 782	592 156	177 229	514 008
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):		+ 23,9	+ 22,9	+ 12,5	+ 10,1	+ 20,6	+ 15,2	+ 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 1502.10, 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.

Argentinien. Durch ein Gesetz hat die argentinische Regierung bekanntgegeben, daß mit Wirkung vom 1. Januar 1970 eine neue Währungseinheit in Umlauf gesetzt wird, die die Bezeichnung «Peso Argentino» tragen wird. Ein Peso Argentino wird den Wert von 100 Pesos (bisherige Währungseinheit) haben.

Spanien. Das Dekret Nr. 630 vom 27. März 1969 enthält verschiedene Änderungen im Einfuhrzolltarif des Kapitels 29 bzw. der Position 38.11, indem die in der dritten Kolonne enthaltenen transitorischen Ansätze neu ab 21. April 1969 für die Dauer von zwei Jahren gelten. Die Position 38.11 weist zudem eine Neugruppierung auf.

Iran. Vor kurzem wurden neue Außenhandelsbestimmungen bekanntgegeben, die für den Import entscheidende Änderungen bringen. Um die Einfuhr verschiedener Erzeugnisse zu dämpfen, wurden die Handelsgewinnabgaben zum Teil drastisch erhöht. Das gilt insbesondere für die Einfuhr von Chemikalien und Medikamenten.

Kolumbien. Mit Resolution Nr. 18 vom 26. März 1969 hat die kolumbianische Währungsbehörde die Import-Vorausdepots für weitere 38 Positionen des Zollltarifes auf 30 bzw. 70% herabgesetzt. Die Verordnung erstreckt sich unter anderem auf verschiedene Chemikalien.

Mali. Mit Dekret vom 6. Februar 1969 hat die Regierung von Mali den Import einiger in Mali hergestellter Konsumgüter verboten. Von dieser Maßnahme werden auch parfümierte Pomaden und Hautcremen betroffen.

Uruguay. Mit Dekret vom 27. März 1969 wurde die Bestimmung, nach der eine Reihe von Waren in Uruguay von der 19-prozentigen Importsteuer befreit ist, bis zum 30. September 1969 verlängert und gleichzeitig die Liste der begünstigten Importe erweitert. Weitere Befreiungen von der Importsteuer

sind am 17. April 1969 verfügt worden. Zu den Waren, für die keine Importsteuer zu entrichten ist, gehören u. a. Chemikalien für die Bekämpfung von Vieh- und Pflanzenseuchen, Düngemittel und Rohstoffe zu ihrer Herstellung.

Ungarn. Gemäß den am 1. Mai 1969 in Kraft getretenen ungarischen Bestimmungen müssen Lieferungen nach Ungarn von einem Ursprungszeugnis begleitet sein. Bisher war die Vorlage eines solchen Zeugnisses nach Ungarn nicht erforderlich.

Schweden. Der nationale Gift- und Schädlingsbekämpfungsmittelausschuß Schwedens hat das Verbot einiger insektizider Wirkstoffe aus der Gruppe der chlorierten Kohlenwasserstoffe beschlossen. Vom 1. Januar 1970 an wird die Verwendung von DDT in Haushalt- und Hausgartenpräparaten untersagt.

Vietnam. Am 28. Februar 1969 ist in Vietnam ein neuer Einfuhr- und Ausfuhrzolltarif in Kraft getreten, der neben den Zollsätzen die Härtesteuern in %-Zahlen angibt. Zu diesen beiden Abgaben kommt in den meisten Fällen noch eine Ausgleichsteuer und eine Ergänzungs-Ausgleichsteuer.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Bücherbesprechungen

Weitere eingegangene und angekündigte Bücher

Besprechung vorbehalten

Kristallisation. Grundlagen und Technik. Von G. MATZ. 2., völlig neu bearbeitete Auflage. VII + 418 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1969. Gebunden DM 72,-.

Fluidization Engineering. Von D. KUNII und O. LEVENSPIEL. XX + 534 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1969. Gebunden 132s.

Mass Spectrometry and Ion-Molecule Reactions. Von P. F. KNEWSTUBB. VIII + 136 Seiten. Cambridge University Press, London 1969. Gebunden 40s.

Introduction to Mass Spectrometry. Instrumentation and Techniques. Von J. ROBOZ. XVIII + 539 Seiten. Verlag Interscience-Wiley, New York/London 1969. Gebunden 187s.

Lehrbuch der organischen Chemie. Von W. LANGENBECK. 21. Auflage, neu bearbeitet von W. PRITZKOW. XVII + 484 Seiten. Verlag Steinkopff, Dresden 1969. Gebunden MDN 16,-.

Catalysis Reviews. Vol. 2. Herausgegeben von H. HEINEMANN. VIII + 359 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Gebunden \$ 17.50.

Computer Programs for Chemistry. Vol. II. Herausgegeben von D. F. DETAR. X + 260 Seiten. Verlag Benjamin, New York/Amsterdam 1969. Gebunden \$ 14.75.

Chromatographie sur Gel. Filtration, Permeation, Tamisage moléculaire (Manuel de Laboratoire). Par H. DETERMANN. 194 pages. Masson, Paris 1969. Cartonné demi-souple 55 F.

Croissance de composés minéraux monocristallins. Edité par J. P. SUCHET. Séminaires de chimie de l'état solide, No. 2 (1967-1968). 170 pages. Masson, Paris 1969. Broché 55 F.

Les éléments des terres rares. Par J. FLAHAUT. Collection de monographies de chimie publiée sous la direction de G. PANNETIER. 166 pages. Masson, Paris 1969. Broché 56 F.

Chemist's Guide. Basic Chemical and Physical Data. Von J. P. JESSON und E. L. MUETTERTIES. IV + 43 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Broschiert \$ 1.95.

Electroanalytical Chemistry. Vol. 3. Herausgegeben von A. J. BARD. XII + 311 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Gebunden \$ 15.75.

Characterization of Organic Compounds by Chemical Methods. An Introductory Laboratory Textbook. Von T. C. OWEN. VIII + 247 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Gebunden \$ 6.75.

Structure and Stability of Biological Macromolecules. Herausgegeben von S. N. TIMASHEFF und G. D. FASMAN. Biological Macromolecules Series, Vol. 2. X + 694 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Gebunden \$ 33.50.

Encyclopedia of Chemical Technology (Kirk-Othmer). Herausgegeben von A. STANDEN. Vol. 17: Radioactive Drugs and Tracers to Semiconductors. 2nd Edition. XIV + 884 Seiten. Interscience-Wiley, New York/London 1969. Gebunden 470s (Subskriptionspreis 350s).

L'industrie chimique 1967-1968. Herausgegeben von der Organisation de Coopération et de Développement Economiques (OCDE), Paris 1969. 275 Seiten. Broschiert sFr. 28,-.

Statistical Mechanics of Chain Molecules. Von P. J. FLORY. XX + 432 Seiten. Interscience-Wiley, New York/London 1969. Gebunden 164s.

Matières plastiques. Ecarts technologiques. Rapport présenté pour information à la troisième Conférence Ministerielle sur la Science des pays de l'OCDE. 186 pages. Publication de l'Organisation de Coopération et de Développement Economiques, Paris 1969. Broché sFr. 12,-.

Solid Phase Peptide Synthesis. Von J. M. STEWART und J. D. YOUNG. XII + 103 Seiten. Verlag Freeman, San Francisco/Kent 1969. Gebunden 48s.

Ion Exchange and solvent extraction of Metal Complexes. Von Y. MARCUS und A. S. KERTES. XII + 1037 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1969. Gebunden 315s.

Mineralöle und verwandte Produkte. Ein Handbuch für Laboratorium und Betrieb. Unter Mitarbeit zahlreicher Fachleute herausgegeben von C. ZERBE. In zwei Teilen. 2., neu bearbeitete und erweiterte Auflage. XI + 847 und VII + 969 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1969. Gebunden, beide Teile zusammen DM 348,-.

Purification of Inorganic and Organic Materials. Techniques of Fractional Solidification. Herausgegeben von M. ZIEF. XVIII + 318 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Gebunden \$ 17.75.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Die E. Merck AG, Darmstadt, stellt ihren neuen *Chemikalien- und Reagenzien-Katalog 1969* vor. Er ist gegenüber der vorhergehenden Ausgabe erheblich erweitert und enthält mehr als 1000 Neuaufnahmen, insbesondere auf dem Gebiet der Laborpräparate. Es fallen die starken Erweiterungen bei den organischen Laborchemikalien sowie bei den Biochemika auf. Auch das Sortiment der Chromatographiepräparate ist insbesondere durch ein reichhaltiges Angebot an Fertigpräparationen erheblich aktualisiert worden. Einen besonderen Akzent scheint man bei Merck neuerdings auf diagnostische Reagenzien

zu legen. Die zahlreichen Neuaufnahmen an Merckotest-Reagenzien-sätzen, spezifischen Reagenzlösungen und Reagenzzubereitungen für medizinisch-chemische Untersuchungen sowie an Präparaten für die Mikrobiologie, insbesondere an Bakteriennährböden, sind bemerkenswert. Die Reagenzien und Laborpräparate sind nach Anwendungsgebieten neu und, wie wir meinen, übersichtlicher geordnet. Für die meisten Laborpräparate, aber auch für zahlreiche «rein», «reinst»- und Arzneibuch-Chemikalien werden umfangreiche Spezifikationen angegeben.

+GF+ -Apparatebau-Elemente

Das neue +GF+-Programm «Apparatebauelemente» mit Zielrichtung auf die Automatisierung von Industrieanlagen umfaßt zur Zeit elektrisch, pneumatisch, hydraulisch und elektromagnetisch betätigte Ventile aus Kunststoff. Erstmals werden fern- und hilfsgesteuerte Kunststoffarmaturen angeboten, deren Antriebs Elemente ganz aus Kunststoff bestehen oder in Kunststoff gekapselt sind. Durch die Kombination der bereits bekannten +GF+-Kunststoff-Handarmaturen mit den verschiedenen Antriebs Elementen ist endlich eine Automation von mit Kunststoff installierten Anlagen möglich.

Ebenso wird jetzt auch dort eine maximale Betriebssicherheit erreicht, wo Stellarmaturen (speziell die Antriebe) der Korrosion ausgesetzt sind.

Das Baukastensystem erlaubt jederzeit den Austausch der Bauelemente untereinander, d. h. der elektrische, pneumatische oder hydraulische Antrieb ist für jede Ventilart austauschbar.

Elektrischer Stellantrieb. Die jeweilige Grundaussführung des vollständig in Kunststoff gekapselten elektrischen Stellenantriebes ist für alle Größen (20 bis 63) des Kugelhahns ausgelegt. Durch spezielle Abdichtung ist der elektrische Teil wirklich korrosionsgeschützt (Schutzart IP 67). Ausführungen mit ohne Handverstellung sowie verschiedene Stellzeiten ermöglichen individuelle Anpassung an die jeweiligen Betriebsverhältnisse.

Pneumatischer und hydraulischer Antrieb. Der gleiche Stellantrieb ist sowohl für pneumatische wie auch hydraulische Energieform verwendbar. Da der Stellantrieb komplett aus Kunststoff besteht, ist eine Mediumsteuerung ohne Bedenken möglich. — Folgende drei üblichen Steuerarten werden ausgeführt: mit Stelldruck öffnend oder schließend und doppelt wirkend.

Magnetventile. Die Magnetventile zeichnen sich durch geschlossene kompakte Bauweise aus. Verschiedene Typen und Systeme ermöglichen ein weites Einsatzgebiet. Unempfindlichkeit gegen Feuchtigkeit und korrosive Umgebung, erreicht durch vollkommen in Epoxharz eingebetteten Antrieb, gewährleisten eine hohe Betriebssicherheit dieses wichtigen Bauelementes.

Humboldt-Lamellarabscheider

Die Reinigung von Nutz- und Abgasen industrieller und gewerblicher Betriebe von Flüssigkeitströpfchen, Schwebstoffen und Nebeln, und zwar mit oder ohne Rückgewinnung der abgeschiedenen Stoffe, kann nun auf einfache Weise gelöst werden: mit dem Humboldt-Lamellarabscheider.

Im wesentlichen besteht das Gerät aus zwei oder mehreren Reihen parallel zueinander angeordneter vertikaler Blechlamellen. Diese stehen im gleichen Abstand zueinander und schräg zur Strömungsrichtung des Gases. An der Abströmseite bildet das Lamellarblech eine Fangrinne, in der unter der Wirkung des über sie hinwegströmenden Gases ein Unterdruck entsteht. Dieser steigt mit erhöhter Gasgeschwindigkeit. Im Spalt zwischen den Lamellen wird das Gas abgelenkt. Dabei werden die in ihm enthaltenen schwereren Partikelchen — der Zentrifugalkraft folgend — gegen die ablenkende Lamelle geschleudert. An ihr entlang wandern sie dann unter der Schubwirkung der Strömungskomponente in die Sogzone der Fangrinne, in der sie kontinuierlich abfließen. Von hier können sie, falls erwünscht, wieder der Produktion zugeführt werden.

In den nacheinander vom Gas durchströmten Lamellenreihen sind die Lamellenbleche so gegeneinander versetzt und gestellt, daß der Gasstrom jeweils wirkungsvoll abgelenkt wird. Bisher wurden Lamellarabscheider in Einheiten von 350 bis 3000 mm $\varnothing$ und für Gasdurchsatzleistungen von 5000 bis 250 000 m³/h gebaut. Der Abscheider dient zugleich der Reinhaltung der Luft.

Infolge seiner einfachen Bauweise läßt sich der Lamellarabscheider leicht den gegebenen Einbauverhältnissen anpassen. So können z. B. Scheider rechteckiger oder runder Arbeitsfläche in Waschtürme, Ballonleitungen, normale Rohrleitungen und Ein- und Auslaßstutzen eingebaut werden.

Kommt in den meisten Fällen V4 A als Lamellenwerkstoff in Frage, so ist nach Art der abzuscheidenden Substanz natürlich auch jeder andere Werkstoff verwendbar.

Extraktionskolonne nach Dr. Ziehl von Humboldt

Bei der Gewinnung gelöster Stoffe aus Flüssigkeiten oder Mischungskomponenten aus Flüssigkeitsgemischen bietet die Ziehlsche Kolonne, für die das Werk Humboldt der Klöckner-Humboldt-Deutz

AG (KHD), Köln, heute die ausschließliche Bau- und Vertriebslizenz innehat, entscheidende betriebliche und wirtschaftliche Vorteile.

Die Kolonne arbeitet nach dem Prinzip der Flüssig-Flüssig-Extraktion. Wichtigste Funktion der Kolonne ist, die sich im vertikalen Gegenstrom durchdringenden Flüssigkeiten bis auf feinste Tröpfchen zu zerteilen, damit — zwecks optimaler Extraktionswirkung — zwischen beiden Phasen eine möglichst große Kontaktfläche geschaffen wird. Die Kolonne besteht aus einem vertikalen Zylinderrohr, das unten und oben in Gefäßen größeren Durchmessers endet.

Das wesentlichste Element, das Quirlwerk, das die Zerteilung und Mischung der Phasen bewirkt, vereinigt alle Vorteile der bekannten Pulsations- und Drehscheibenkolonnen zu einer neuartigen, besonders intensiven Wirkungsweise.

Die große Durchsatzleistung bei intensiver Extraktionswirkung, der geringe apparative Aufwand und Platzbedarf, ihre hohe Betriebssicherheit und Unempfindlichkeit und nicht zuletzt ihre universelle Anwendungsmöglichkeit geben der Kolonne das Werturteil: «Einfacher geht's nicht!»

Wo besonders wertvolle Substanzen möglichst quantitativ gewonnen werden müssen, setzt man, falls erforderlich, mehrere Kolonnen hintereinander.

Dr. ZIEHL entwickelte die Kolonne ursprünglich für die Feinstreinigung von Uransalzen. Inzwischen haben Untersuchungen gezeigt, daß es wohl kaum ein Problem der Flüssig-flüssig-Extraktion gibt, das sich mit dieser Kolonne nicht technisch zweckmäßig und wirtschaftlich vorteilhaft lösen läßt. In der chemischen und pharmazeutischen Industrie haben sich diese Kolonnen u. a. bei schwierigen Extraktionsproblemen ausgezeichnet bewährt.

Willy A. Bachofen, Maschinenfabrik, Utengasse 15, Basel 5

Dyno-Filter. Das Dyno-Filter ist eine Neuentwicklung auf dem Gebiet der Filtertechnik und wurde erstmals an der «Pro Aqua» präsentiert.

Als kontinuierlich arbeitendes Rotationsdruckfilter, bei dem das Filtrat und auch der Filterkuchen kontinuierlich ausgetragen wird, ohne das Filter öffnen zu müssen, und die Filtration in einem völlig geschlossenen System erfolgt, ist das Dyno-Filter ein bedeutender Beitrag zur Vollautomation der Filterprozesse. Mit diesem Filter sind nicht nur Klär- und Feststoff-Filtrationen durchführbar, im Gegensatz zu den herkömmlichen Filteranlagen ist auch die Eindickung von Suspensionen auf einen bestimmten Feststoffgehalt möglich.

Die wesentlichsten Konstruktionsmerkmale des Dyno-Filters bestehen darin, daß die Suspension mit einem Pumpendruck von 2 bis 25 kg/cm² in ein System von feststehenden Filterplatten und rotierenden Filterscheiben in wechselnder Reihenfolge geleitet wird. Die Filterplatten und -scheiben werden mit üblichen Filtertüchern bespannt. Das Filtrat tritt bei den feststehenden Filterplatten seitlich aus und wird in einer Sammelleitung gefaßt, während es bei den rotierenden Filterscheiben durch die Hohlwelle, die gleichzeitig als Antriebswelle für die Filterscheiben dient, abgeführt wird. Auf der einen Seite des Filters wird die Suspension eingeführt, die das System der Filterplatten und -scheiben durchwandert, wobei sich durch fortschreitende Abführung der flüssigen Phase ein Filterkuchen bildet, der vor einem Absperrventil auf der andern Seite des Filters gestaut wird.

Als Maß für die Konsistenz, für den Trockengehalt des Filterkuchens und damit den Reibungswiderstand gegenüber den rotierenden Filterscheiben wird die Belastung des Antriebsmotors gemessen und auf pneumatischem Wege das Absperrventil oder eine Pumpe zur Entnahme des Filterkuchens vollautomatisch gesteuert.

Durch die Rotation der Filterscheiben wird der Filterkuchen auch bei einem hohen Trockengehalt in einem halbflüssigen Zustand gehalten, der einen Austrag und Transport des Filterkuchens überhaupt ermöglicht. Die Schicht des Filterkuchens, die bei den üblichen Filterpressen dem Durchfluß der flüssigen Phase den größten Widerstand entgegengesetzt, ist beim Dyno-Filter ständig in Bewegung, trägt zur Reinhaltung der Filtertücher bei und bedingt die spezifisch hohe Leistung dieses Filters.

Bei der Filtration von Feststoffen, die zum Verschleßen der Filtertücher neigen, kann eine gleichbleibende Filterleistung durch kurzzeitiges Rückspülen des Filtrats gewährleistet werden, es bedarf lediglich der Programmierung am Steuerschrank des Dyno-Filters. Der kontinuierliche Ablauf der Filtration wird dadurch nicht gestört.

Die kontinuierliche Arbeitsweise und geschlossene Bauweise des Dyno-Filters ermöglicht die gefahrlose Filtration von geruchbelästigenden und giftigen Materialien sowie Stoffen, die mit der Umgebungsluft nicht in Berührung kommen dürfen, um nur einige Beispiele zu nennen.

Die Bedeutung der Stofftransportkontrolle in der Verfahrenstechnik

Von N. IBL

Technisch-chemisches Laboratorium der ETH, Zürich

Herrn Prof. Dr. G. Trümpler zum 80. Geburtstag gewidmet

Summary

Mass transport plays a decisive role in numerous chemical engineering operations. When mass transport controls the rate of a heterogeneous process two cases can be distinguished: (a) the reaction at the interface is virtually at equilibrium, (b) the interfacial concentration of the transferred species is virtually zero. In the latter situation mass transport is controlling even if the reaction at the interface is not at equilibrium. All other conditions being the same the case of transport control corresponds to the highest overall rate of the process and thus to the minimum investment costs. Heterogeneous physical and chemical processes as well as electrochemical reactions can be treated in a completely analogous manner.

Der Stofftransport spielt in der chemischen Verfahrenstechnik eine wichtige Rolle. Er ist von entscheidender Bedeutung bei der Kinetik einer Reihe von physikalischen Trennoperationen wie die Destillation, die Flüssig-flüssig-Extraktion, die Absorption, das Auflösen und die Kristallisation. Eine systematische Übersicht dieser Stofftransportoperationen («Mass Transfer Operations») findet sich z. B. im Buch von TREYBAL¹. Der Stofftransport ist auch von großer Wichtigkeit bei vielen heterogenen chemischen Reaktionen sowie in der Elektrochemie, namentlich in der elektrochemischen Verfahrenstechnik.

1. Der Begriff der Stofftransportkontrolle

Ganz allgemein ist in der heterogenen Kinetik der Stofftransport zu oder von der Phasengrenze wegen seiner Langsamkeit häufig geschwindigkeitsbestimmend. Man begegnet oft der Aussage, daß der Vorgang durch den Stofftransport kontrolliert ist, wenn letzterer der langsamste Teilschritt ist. Diese Definition ist jedoch in einem gewissen Sinne paradoxal, weil in Wirklichkeit aufeinanderfolgende Schritte gleich schnell ablaufen müssen. Betrachten wir z. B. die Extraktion eines Stoffes aus einem Lösungsmittel A durch ein mit A unmischba-

res Lösungsmittel B. Abb. 1 zeigt schematisch den Konzentrationsverlauf in der Nähe der Phasengrenze A/B. Der Stoff muß aus dem Innern des Lösungsmittels A zur Phasengrenze diffundieren, durch letztere hindurchtreten und von der Phasengrenze ins Innere der Phase B wegtransportiert werden. Der Stofftransport durch Diffusion findet in der Diffusionsschicht statt, deren Dicke von der Größenordnung μm bis mm ist; der Durchtritt durch die Phasengrenze erfolgt über eine Strecke von einigen Å.

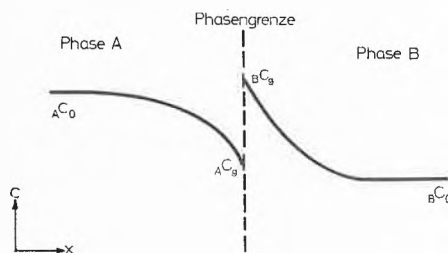


Abb. 1. Konzentrationsverlauf bei Flüssig-flüssig-Extraktion

Wenn wir sagen, daß der Stofftransport den Stoffaustausch zwischen den beiden Phasen kontrolliert, wenn er der langsamste Teilvorgang ist, so heißt es offenbar nicht, daß die Geschwindigkeit des Stofftransports ($\text{Mole cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) tatsächlich kleiner wäre als diejenige für den Durchtritt durch die Phasengrenze, denn im stationären Zustand müssen pro Zeiteinheit gleich viel Mole zur Phasengrenze nachgeliefert werden und durch die Phasengrenze hindurchtreten². Die übliche Definition der

¹ R. E. TREYBAL, *Mass Transfer Operations*, McGraw-Hill, New York 1955. P. GRASSMANN, *Physikalische Grundlagen der Chemie-Ingenieur-Technik*, Sauerländer, Aarau 1961.

² In Wirklichkeit gilt dies auch im nichtstationären Zustand, wenn man die Geschwindigkeit des Stofftransports durch den Stofffluß ($\text{Mole cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) an der Phasengrenze ($x = 0$) charakterisiert. Da die Phasengrenze ein verschwindend kleines Volumen hat, kann dort auch bei nichtstationärer Diffusionsschicht keine nennenswerte Änderung des Stoffinhaltes stattfinden.

Stofftransportkontrolle bedarf somit einer Präzisierung. Eine anschauliche Darstellung erhält man mittels des chemischen Potentials. Wenn die Phasen A und B bezüglich des Übergangs des betrachteten Stoffes miteinander im Gleichgewicht sind, ist das chemische Potential dieses Stoffes im Innern der beiden Phasen gleich, $A\mu_0 = B\mu_0$ (Abb. 2a).

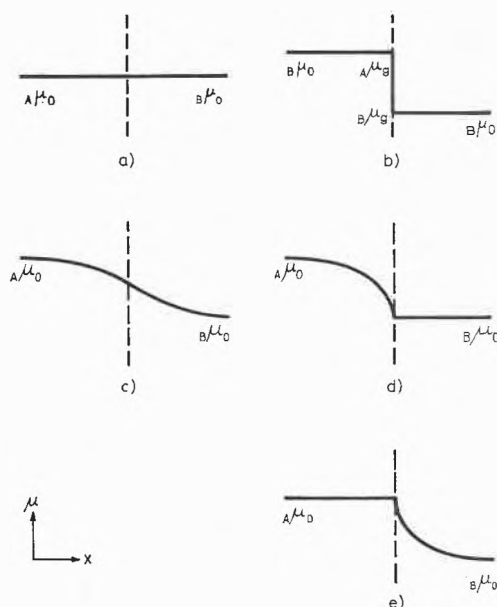


Abb. 2. Verlauf des chemischen Potentials bei Flüssig-flüssig-Extraktion. a) kein Stoffübergang (Phasen im Gleichgewicht), b) bis e) Stoffübergang kontrolliert durch: b) Durchtritt durch Phasengrenze, c) Stofftransport in Phasen A und B, d) Stofftransport in Phase A, e) Stofftransport in Phase B

Ist dagegen $A\mu_0 > B\mu_0$, so geht der Stoff von der Phase A in die Phase B über, und man kann $A\mu_0 - B\mu_0$ als die treibende «Kraft» für diesen Übergang ansehen. Je nach der Kinetik der einzelnen Schritte verteilt sich die insgesamt zur Verfügung stehende treibende «Kraft» $A\mu_0 - B\mu_0$ in anderer Weise auf die Teilvorgänge (Abb. 2b-e).

Wenn der Durchtritt sehr gehemmt ist im Verhältnis zum Zu- und Wegtransport, so daß die ganze Potentialdifferenz $A\mu_0 - B\mu_0$ praktisch an der Phasengrenze liegt ($A\mu_0 - B\mu_0 \cong A\mu_g - B\mu_g$), so kontrolliert der Durchtritt den Stoffübergang von der einen in die andere Phase (Abb. 2b). Befindet sich dagegen der Widerstand für den Übergang zur Hauptsache beim Stofftransport, so daß der Potentialabfall in den Diffusionsschichten liegt, so hat man die Situation von Abb. 2c, 2d oder 2e.

Bei Abb. 2c verteilt sich der Widerstand für den Stofftransport auf beide Diffusionsschichten, bei Abb. 2d bzw. 2e liegt er vorwiegend in Phase A bzw. Phase B (in der

Verfahrenstechnik sagt man, daß die Phase A bzw. die Phase B den Stoffübergang kontrolliert).

In allen drei Fällen (2c, 2d, 2e) ist der Durchtritt durch die Phasengrenze so rasch im Verhältnis zum Stofftransport, daß es nur eine vernachlässigbar kleine Triebkraft (d.h. nur eine vernachlässigbar kleine Abweichung von der Gleichgewichtslage) braucht, um die durch den langsamsten Vorgang (d.h. den Stofftransport) vorgeschriebene Geschwindigkeit aufrechtzuerhalten. Die μ -Kurve verläuft kontinuierlich an der Phasengrenze ($A\mu_g \cong B\mu_g$), und das Gleichgewicht ist dort praktisch eingestellt.

Wir können auch eine andere Betrachtungsweise anstellen, bei der die Aussage, daß der Stofftransport der langsamste Teilvorgang ist, wie folgt präzisiert wird. Die meßbare Geschwindigkeit der hier interessierenden Vorgänge ergibt sich aus der Differenz zwischen den Geschwindigkeiten des Vorwärts- und Rückwärtsvorganges: $v = \bar{v} - \bar{v}'$, wobei v in unserem Fall auf die Flächeneinheit bezogen ist ($\text{Mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$). Im Gleichgewicht gilt $\bar{v} = \bar{v}'$. Ist nun für den Stofftransport in Phase A die Vorwärtsgeschwindigkeit $\bar{v}_i$ viel kleiner als diejenige für den Durchtritt ($\bar{v}_d$), so folgt aus $\bar{v}_i \ll \bar{v}_d$ und $v = \bar{v}_i - \bar{v}'_i = \bar{v}_d - \bar{v}'_d$, daß $\bar{v}_d \cong \bar{v}'_d$. Wir kommen somit wiederum zu dem Ergebnis, daß für den Durchtritt durch die Phasengrenze das Gleichgewicht eingestellt ist. Der schnelle Schritt ist reversibel, der langsame mehr oder weniger irreversibel.

Es ist jedoch zu beachten, daß es eine besondere Situation gibt, bei der der Stoffübergang durch den Stofftransport kontrolliert wird, ohne daß notwendigerweise das Gleichgewicht für den Vorgang an der Phasengrenze eingestellt ist. Wir werden darauf im Abschnitt 3 zurückkommen.

2. Konsequenzen der Stofftransportkontrolle bei verfahrenstechnischen Problemen

Die in der Praxis interessierende Größe ist in der Regel der Stofffluß an der Phasengrenze, $N_{x=0}$, der die Geschwindigkeit des Stoffübergangs zwischen den Phasen festlegt. Im Prinzip kann man $N_{x=0}$ durch Integration der fundamentalen Differentialgleichungen des Stofftransports berechnen. Hierzu ist jedoch die Kenntnis der Randbedingungen, d.h. der Konzentrationen im Innern der Lösung und an der Phasengrenze, c_0 und c_g , erforderlich. Obschon, namentlich durch den Einsatz von elektronischen Rechenmaschinen, die vollständige Berechnung in den letzten Jahren in einer zunehmenden Anzahl von Fällen möglich geworden ist, sind in der Verfahrenstechnik meistens die Bedingungen doch so kompliziert, daß man vielfach die sehr vereinfachte, globale Beziehung

$$(N)_{x=0} = k(c_0 - c_g) \quad [1]$$

anschreibt, wobei dann der Stoffübergangskoeffizient k einer weitgehend empirischen Korrelation entnommen wird³. Auch hier müssen c_0 und c_g bekannt sein, um $(N)_{x=0}$ aus k berechnen zu können. Die Konzentration c_0 im Innern der Lösung ist in der Regel gegeben. Bei Stufenapparaturen (Destillation usw.) kennt man allerdings nur die Konzentration bei der ersten bzw. letzten Stufe. Aber die Werte von c_0 für die einzelnen Stufen ergeben sich aus einer Massenbilanz (z. B. Rücklaufgerade bei der Destillation). Die Schwierigkeit liegt bei c_g . Die Stofftransportkontrolle hat jedoch für die Bestimmung von c_g eine weittragende Konsequenz: Wenn der Vorgang im Sinne von Abschnitt 1 durch den Stofftransport kontrolliert ist, so ergibt sich c_g aus der entsprechenden Gleichgewichtsbeziehung.

Beim Beispiel von Abb. 1 und 2 haben wir einen physikalischen heterogenen Vorgang betrachtet. In diesem Fall sowie allgemein bei den Stofftransportoperationen (Destillation, Extraktion usw.) ist die Gleichgewichtsbeziehung durch das Phasengleichgewichtsdiagramm (Dampfdruck- und Siedediagramm bzw. x - y -Diagramm, Löslichkeitsdiagramm) gegeben. Ganz ähnlich liegen jedoch auch die Verhältnisse bei heterogenen chemischen Reaktionen und elektrochemischen Prozessen. Bei einer heterogenen chemischen Reaktion ergibt sich die Gleichgewichtsbeziehung aus dem Massenwirkungsgesetz. Ein bekanntes Beispiel ist die Verbrennung von Kohle in Luft. Die einzelnen Schritte sind hier: der Zutransport des O_2 zur Kohlenoberfläche, der eigentliche Umsatz an der Phasengrenze $[C + O_2 \rightarrow CO \text{ (bzw. } CO_2)]$, der Wegtransport des Produktes (CO_2 bzw. CO) ins Innere der Gasphase. Bei mäßiger Temperatur ist der Verbrennungsprozeß durch den chemischen Umsatz an der Phasengrenze kontrolliert. Bei steigender Temperatur nimmt jedoch die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion rascher zu als diejenige der Diffusion, und oberhalb 1100°C wird die Verbrennung durch den Stofftransport kontrolliert⁶.

Bei elektrochemischen Prozessen ist die Gleichgewichtsbeziehung die Gleichung von NERNST, welche z. B. für die Abscheidung von Kupfer aus einer $CuSO_4$ -Lösung lautet:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \gamma c_{Cu^{2+}} \quad [2]$$

(E = Elektrodenpotential, E^0 = Normpotential, R = ideale Gaskonstante, T = abs. Temperatur, F = Fara-

days Konstante, γ = Aktivitätskoeffizient, $c_{Cu^{2+}}$ = Konzentration der Cu^{2+} -Ionen). Der Stofftransport der Cu^{2+} -Ionen zu der Elektrode sei langsam gegenüber der elektrochemischen Reaktion an der Phasengrenze, bei der der Ladungsaustausch stattfindet,



so daß der Stofftransport im Sinne von Abschnitt 1 die Metallabscheidung kontrolliert; die Reaktion [3] ist dann im Gleichgewicht, und man kann die Konzentration der Cu^{2+} -Ionen an der Phasengrenze aus dem Elektrodenpotential gemäß Gl. [2] ermitteln. Andererseits ist der durch die Elektrode fließende Strom proportional dem Stofffluß der Cu^{2+} -Ionen an der Phasengrenze $[I = 2F(N_{x=0})[1]]$, wobei I die elektrische Stromdichte ist, Amp./cm². Im obigen Fall läßt sich also der Elektrolysestrom aus den Transportgesetzen und dem angelegten Potential allein berechnen. Diese Situation kommt bei der Polarographie mit der Quecksilbertropfenelektrode häufig vor. Man spricht dann von einer reversiblen polarographischen Welle. Das heißt jedoch lediglich, daß die elektrochemische Reaktion an der Phasengrenze reversibel ist: Der Vorgang insgesamt ist irreversibel, aber die Irreversibilität liegt nicht an der Phasengrenze, sondern in der Diffusionsschicht. Eine reversible Stromspannungskurve (d. h. Strom-Potential-Funktion) läßt sich aus den Gesetzen des Stofftransports allein berechnen.

Dies charakterisiert ganz allgemein die Situation, wenn Stofftransportkontrolle im Sinne von Abschnitt 1 vorliegt: Man kann die Geschwindigkeit des heterogenen Vorgangs aus den Gesetzen des Stofftransports und der Gleichgewichtsbeziehung allein berechnen, ohne sich um die Kinetik der Phasengrenzreaktion kümmern zu müssen. Wenn dagegen sowohl der Stofftransport wie die Phasengrenzreaktion kontrollieren, so sind die Verhältnisse viel komplizierter. Um den Wert von c_g zu ermitteln, muß man die Kopplung der Kinetik des Stofftransports mit derjenigen der Grenzflächenreaktion berücksichtigen.

Vom Standpunkt der Verfahrenstechnik ist übrigens der Fall, daß das Gleichgewicht an der Phasengrenze eingestellt ist, auch noch in anderer Hinsicht günstig: Bei sonst gleichen Bedingungen ist dann nämlich die Geschwindigkeit des Prozesses am größten, d. h. die Größe der erforderlichen technischen Apparatur, und damit auch die Investitionskosten am kleinsten. Wenn das Gleichgewicht an der Phasengrenze nicht eingestellt ist, muß nämlich ein mehr oder weniger großer Teil der insgesamt vorhandenen treibenden Kraft auf die Überwindung des Widerstandes an der Phasengrenze aufgewendet werden (Abb. 2b), und es steht nur ein entsprechend kleinerer Teil für den Stofftransport zur Verfügung. Die Konzentrationsdifferenz $c_0 - c_g$ ist dann stets kleiner, als wenn das Gleichgewicht eingestellt ist, und gemäß

³ Eine ausführliche Besprechung der Berechnung der Geschwindigkeit des Stofftransports bei Problemen der Verfahrenstechnik findet sich in der einschlägigen Literatur z. B. ^{4,5}.

⁴ R. B. BIRD, W. E. STEWART und E. N. LIGHTFOOT, *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, New York 1960.

⁵ C. O. BENNETT und J. E. MYERS, *Momentum, Heat, and Mass Transfer*, McGraw-Hill, New York 1962.

⁶ D. A. FRANK-KAMENETSKII, *Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics*, Princeton University Press, Princeton 1955, S. 54 ff.

Gl. [1] ist die Geschwindigkeit des Prozesses geringer. Bei einer Destillationskolonne z. B. hängt, bei sonst gleichen Bedingungen, die Zahl der nötigen Böden von der Kinetik des Austausches auf den Böden ab; sie ist um so größer, je langsamer diese Kinetik ist. Bei der Elektrolyse ist der Teil der gesamten treibenden «Kraft», die zur Überwindung der Trägheit der Phasengrenzreaktion aufgewendet werden muß, als elektrische Potentialdifferenz direkt meßbar. Man nennt sie in der Elektrochemie Aktivierungsüberspannung, weil sie zur Überwindung des Berges der Aktivierungsenergie für die elektrochemische Reaktion (z. B. [3]) dient. Diese Überspannung kommt zu der Verschiebung des Elektrodenpotentials hinzu, die bei Reversibilität der elektrochemischen Reaktion gemäß Gl. [2] notwendig ist, um z. B. bei einer Metallabscheidung die Konzentration an der Phasengrenze c_g herabzusetzen, so daß die für den Zutransport zur Kathode notwendige Konzentrationsdifferenz $c_0 - c_g$ zustande kommt. Wenn Aktivierungsüberspannung vorhanden ist, sinkt also bei gegebenem angelegtem Elektrodenpotential c_g weniger ab, als wenn die elektrochemische Reaktion [3] im Gleichgewicht ist. Die treibende Konzentrationsdifferenz für den Stofftransport $c_0 - c_g$ ist somit geringer, d. h. die Elektrolysestromdichte (A/cm^2) ist gemäß Gl. [1] und [1'] kleiner, und man muß die Elektrolyseanlage größer bauen, um die gleiche Menge Metall pro Zeiteinheit abzuscheiden. Vom Standpunkt der Investitionskosten ist stets der Fall der Stofftransportkontrolle die günstigste Situation.

3. Möglichkeit der Stofftransportkontrolle ohne eingestelltes Gleichgewicht an der Phasengrenze

Bei der Elektrolyse besteht die Besonderheit, daß die treibende Kraft in einfacher Weise in weiten Grenzen variiert werden kann, indem die an die Zelle angelegte Spannung verändert wird. Machen wir bei einer Metallabscheidung das Kathodenpotential sukzessive negativer, so nimmt wegen Gl. [2] c_g immer mehr ab und sinkt schließlich auf Null. Die treibende Konzentrationsdifferenz für den Stofftransport $c_0 - c_g$ hat dann ihren maximalen Wert c_0 erreicht; folglich hat nun der Stofffluß und damit auch der Elektrolysestrom seinen maximalen Wert erreicht. Man kann jetzt den Strom durch Steigerung der Zellenspannung nicht mehr weiter erhöhen (Grenzstrom, Abb. 3). Der Grenzstrom entspricht der maximalen Geschwindigkeit, mit der man bei gegebenen Rührverhältnissen einen elektrochemischen Prozeß überhaupt ausführen kann. Die minimalen Investitionskosten sind durch den Grenzstrom gegeben.

Bei einer heterogenen chemischen Reaktion, wie z. B. die Verbrennungsreaktion von Abschnitt 2, sind die Verhältnisse ganz ähnlich. Wenn das Gleichgewicht genügend auf der Seite der Produkte liegt und die treibende Kraft groß ist, wird die Konzentration des Sauerstoffs

an der Oberfläche der Kohle Null. Man kann jetzt die Geschwindigkeit der Reaktion durch Vergrößerung der treibenden «Kraft», d. h. des Konzentrationsverhältnisses Edukte : Produkte, nicht mehr steigern («Grenzstrom»). Eine analoge Situation kann auch beim physikalischen Vorgang von Abb. 2 vorkommen.

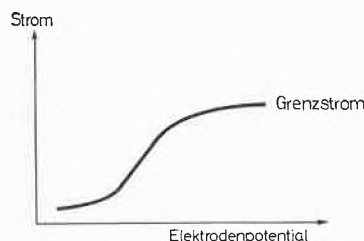


Abb. 3. Stromspannungskurve mit Grenzstromplateau

Wenn $c_g = 0$ ist, ist der Prozeß auf alle Fälle durch den Stofftransport kontrolliert. Man kann die Geschwindigkeit des Prozesses aus den Gesetzen des Stofftransports allein berechnen. Man braucht jetzt nicht einmal die Gleichgewichtslage zu kennen. Ein wesentlicher Unterschied gegenüber der im Abschnitt 1 besprochenen Stofftransportkontrolle ist ferner der, daß bei $c_g = 0$ die Phasengrenzreaktion nicht im Gleichgewicht zu sein braucht. Wenn die treibende Kraft groß genug ist, kann die Konzentration Null an der Phasengrenze auch dann erreicht werden, wenn ein wesentlicher Teil der gesamten treibenden Kraft zur Überwindung der Trägheit der Phasengrenzreaktion aufgewendet werden muß. Der Stofftransport bestimmt immer noch allein die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses.

Stofftransportkontrolle mit $c_g = 0$ entspricht gewissermaßen einem absoluten Maximum der Geschwindigkeit des Prozesses als die im Abschnitt 1 besprochene Transportkontrolle. Im letzteren Fall ist zwar die Geschwindigkeit des Vorgangs stets größer, als wenn die Reaktion an der Phasengrenze nicht im Gleichgewicht ist, aber man kann die Geschwindigkeit des Prozesses immer noch steigern, indem man die treibende Kraft vergrößert. Bei Transportkontrolle mit $c_g = 0$ ist dies nicht mehr möglich. Eine Beschleunigung des Prozesses kann jetzt nur noch durch eine Veränderung der hydrodynamischen Bedingungen (Turbulenz usw.) oder durch eine Vergrößerung der Austauschfläche erreicht werden.

Anhang: Einige kinetische Aspekte des Zustandekommens der Transportkontrolle

Zum Schluß sollen noch anhand eines einfachen Modells die Bedingungen für das Zustandekommen beider Arten von Transportkontrolle (mit und ohne eingestell-

tem Gleichgewicht an der Phasengrenze) mittels der maßgeblichen kinetischen Parameter formuliert werden. Betrachten wir das Beispiel der Flüssig-flüssig-Extraktion, wobei wir einfachheitshalber annehmen, daß in der Phase B der Stofftransport sehr rasch ist ($_{B}c_0 \cong _{B}c_g$). Die Geschwindigkeit des Stofftransports drücken wir mittels des Molenflusses $N_{x=0}$ gemäß Gl. [1] aus. Falls wir den Durchtritt durch die Phasengrenze als eine Reaktion 1. Ordnung betrachten dürfen, so ist ihre Geschwindigkeit gleich $\vec{k}_{Ac_g} - \overleftarrow{k}_{Bc_g}$. Im stationären Zustand haben wir also

$$v = k(Ac_0 - Ac_g) = \vec{k}_{Ac_g} - \overleftarrow{k}_{Bc_g}. \quad [4]$$

Im Abschnitt 1 haben wir den Begriff des langsamsten Teilvorganges, der die Kinetik des Gesamtvorganges kontrolliert, dahin präzisiert, daß $\vec{v}_t$ für den Stofftransport viel kleiner sein muß als $\vec{v}_d$ für den Durchtritt durch die Phasengrenze. Im Sinne von Gl. [4] ist dies gleichbedeutend mit der Aussage, daß v viel kleiner sein muß als $\vec{v}_d$, d.h. daß gelten muß: $v \ll \vec{k}_{Ac_g}$ oder unter Berücksichtigung von Gl. [4]:

$$\frac{Ac_0}{Ac_g} \ll \frac{\vec{k}}{k} + 1. \quad [5]$$

Wenn diese Ungleichheit erfüllt ist, so ist der Durchtrittsvorgang praktisch im Gleichgewicht, und man kann Ac_g mittels der Gleichgewichtsbeziehung durch $_{B}c_g$ ausdrücken, wobei wir einfachheitshalber angenommen haben, daß $_{B}c_g \cong _{B}c_0$. Bei Gültigkeit des Nernstschen Verteilungsgesetzes ($K = _{B}c/_{A}c$) erhält man aus [5] die einfache Bedingung

$$\frac{\vec{k}}{k} \gg \frac{Ac_0}{_{B}c_0} K - 1. \quad [6]$$

Bei gegebener Kinetik des Durchtrittsvorgangs, d.h. bei gegebenem $\vec{k}$, ist somit die Transportkontrolle um so eher erfüllt, a) je kleiner der Koeffizient k ist, der vor allem von den hydrodynamischen Bedingungen und vom Wert des Diffusionskoeffizienten abhängt, b) je weniger $Ac_0/_{B}c_0$ vom Wert $1/K$ abweicht, d.h. je kleiner

die treibende Konzentrationsdifferenz für den Stoffübergang ist⁷.

Je größer $Ac_0/_{B}c_0$ ist, um so wahrscheinlicher wird es, daß das Gleichgewicht an der Phasengrenze nicht mehr eingestellt ist. Wie im Abschnitt 3 erwähnt wurde, besteht jedoch die Möglichkeit der Stofftransportkontrolle, auch wenn der Vorgang an der Phasengrenze gänzlich irreversibel abläuft. Im letzteren Fall ist in Gl. [4] $\overleftarrow{k}_{Bc_g} \ll \vec{k}_{Ac_g}$, und man kann Gl. [4] umformen zu

$$\frac{\vec{k}}{k} = \frac{Ac_0}{Ac_g} - 1$$

oder

$$\frac{Ac_g}{Ac_0} = \frac{1}{1 + \frac{\vec{k}}{k}}. \quad [7]$$

Wenn $\vec{k} \gg k$, d.h. der Stofftransport langsam gegenüber dem Durchtritt ist, so ist $Ac_g \cong 0$ («Grenzstrom»)⁸, und der heterogene Prozeß ist durch den Stofftransport kontrolliert. Gl. [7] wurde schon in einer früheren Veröffentlichung abgeleitet und diskutiert⁹, in Zusammenhang mit der Adsorption der in der Galvanotechnik häufig verwendeten einblendenden Zusätze und deren Einbau in den galvanischen Niederschlag während der elektrolytischen Metallabscheidung.

Wenn man Gl. [7] auf einen Stoff anwendet, der an einer Elektrode elektrochemisch reagiert, so besteht die Besonderheit, daß $\vec{k}$, das von der Größe der Aktivierungsenergie abhängt, durch das angelegte Elektrodepotential verändert werden kann, weil die Höhe der Barriere der Aktivierungsenergie vom elektrischen Feld an der Phasengrenze abhängt. Durch genügendes Verschieben des Elektrodenpotentials kann man im Prinzip stets erreichen, daß $\vec{k} \gg k$ und somit c_g gleich Null wird, d.h. der Grenzstrom erreicht wird.

⁷ Diese Schlußfolgerung bleibt im wesentlichen auch dann erhalten, wenn man die Vereinfachung $_{B}c_0 \cong _{B}c_g$ fallen läßt. In diesem Fall muß man den Wegtransport des Stoffes in die Phase B berücksichtigen und setzen: $k_A(Ac_0 - Ac_g) = k_B(_{B}c_g - _{B}c_0)$. Mit $K = _{B}c_g/_{A}c_g$ erhält man dann an Stelle von [6]:

$$\frac{\vec{k}}{k_A} \gg \frac{K Ac_0/_{B}c_0 - 1}{Ac_0 k_A/_{B}c_0 k_B + 1}. \quad [6']$$

Die Ungleichheit ist wiederum um so besser erfüllt, je mehr sich $Ac_0/_{B}c_0$ dem Wert $1/K$ nähert; im Gegensatz zu [6] strebt jedoch die rechte Seite von [6'] einem Grenzwert zu für $Ac_0/_{B}c_0 \rightarrow \infty$.

⁸ Es ist zu beachten, daß Ac_g nur dann sehr klein werden kann, wenn dies mit der Gleichgewichtslage vereinbar ist. Es muß stets gelten: $Ac_g > _{B}c_g/K$. Wenn K zu klein bzw. $_{B}c_0$ zu groß ist, so verhindert der Wegtransport des Stoffes in die Phase B, daß der Durchtritt durch die Phasengrenze irreversibel ist, und die Voraussetzung, welche bei der Aufstellung von Gl. [7] gemacht wurde, ist nicht mehr erfüllt.

⁹ N. IBL, *Proceedings of International Conference «Surface 66»*, S. 58-59, Verlag Forster, Zürich 1967.

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

Mikrostrukturelle Untersuchungen an explosiv synthetisiertem Diamant*

Herrn Prof. Dr. G. Trümpler zum 80. Geburtstag gewidmet

Summary

The micromorphology and microstructure of diamond synthesized explosively at high pressure from the graphite in cast iron was investigated by scanning, selected beam and transmission electron microscopy, electron diffraction and X-ray diffraction. Morphologically the material consists of heavily faulted single crystals and compact aggregates of acicular crystallites with a strong preferred orientation. A significant fraction of both types of crystals consists of the hexagonal phase of diamond.

Zusammenfassung

Es wird über die Morphologie und Mikrostruktur von aus Gußeisengraphit synthetisiertem Diamant berichtet. Die Untersuchungen wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie, Durchstrahlungselektronenmikroskopie im Hellfeld und Dunkelfeld sowie Elektronen- und Röntgenstrahlbeugung durchgeführt. Morphologisch besteht das Material aus kompakten Faserbündeln mit stark ausgeprägter Texturorientierung sowie Einkristallen mit hoher Defektkonzentration. Ein wesentlicher Prozentsatz beider Formen besteht aus der hexagonalen Phase von Diamant.

1. Einleitung

MOISSANS heroische Versuche, Diamant bei der Erstarrung großer Gußeisenblöcke zu synthetisieren, blieben 1893 ohne Erfolg, denn die benötigten sehr hohen Drucke (mindestens 100 kbar bei 1200°C) können bei der Kontraktion des rasch abkühlenden äußeren Teiles der Probe nicht erreicht werden. Erst 1955 war die Hochdrucktechnologie genügend fortgeschritten, um eine erfolgreiche Konversion von Graphit zu Diamant unter der Einwirkung von Metallkatalysatoren zu ermöglichen¹. Obwohl diese Diamantsynthese für industrielle Anwendungen heute eine wesentliche Rolle spielt, ist der statische Hochdruckprozeß an die Verwendung von sehr starken Pressen und speziellen Synthesezellen gebunden (z. B. die Gürtelanordnung von HALL²).

Sehr hohe Drucke können jedoch auch dynamisch erreicht werden. Es ist auf Grund der Arbeiten von LIPSCHUTZ^{3,4} äußerst wahrscheinlich, daß der zuweilen in Meteoriten auftretende Diamant durch Umwandlung von Graphit beim Aufprall auf die Erde oder einen außerirdischen Körper entsteht. Die bei solchen Kollisionen auftretenden Stoßwellen sind zur Diamantsynthese vollauf genügend. Die Einwirkungszeit des Druckimpulses auf die Probe beträgt zwar nur etwa 1 µsec, was jedoch diffusionslose Phasentransformationen ohne weiteres ermöglicht. Stoßwellen mit sehr hohen Druckimpulsen können natürlich auch durch die Detonation von Sprengstoffen erzeugt werden; auf diese Weise können Drucke von über 10000 kbar erreicht werden.

Über die explosive Synthese von Diamant berichteten 1961 DE CARLI und JAMIESON⁵, kurz nach der Publikation der Hugoniot-Kurve von Kohlenstoff durch ALDER und CHRISTIAN, aus welcher die Bildung von Diamant oberhalb 400 kbar eindeutig hervorgeht⁶. Bei der De Carli'schen Methode wird eine Metallplatte mittels einer detonierenden Sprengstoffladung flach auf den in einem Metallbehälter eingekapselten Graphitklotz aufgeschossen. Die dabei entstehende Stoßwelle ist so berechnet, daß ein Druckimpuls von 400 bis 700 kbar entsteht. Der solchermaßen synthetisierte Diamant liegt in der Form von 500 bis 1000 Å Partikeln vor, welche Aggregate von etwa 100 Å messenden Diamantkriställchen darstellen. Die rasche Graphitisierung von Diamant oberhalb 1000°C bedingt jedoch eine relativ niedrige Ausbeute. Wesentlich bessere Ausbeuten erhält man bei der Verwendung von Metall-Graphit-Mischungen als Ausgangsmaterial, wobei das Metall vorwiegend als Kühlmittel wirkt. In der Perspektive von MOISSANS erfolglosen Versuchen mag es ironisch erscheinen, daß Gußeisen eine für die Diamantsynthese vorzüglich geeignete Metall-Graphit-Mischung darstellt! Über diese Methode und die dabei entstandenen Diamanten soll nachfolgend berichtet werden.

* Eingegangen am 2. Juni 1969. Die der vorliegenden Mitteilung zugrunde liegenden Experimente wurden vom Verfasser bei der Firma E. I. DuPont de Nemours & Co., Explosives Department, Eastern Laboratory, Gibbstown (N.J.) 08027, durchgeführt.

¹ F. P. BUNDY, H. T. HALL, H. M. STRONG und R. H. WENTORF, *Nature* 176 (1966) 51.

² H. T. HALL, *Rev. Sci. Instr.* 31 (1960) 125.

³ M. E. LIPSCHUTZ, *Science* 143 (1964) 1431.

⁴ M. E. LIPSCHUTZ, *Science* 145 (1964) 1049.

⁵ P. S. DE CARLI und J. C. JAMIESON, *Science* 133 (1961) 1821.

⁶ B. J. ALDER und R. H. CHRISTIAN, *Physic. Rev. Letters* 367 (15. November 1961).

2. Experimenteller Teil

Das Ausgangsmaterial zur Synthese der hier untersuchten Diamanten war etwa 3% Graphit enthaltendes Gußeisen in der Form von 30 cm Durchmesser besitzenden und 5 cm dicken Platten. Die Schockwelle von 900 bis 1200 kbar wurde mittels der konventionellen «driver plate»-Methode⁷ angelegt. Nach Auflösen der Metallmatrix in konzentrierter Salpetersäure wurde der aus Diamant und Graphit bestehende Rückstand einer selektiven Oxidation unterworfen, wobei der Graphit zu CO und CO₂ verbrennt, der Diamant in der Form eines grauen Pulvers unverändert zurückbleibt.

Für die Rasterelektronenmikroskopie wurde das Diamantpulver auf dem mit silberhaltigem Epoxyharz bestrichenen Probehalter verteilt und mit einer 200-Å-Schicht von Gold-Palladium bedampft. Für elektronenmikroskopische Untersuchungen wurde das Pulver in einen frischen Film von «Formvar» partiell eingebettet. Nach Trocknung wurden von der Oberfläche zweistufige Celluloseacetat/Pt-Pd-bedampfte Kohlenstoffabdrücke erstellt. Für die Durchstrahlungsmikroskopie eignen sich direkt nur die kleinsten Diamantpartikel (< 0,5 μ). Größere Partikel wurden bei 700°C in Sauerstoff partiell verbrannt; bei dieser Temperatur tritt keine Graphitisierung auf, und die langsame Verbrennung wird so lange fortgesetzt, bis die Partikel auf einen Durchmesser von < 0,5 μ reduziert waren. Das so vorbereitete Material wurde in dest. Wasser aufgenommen, tropfenweise auf mit belochten Kohlenstoffolien versehene Trägernetze aufgebracht und unter Infrarot getrocknet.

Proben des im Gußeisen-Ausgangsmaterial vorhandenen Graphits wurden durch Auflösen des Eisens in Königswasser und Aufnehmen des Rückstandes in 52-prozentiger Flußsäure hergestellt.



Abb. 1. Aus Gußeisen isolierter Graphit, Ausgangsmaterial für explosiv synthetisierten Diamant. Einlage: Beugungsdiagramm

Für die Rasterelektronenmikroskopie wurde ein Cambridge-«Stereo-scan»-Instrument verwendet, für Elektronenmikroskopie und Elektronendiffraktion ein mit Dunkelfeld-Strahlablenkung versehenes RCA EMU-3 G.

3. Resultate

Abb. 1 ist eine Durchstrahlungsaufnahme einer aus unverändertem Gußeisen isolierten Graphitprobe. Das Material bestand aus Flöckchen mit einem Durchmesser von 0,1 bis 30 μ , wobei das Häufigkeitsmaximum zwischen 1 und 3 μ lag. Das Beugungsdiagramm besteht aus starken diskreten Reflexen eines 2- μ -Einkristalles in 0002-Orientierung senkrecht zur Bildebene und schwachen Ringen, welche von den umliegenden, kleineren Graphitkriställchen herrühren. Die diskreten Reflexe deuten auf eine mit rhomboedrischen Lagen alternierende hexagonale Graphitstruktur, welche von CHANH und SANCHEZ als für Gußeisengraphit charakteristisch beschrieben wurde⁸.

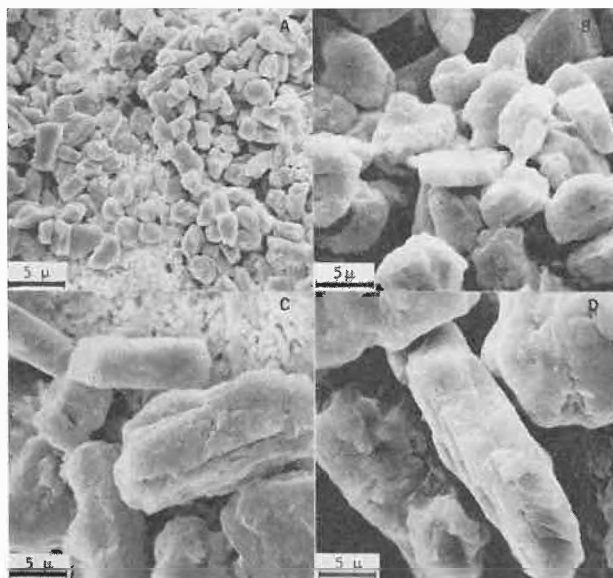


Abb. 2. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von explosiv synthetisierten Diamanten in verschiedenen Größenbereichen. A: 3 μ , B: 9 μ , C: 15 μ , D: 30 μ

Die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen in Abb. 2 zeigen, daß der aus Gußeisengraphit synthetisierte Diamant vorwiegend in der Form von Plättchen und Plättchenfragmenten auftritt; dies ist zweifellos auf die ursprüngliche Morphologie des Graphits zurückzuführen.

Aus dem Oberflächenabdruck in Abb. 3 ist ersichtlich, daß zwei verschiedene Oberflächentypen vorhanden sind: glatte Einkristallflächen und Faserbündel, welche entsprechend ihrer Orientierung zur Strahlrichtung eine longitudinale Textur oder ein Warzenmuster aufweisen. Solche Faseraggregate wiegen in den kleineren Fraktionen (0,5 bis 4 μ) vor; Fraktionen oberhalb 10 μ bestehen vorwiegend aus Einkristallen.

⁷ R. G. SHREFFLER und W. E. DEAL, *J. Appl. Physics* 24 (1953) 44.

⁸ N. B. CHANH und E. SANCHEZ, *C. R. Acad. Sci* 266 (C) (1968) 493.

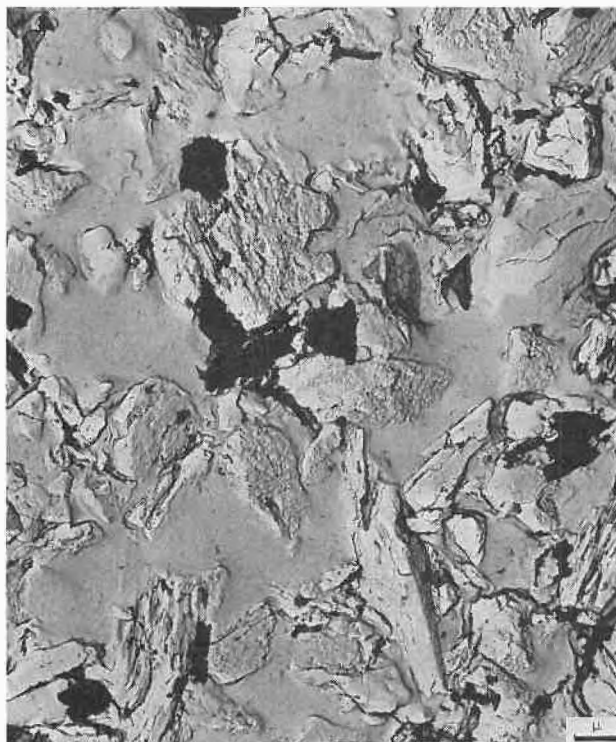


Abb. 3. Explosiv synthetisierter Diamant, in «Formvar» eingebettet; Oberflächenabdruck mit extrahierten Partikeln

Abb. 4 ist ein Durchstrahlungsbild eines typischen flachen Faserbündels; die individuellen Kriställchen

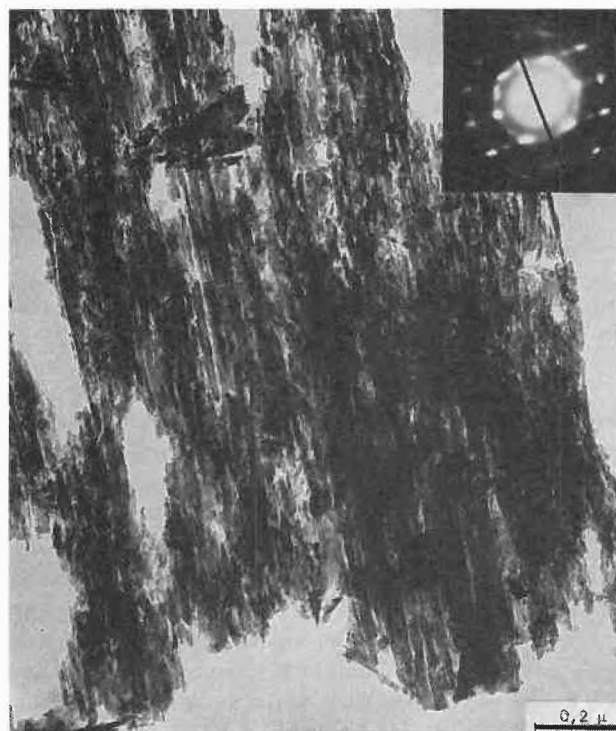


Abb. 4. Polykristalliner, aus Faserbündeln bestehender Diamant. Einlage: Beugungsdiagramm mit $[110]$ kubischer und $[11\bar{2}0]$ Texturaxis (ohne Korrektur für die 11° betragende Drehung zwischen Bild und Beugungsdiagramm)

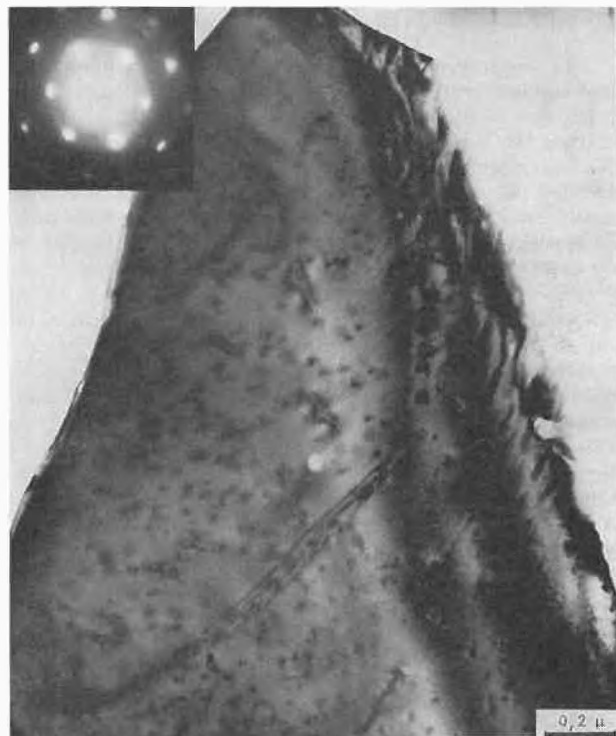


Abb. 5. Kubischer Diamantkristall nach partieller Verbrennung in Sauerstoff bei 700°C . Einlage: Beugungsdiagramm

sind $0,05$ bis $0,3 \mu$ lang und etwa $0,03 \mu$ breit. Das entsprechende Beugungsdiagramm weist eine starke Texturorientierung auf, mit einer kubischen $[110]$ - und hexagonalen $[11\bar{2}0]$ -Achse parallel zur Bildebene. Kubische

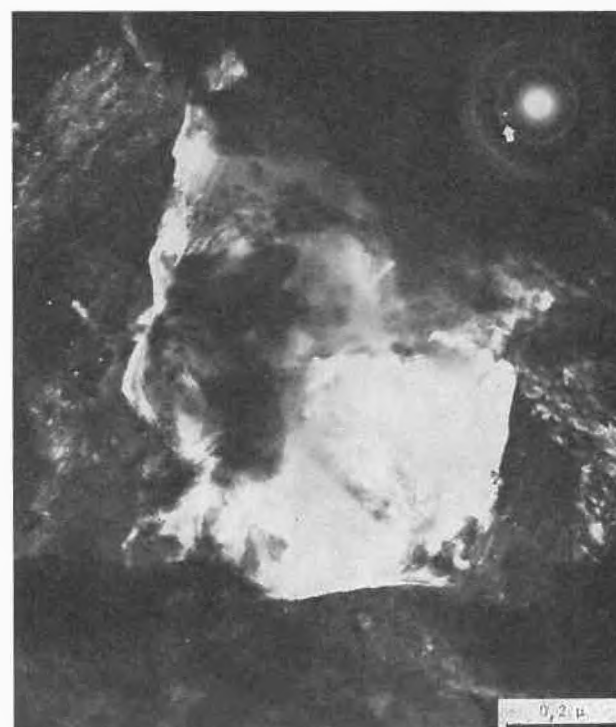


Abb. 6. Hexagonaler Diamanteinkristall, Dunkelfeldaufnahme mittels 1010 -Reflex (s. Beugungsdiagramm, Einlage)

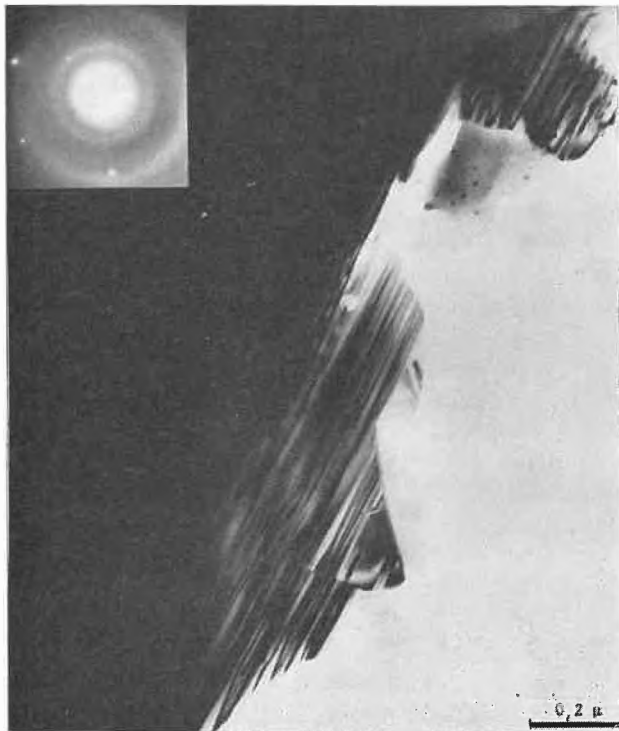


Abb.7. Kubischer Diamanteinkristall mit Stapelfehlern. Einlage: Beugungsdiagramm

Diamanteinkristalle wie der in Abb.5 gezeigte enthalten eine hohe Konzentration von ringförmigen Versetzungen, welche vermutlich auf den Kollaps von Fehlstellenaggregaten zurückzuführen sind. Lineare Versetzungen und Stapelfehler sind in Abb.5 ebenfalls zu erkennen. Hexagonale Diamanteinkristalle sind ebenfalls vorhanden, jedoch seltener als die kubische Sorte. Abb.6 zeigt einen solchen hexagonalen Einkristall im Dunkelfeld bei Benützung des $(10\bar{1}0)$ -Reflexes zur Abbildung; in diesem Falle sind lineare Versetzungen der vorwiegende Defekttyp. Einen dritten Typ von Einkristall zeigt Abb.7, wo die kubische Matrix von einer großen Anzahl parallel angeordneter Stapelfehler durchsetzt ist.

Wie aus Abb.4 hervorgeht, weisen auch die polykristallinen Faseraggregate die für hexagonalen Diamant charakteristischen Reflexe auf (z. B. $[10\bar{1}2]$ und $[10\bar{1}3]$). Die Verteilung dieser Phase kann im Dunkelfeld unter Verwendung eines charakteristischen kubischen oder hexagonalen Reflexes zur Abbildung mit hoher Auflösung untersucht werden. So zeigt Abb.8 ein mit einem kubischen $\langle 111 \rangle$ -Reflex aufgenommenes Dunkelfeldbild und das entsprechende Hellfeldbild. In Abb.9 hingegen diente für das Dunkelfeldbild ein hexagonaler $\langle 10\bar{1}2 \rangle$ -Reflex. Es geht daraus hervor, daß die faserförmigen Kristalle vorwiegend aus kubischem Diamant bestehen, welche etwa alle $30 \text{ \AA}$ senkrecht zur Faserachse liegende Stapelfehler aufweisen, oder eine 20 bis $30 \text{ \AA}$ breite Zone der hexagonalen Phase.

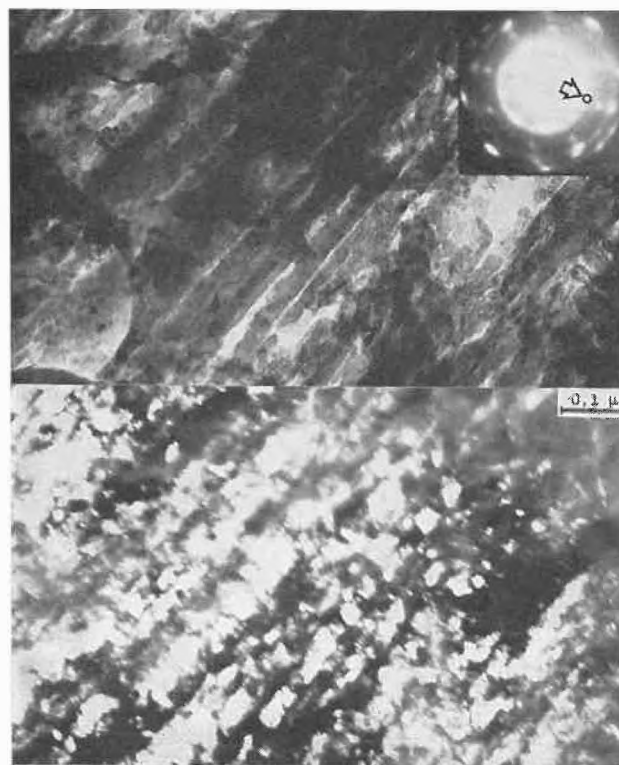


Abb.8. Polykristalliner Diamant. Unten: Dunkelfeldaufnahme mittels kubischem $\langle 111 \rangle$ -Reflex (s. Pfeil im Beugungsdiagramm). Oben: Entsprechendes Hellfeldbild

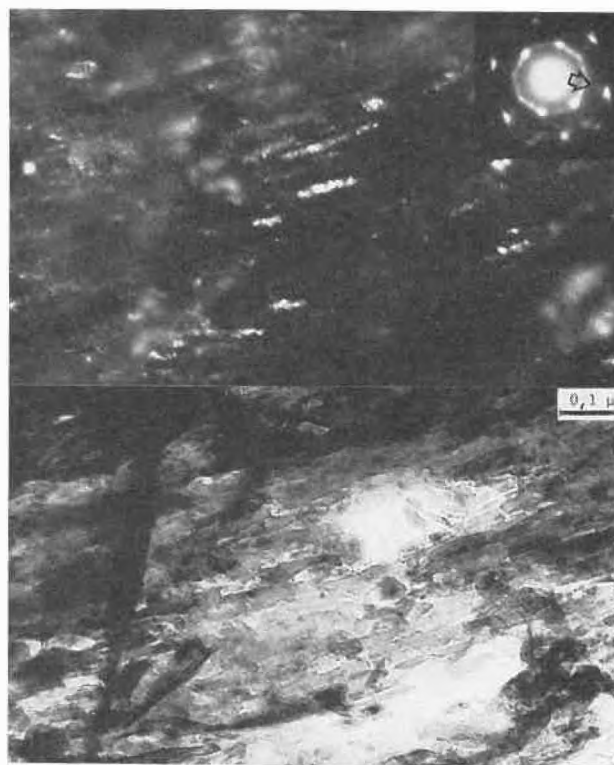


Abb.9. Polykristalliner Diamant. Oben: Dunkelfeldaufnahme mittels $\langle 10\bar{1}2 \rangle$ -Reflex (s. Pfeil im Beugungsdiagramm). Unten: Entsprechendes Hellfeldaufnahme

4. Diskussion

Die für den aus Graphit synthetisierten Diamanten charakteristischen Substrukturen hängen in kritischer Weise ab von der Amplitude und Dauer des Druckimpulses, der Schallimpedanz des den Graphit umgebenden Mediums und der kristallographischen Struktur des Graphits (hexagonal oder rhomboedrisch). Es ist darum nicht erstaunlich, daß die hier untersuchten Diamanten, verglichen mit anderen Arten Schockwellen-synthetisierter Diamanten, strukturell sehr verschieden sind (z. B. entsprechend dem DE-CARLI-Patent⁹ von der Allied Chemical Corporation aus Graphitblöcken oder von der E. I. Du Pont de Nemours aus Metallpulver-Graphit-Mischungen synthetisierter Diamant). Die polykristalline Fraktion des hier untersuchten Materials ist jedoch in gewissen Beziehungen meteoritischem Diamant ähnlich. Auf Grund der Arbeiten von LIPSCHUTZ^{3,4} scheint es gesichert, daß polykristalline Partikel mit Texturorientierung für hohe Schockdrucke charakteristisch sind. Aus dem Goalpara-Meteoriten isolierter Diamant³, welcher bei etwa 700 kbar entstand, weist z. B. eine wesentlich stärkere Texturorientierung auf als Material aus dem Novo-Urei-Meteoriten, bei welchem der Schockdruck auf etwa 300 kbar geschätzt wurde.

Besonders interessant ist die Tatsache, daß im Falle des aus Gußeisengraphit synthetisierten Diamanten ein wesentlicher Prozentsatz von Einkristallen anfällt. Dies scheint bei allen anderen bekannten Schockwellenmethoden nicht der Fall zu sein, obwohl eine solche Morphologie durch direkte Kompression der *c*-Achse um 1,86 Å und Erhöhung der interatomaren Distanz in der $a_1a_2a_3$ -Ebene des Graphits um 0,12 Å entstehen kann. Offenbar spielt die Feinstruktur der Schockwelle (insbesondere Abweichungen von der ebenen Fortpflanzung und lokal ausgelöste Schwingungen) hier eine wesentliche Rolle, was infolge der Inhomogenität der Schallimpedanz, welche in der Metallphase niedriger ist als im Graphit, naheliegend ist. Es ist bemerkenswert, daß die Entstehung der beiden oben beschriebenen Diamantkristalltypen aus Gußeisengraphit völlig reproduzierbar ist und daß keinerlei Zwischenformen auftreten.

Eine zweite Besonderheit des vorliegenden Diamanten ist der relativ hohe Prozentsatz der hexagonalen Diamantphase (sogenannter Lonsdaleit¹⁰), welche die Raumgruppe $P6_3/mmc - D_{6h}$ aufweist¹¹. Wie durch Integration der Röntgenreflexe ermittelt wurde, enthalten die kleineren Diamantfraktionen (0 bis 1 μ) etwa 38% der hexagonalen Phase, während größere Partikelfraktionen (12 bis 36 μ) nur etwa 20% enthalten. Diese Phase wurde im vorliegenden Diamant zum ersten Male experimentell nachgewiesen¹², später von BUNDY *et al.*^{11,13} statisch

synthetisiert und auch in gewissen Meteoriten aufgefunden¹³. Hexagonaler Diamant scheint bei hoher Temperatur nicht stabil zu sein; so enthält der aus relativ porösen (und darum beim Beschocken sehr heiß werden) Metall-Graphit-Mischungen explosiv synthetisierte Diamant nur Spuren dieser Phase, und das nach DE CARLI⁹ hergestellte Material ist davon völlig frei.

In den vorliegenden polykristallinen Diamantpartikeln ist die hexagonale Phase in senkrecht zur Faserachse liegenden, 20 bis 30 Å dicken Lagen vorhanden. Dies ist aus den Dunkelfeldaufnahmen direkt ersichtlich und wurde durch Analyse der Röntgen- und Elektronenbeugungsdiagramme weiterhin bestätigt. Alle Reflexe des Typs $h-k = 3n \pm l$ ($l \neq 0$), d. h. hexagonal und nicht mit kubischen Reflexen koinzidierend (z. B. 10 $\bar{1}$ 1 und 1012), sind stark verbreitert, was auf das Vorhandensein von Stapelfehlern hinweist. Nach TEUFER¹² weist die Verteilungsfunktion der Kristallite um die Texturorientierungsachse $[110]_{\text{kub}} // [1120]_{\text{hex}}$ eine $\{113\} [110] // \{1122\} [1120]$ -Orientierung senkrecht zum Elektronenstrahl auf.

Die Einkristalle, welche in den größeren Fraktionen vorwiegen, enthalten wesentlich weniger hexagonalen Diamant als die kleineren Fraktionen, wahrscheinlich infolge langsamerer Abschreckung nach Durchgang der Schockwelle. Wie schon erwähnt, findet man sowohl stapelfehlerreiche kubische wie auch hexagonale Kristalle, wobei letztere jedoch relativ selten sind.

Die spezielle Morphologie und Mikrostruktur der vorliegenden Diamanten beeinflussen in meßbarer Weise deren physikalische Eigenschaften. So ist die Spaltung der stapelfehlerreichen Kristalle etwas leichter als an normalem Diamant. Bei Verwendung als Schleifmittel entstehen somit kontinuierlich neue, scharfe Kanten. Letztere bewirken ein wesentlich rascheres Schleifen und einen besseren Oberflächenfinish, als mit natürlichem oder statisch synthetisiertem Diamant erreichbar ist.

Die Parameter, welche bei der explosiven Synthese von Diamant dessen Substruktur kritisch beeinflussen, sind noch nicht völlig abgeklärt, doch steht heute eindeutig fest, daß eine Vielzahl von Diamantkristallabarten auf kontrollierbare Weise explosiv hergestellt werden können. Über die Substruktur von aus kompakten Metall-Graphit-Mischungen explosiv synthetisiertem Diamant soll an anderer Stelle berichtet werden. Schon die vorliegende Mitteilung legt es jedoch nahe, daß in nicht allzuferner Zukunft für spezifische Anwendungen optimierte explosivsynthetisierte Industriediamanten erhältlich werden könnten.

Der Verfasser möchte seinen ehemaligen Kollegen am Eastern Laboratory, insbesondere W. C. BUTTERMAN, B. W. DUNNINGTON, H. B. COVERLY und G. TEUFER, für ihre wertvolle Mitarbeit bei der vorliegenden Untersuchung bestens danken.

LUCIEN F. TRUEB

Denver Research Institute, Metallurgy Division,
University of Denver, Denver (Colorado) 80210

⁹ P. S. DE CARLI, U. S. Pat. 3238019 (1966).

¹⁰ C. FRONDEL und U. B. MARVIN, *Nature* 214 (1967) 589.

¹¹ F. P. BUNDY und J. S. KASPER, *J. Chem. Physics* 46 (1967) 3437.

¹² G. TEUFER, private Mitteilung und Belg. Pat. 644177, Niederl. Pat. 6506395, Fr. Pat. 1645573, S. Afr. Pat. 65/7617, 66/3933, 66/4025.

¹³ R. E. HANNEMAN, H. M. STRONG und F. P. BUNDY, *Science* 155 (1967) 995.

Electrode Reaction Kinetics at High Electrolyte Concentrations. H₂ Oxidation and O₂ Evolution in KOH*

Herrn Prof. Dr. G. Trümpler zum 80. Geburtstag gewidmet

Summary

The kinetics of electrode reactions in concentrated electrolytes can be described with the usual rate equation provided that activities, rather than concentrations, of the reacting species are being used, that account is being taken of the activity of participating water molecules and that an activity coefficient of the activated complex estimated from the activity coefficient of reacting and/or resulting species, is being introduced.

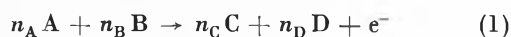
Introduction

Although much theoretical and experimental work on electrochemical kinetics has been reported in recent years, as summarized in several excellent reviews^{1, 2, 3}, attempts to describe quantitatively the electrode behaviour at highest electrolyte concentrations are lacking. Traditionally, electrochemists studying the kinetics of reactions have preferred relatively dilute solutions or electrolytes of constant ionic strength, such that activity coefficients of the reacting species could be set equal to unity or at least to a constant factor, respectively.

However, electrode reactions of interest to industrial applications, such as batteries, electrolysis, electro-deposition involve often high electrolyte concentrations with varying ionic strength. For these systems it would be very useful to have equations at hand predicting the dependence of the reaction rates on solution composition. Moreover, from a theoretical standpoint it would be of interest to resolve if, and to which extent, individual activities of reacting ionic species may be represented by mean thermodynamic activities of the electrolyte and to assess if the activity coefficient of the activated complex may be expressed in terms of activity coefficients of reacting and/or resulting species. The present paper outlines a method for the calculation of reaction rates at high concentrations. Its applicability is being tested with two reactions in concentrated KOH solutions, hydrogen oxidation and oxygen evolution.

The rate equation

In the terminology of the absolute reaction rate theory⁴ the velocity of an electrochemical reaction, written as a one-electron transfer process,



becomes

$$v = k_f \cdot a_A^{n_A} \cdot a_B^{n_B} \cdot (1/y^\ddagger) \exp(-\Delta F^\ddagger/RT), \quad (2)$$

where k_f is a standard (forward) rate constant, a_A and a_B are the activities of the reacting species, $y^\ddagger$ is the (molar) activity coefficient of the activated complex and $\Delta F^\ddagger$ the free energy of its formation.

For electrochemical reactions $\Delta F^\ddagger$ depends linearly on the electrode potential E across the interface⁵

$$\Delta F^\ddagger = \Delta F_0^\ddagger - \alpha FE, \quad (3)$$

where α is the symmetry factor (transfer coefficient) having a value equal to or close to (1/2). The electrode potential E may be expressed as the sum of the equilibrium potential E_e and the overvoltage η

$$E = E_e + \eta. \quad (4)$$

The equilibrium potential E_e for reaction (1) is given by

$$E_e = E_0 + (RT/F) \ln a_C^{n_C} \cdot a_D^{n_D} / a_A^{n_A} \cdot a_B^{n_B}. \quad (5)$$

Combining (2) to (5) one derives for the rate of the reaction

$$v = k_f \cdot a_C^{\alpha n_C} \cdot a_D^{\alpha n_D} \cdot a_A^{(1-\alpha)n_A} \cdot a_B^{(1-\alpha)n_B} \times (1/y^\ddagger) \exp(-A/RT) \quad (6)$$

with $A = \Delta F_0^\ddagger - (\alpha F\eta/RT) - (\alpha FE_0/RT)$.

In the following, equation (6) will be applied to two different reactions in concentrated KOH electrolyte, namely to hydrogen oxidation on platinum electrodes and to oxygen evolution on silver oxide electrodes.

Hydrogen oxidation on Pt electrodes

The understanding of the hydrogen oxidation kinetics in concentrated KOH solutions is of importance for alkaline fuel cells^{6, 7} and hermetically sealed batteries^{8, 9}.

* Received June 2, 1969.

¹ P. DELAHAY, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience Inc., New York 1954.

² K. J. VETTER, *Elektrochemische Kinetik*, Springer, Berlin 1961.

³ P. DELAHAY, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 1 and 3, Interscience, 1961 and 1963.

⁴ S. GLASSTONE, K. J. LAIDLER and H. EYRING, *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill, New York 1941, p. 402.

⁵ P. RUETSCHI, *J. Electrochem. Soc.* 110 (1963) 835.

⁶ E. JUSTI and A. WINSEL, *Fuel Cells*, Verlag Franz Steiner, Wiesbaden 1962.

⁷ W. VIELSTICH, *Brennstoffelemente*, Verlag Chemie, Weinheim 1965.

⁸ P. RUETSCHI and J. B. OCKERMAN, *J. Electrochem. Technol.* 4 (1966) 383.

⁹ P. RUETSCHI, *J. Electrochem. Soc.* 114 (1967) 301.

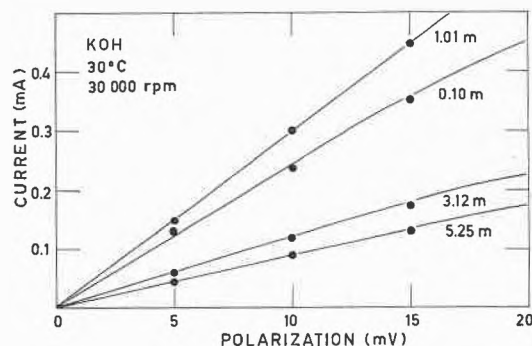


Fig. 1. Polarization curves for hydrogen oxidation on a rotating disk platinum electrode of 0.196 cm² surface near the equilibrium potential in KOH electrolytes of different concentrations at 30°C

The reaction may be written as an univalent process in the form of



In order to minimize mass-transport polarization effects it can be studied with advantage by means of a rotating platinum disk electrode^{10, 11}. Current-voltage plots obtained with this technique¹² at extremely high rotational speeds (30000 rpm) are illustrated in Fig. 1. The exchange currents for reaction (7) calculated by

$$i_0 = (RT/F) (i/\eta) \quad (8)$$

from the slopes of the curves are listed in Table I. The experimental findings indicate that the exchange current passes through a maximum between 1 and 2 m KOH. A maximum in the exchange currents was also observed by VIELSTICH¹³. It is also present in H₂SO₄ solutions¹². The maximum occurs only slightly above the particular KOH concentration where the mean molal activity coefficient reaches its minimum. This coincidence, at first sight difficult to understand, can however be explained by means of equation (6), as will be shown in the following.

Applying (6) to reaction (7) and considering that for a one-electron process the current is equal to vF where F

Table I

Molality m	$\log i_0$ (mA/cm ²)	$\frac{1}{2} \log a_{\text{OH}^-} + (1/2) \log a_{\text{H}_2\text{O}} - 2 \log \gamma_{\pm}$
0.10	0.50	-0.375
1.01	0.60	+0.208
3.12	0.20	+0.171
5.25	0.08	-0.081

¹⁰ B. G. LEVICH, *Acta Physicochim. URSS* 17 (1942) 257, 19 (1944) 117; *Zhur. Fiz. Khim. USSR* 18 (1944) 335, 32 (1958) 1565.

¹¹ A. FRUMKIN and E. AIKAZYAN, *Izv. Akad. Nauk SSSR* 2 (1959) 202.

¹² P. RUETSCHI, J. HARMAN and R. F. AMLIE, *J. Physic. Chem.*, submitted for publication.

¹³ See reference ⁷, p. 50.

is the Faraday number, one derives readily for the exchange current i_0 ($\eta = 0$) at $a_{\text{H}_2} = 1$

$$\log i_0 = \log (F k_f) + \alpha \log a_{\text{H}_2\text{O}} + (1 - \alpha) \log a_{\text{OH}^-} - \log \gamma_{\pm} - A/2,303 RT. \quad (9)$$

In considering the dependence of i_0 on KOH concentration only, at constant temperature and H₂ pressure, the first and the last term of (9) remain invariant and a plot of

$$\alpha \log a_{\text{H}_2\text{O}} + (1 - \alpha) \log a_{\text{OH}^-} - \log \gamma_{\pm} \quad (10)$$

against electrolyte molality should yield a curve paralleling that of the logarithm of the experimental exchange current i_0 .

Numerical values for expression (10) were computed with $\alpha = (1/2)$, (justified in view of the constance of Tafel slopes for H₂ evolution up to highest KOH concentrations), $a_{\text{H}_2\text{O}}$ values from AKERLOF and BENDER,¹⁴ a_{OH^-} data from the same reference, using the assumption that the individual (OH)⁻ ion activity coefficient γ_{OH^-} could be expressed by the mean molal activity coefficient $\gamma_{\pm}$ of KOH

$$a_{\text{OH}^-} = m \gamma_{\text{OH}^-} = m \gamma_{\pm}. \quad (11)$$

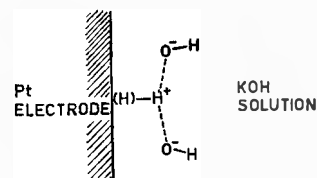


Fig. 2. Schematic illustration of activated complex formation for the reaction $(1/2) \text{H}_2 + (\text{OH})^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$

In order to estimate $\gamma_{\pm}$ one has to consider that the activated complex for reaction (7) must be formed with the help of (OH)⁻ ions, as illustrated schematically in Fig. 2. The (OH)⁻ ions are turned with their negative dipole end towards the metal surface. In this way, a minimum bond rotation is required to form the resulting H₂O molecule by mutual neutralization of the charges on the H and OH groups. It is plausible to presume that the activity of the adsorbed H groups is at constant potential almost independent of KOH concentration.⁵ The activity coefficient of the activated complex would thus be a function of $\gamma_{\text{OH}^-} = \gamma_{\pm}$ only. Indeed, if one sets

$$\log \gamma_{\pm} = \log \gamma_{\pm} + \text{const} \quad (12)$$

a maximum appears in the calculated expression (10) at a molality between 1 and 2. The experimental curve for i_0 is matched still better when one assumes

$$\log \gamma_{\pm} = 2 \log \gamma_{\pm} + \text{const}. \quad (13)$$

¹⁴ G. C. AKERLOF and P. BENDER, *J. Amer. Chem. Soc.* 70 (1948) 2366.

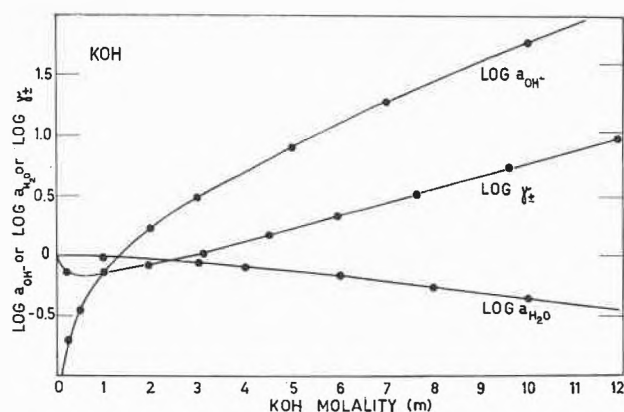


Fig. 3. Data used to calculate expression (10). Logarithms of the activity of water a_{H_2O} , mean molal activity coefficient $\gamma_{\pm}$ of KOH, and activity of $(OH)^-$ ions $a_{OH^-} = m\gamma_{\pm}$

This relation would hold if the activated complex were formed with two $(OH)^-$ ions and if its concentration were proportional to m^2 .

Fig. 3 illustrates the activity data computed from the literature,¹⁴ $\log a_{H_2O}$, $\log \gamma_{\pm}$ and $\log a_{OH^-}$. Fig. 4 represents the calculated expression (10), obtained with (13), in comparison with the experimental $\log i_0$ values, as a function of KOH molality m . The maximum in the plot of $\log i_0$ versus m may indeed be properly predicted on the basis of the rate equations and arguments presented.

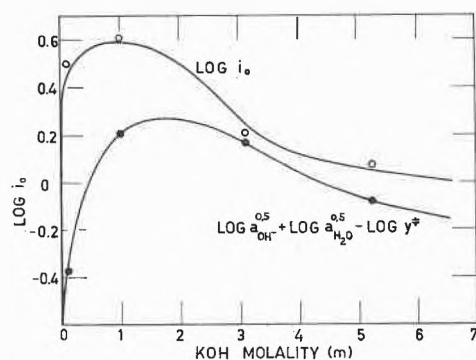


Fig. 4. Experimental $\log i_0$ values for the hydrogen oxidation reaction in comparison with computed values of the term $\alpha \log a_{H_2O} + (1 - \alpha) \log a_{OH^-} - \log \gamma_{\pm}$

Oxygen evolution on Ag electrodes

The understanding of the oxygen evolution reaction on silver electrodes in concentrated KOH solutions is of particular importance for O_2 diffusion electrodes in alkaline electrolytes and for silver-zinc batteries.

Two types of silver oxides are known to be formed anodically on silver electrodes in alkaline electrolytes, Ag_2O and AgO .¹⁵ In the potential range where oxygen evolution starts at appreciable rates, the higher oxide is present.

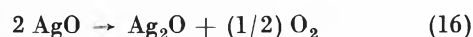
At 25 °C the potential of the Ag_2O/AgO couple is given by

$$E_{AgO} = 0,601 - 0,05916 \log a_{OH^-} + 0,02958 \log a_{H_2O}, \quad (14)$$

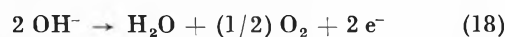
while for the theoretical reversible oxygen electrode one has

$$E_{O_2} = 0,401 - 0,05916 \log a_{OH^-} + 0,02958 \log a_{H_2O} + 0,01479 \log p_{O_2}. \quad (15)$$

At constant O_2 pressure of 760 mm the Ag_2O/AgO electrode potential is thus at any KOH concentration 0,200 V above the O_2 electrode potential. It follows that AgO is thermodynamically unstable. Experimentally, one observes indeed a slow oxygen evolution when AgO is placed in contact with alkaline electrolytes. The decomposition of AgO



results from two concurrent electrochemical component reactions,¹⁶ namely



The potential is controlled by (17). The oxygen evolution according to (18) is thus proceeding at a constant overvoltage η of 0,200 V.

The rate of reaction (18) was measured by placing weighed samples of AgO in thermostated sealed glass cells and measuring the evolved oxygen by micro-volumetric means.^{9, 17} Results are shown in Fig. 5. These O_2

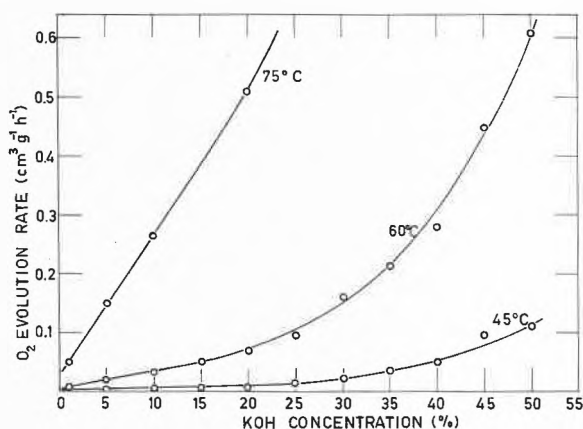


Fig. 5. Oxygen evolution rate on AgO as a function of KOH concentrations at 45°C, 60°C and 75°C

¹⁵ B.D. CAHAN, J.B. OCKERMAN, R.F. AMLIE and P. RUETSCHI, *J. Electrochem. Soc.* 107 (1960) 725.

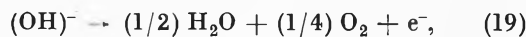
¹⁶ R.F. AMLIE and P. RUETSCHI, *J. Electrochim. Soc.* 108 (1961) 813.

¹⁷ P. RUETSCHI, Invited Lecture, Fall Meeting of the Electrochemical Society, Montreal 1968.

evolution rates refer to volume changes in the cells as read, uncorrected for H₂O water vapour pressure and temperature.

In the following it shall be shown how the results may be interpreted by means of the outlined theory.

Applying (6) to the oxygen evolution reaction (18), written as a one-electron process,



one derives

$$\log v = \log k_f - (A/2,303 RT) + (\alpha/4) \log a_{\text{O}_2} + (\alpha/2) \log a_{\text{H}_2\text{O}} + (1-\alpha) \log a_{\text{OH}^-} - \log y^\ddagger. \quad (20)$$

The activated complex for reaction (19) is probably involving discharged OH radicals, the reaction products being O₂ and H₂O. As for adsorbed hydrogen, the activity coefficient of adsorbed, discharged OH groups can be assumed independent of KOH concentration.⁵ If $\log y^\ddagger$ is thus considered constant, one may, at constant partial O₂ pressure, constant temperature and constant over-voltage ($\eta = 0,200$ V), according to (20), plot the term

$$\log a_{\text{OH}^-} - \log v$$

against the expression

$$\log a_{\text{OH}^-} - (1/2) \log a_{\text{H}_2\text{O}}$$

and should then obtain a straight line with the slope α .

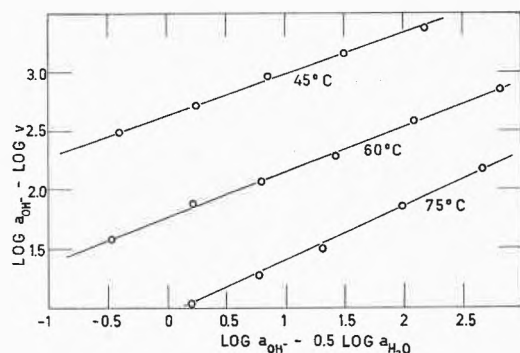


Fig. 6. Plots of $\log a_{\text{OH}^-} - \log v$ against $\log a_{\text{OH}^-} - (1/2) \log a_{\text{H}_2\text{O}}$ for oxygen evolution on AgO for three temperatures

Table II. Activities of a_{OH^-} ions and H₂O in concentrated KOH solutions and gassing rate of AgO

	KOH concentration %	$\log a_{\text{OH}^-}$	$\log a_{\text{H}_2\text{O}}$	$\log v$ (v in cm ³ STP O ₂ per hour and per g AgO)
45°C	10	0,218	- 0,079	- 2,500
	20	0,794	- 0,141	- 2,165
	30	1,380	- 0,244	- 1,770
	40	1,973	- 0,426	- 1,396
	50	2,645	- 0,664	- 1,047
60°C	10	0,194	- 0,064	- 1,692
	20	0,740	- 0,121	- 1,329
	30	1,325	- 0,219	- 0,952
	40	1,888	- 0,404	- 0,697
	50	2,510	- 0,630	- 0,346
75°C	10	0,165	- 0,074	- 0,880
	20	0,715	- 0,140	- 0,566
	30	1,196	- 0,246	- 0,296
	40	1,785	- 0,424	- 0,064
	50	2,336	- 0,665	0,156

Again, activity data obtained by AKERLOF and BENDER¹⁴ were used for the numerical calculations (Table II).

Fig. 6 shows the experimentally measured evolution rate v , corrected to STP conditions, that is STP cm³ O₂ per g AgO and per hour, in the proposed representation. Straight lines covering the entire concentration range from 1% to 50% KOH were obtained with slopes of 0,36, 0,40 and 0,45 for 45°C, 60°C and 75°C, respectively. These slopes are close to the expected value $\alpha = 1/2$. The plot of

$$(1-\alpha) \log a_{\text{OH}^-} + (1/2) \log a_{\text{H}_2\text{O}} - \log v$$

against $(1/T)$, including experimental data for all concentrations and all three temperatures studied, yielded a straight line, from which the activation energy A was calculated to be $28,4 \pm 0,5$ kcal.

It may be concluded that, under the assumptions stated, equation (6) can adequately describe the experimental findings. Therefore, it is possible to interpret quantitatively by means of plausible arguments the unusual and hitherto unexplained, experimental facts relating to the electrolyte concentration-dependence of the reaction rates for H₂ oxidation and oxygen evolution in KOH solutions. The same procedure is applicable for other concentrated electrolyte of practical importance, in particular to reactions in sulfuric acid.¹²

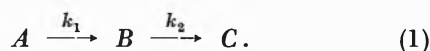
PAUL RUETSCHI

Leclanché S. A., Yverdon

Bestimmung der spezifischen Geschwindigkeitskonstanten zweier aufeinanderfolgender Reaktionen*

Herrn Prof. Dr. G. Trümpler zum 80. Geburtstag gewidmet

Es seien zwei aufeinanderfolgende Reaktionen erster Ordnung mit den Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 betrachtet:



Wenn die Konzentration des ersten Reaktionsproduktes B als Funktion der Zeit t bekannt ist, so können nach LAIDLER¹ die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 bestimmt werden. Es gilt sodann die folgende Beziehung:

$$\frac{dc_B}{dt} = -\frac{dc_A}{dt} - \frac{dc_C}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B, \quad (2)$$

wobei c_A , c_B und c_C die Konzentrationen der Konstituenten A , B und C darstellen.

Nach Integration und Umformung dieser Gleichung erhält man

$$c_B = c_A^0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (3)$$

mit $c_A^0 = c_A$, wenn $t = 0$.

Aus dieser Gleichung (3) kann das Maximum der Funktion $c_B(t)$ bestimmt werden zu

$$c_{B, \max} = c_A^0 (k_2/k_1)^{\frac{k_2}{k_1 - k_2}} \quad (4)$$

bei

$$t_{\max} = \frac{\ln(k_1/k_2)}{k_1 - k_2}. \quad (5)$$

Das System der beiden Gleichungen (4) und (5) ist vollständig bestimmt und kann für k_1 und k_2 gelöst werden, sofern die Konzentrationen c_A und c_B bekannt sind.

Die Autoren wissen nicht, ob je gezeigt wurde, wie k_1 und k_2 bestimmt werden können, wenn die Konzentration c_B nicht absolut, sondern nur bis auf einen konstanten, aber unbekannten Faktor α bekannt ist, d.h.

$$c_B = \alpha \cdot D. \quad (6)$$

In dieser Gleichung (6) bedeutet D irgendeine meßbare, zur Konzentration c_B direkt in Beziehung stehende Größe, wie z.B. die optische Dichte (Spektrophotometrie), die Grenzstromdichte (Polarographie, Amperometrie) usw. Die Eliminierung des Faktors α kompliziert

indessen die Formulierung der Gleichungen nicht unwesentlich. Es wird daher im folgenden eine einfache graphische Methode zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 vorgeschlagen.

Indem c_B und $c_{B, \max}$ in den Gleichungen (3) und (4) durch D_1 und $D_{\max}$ ersetzt werden und der Quotient dieser beiden Gleichungen gebildet wird, kann der unbekannte Proportionalitätsfaktor α aus dem Gleichungssystem eliminiert werden. Es bedeuten D_1 und $D_{\max}$ die Werte der Meßgröße D bei den Zeiten t_1 und $t_{\max}$. Man erhält:

$$\frac{D_{\max}}{D_1} \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t_1} - e^{-k_2 t_1}) = (k_2/k_1)^{\frac{k_2}{k_1 - k_2}}. \quad (7)$$

Nunmehr kann das System der Gleichungen (5) und (7) gelöst werden, da es durch die meßbaren Größen D_1 , $D_{\max}$, t_1 , $t_{\max}$ vollständig bestimmt ist. Einführen der folgenden Substitutionen

$$\begin{aligned} a &= t_{\max} & \lambda &= k_1/k_2 \\ b &= t_1 & \delta &= D_{\max}/D_1 \end{aligned} \quad (8)$$

und Erheben der Gleichung (5) in die (b/a) -Potenz ergibt

$$e^{b k_2} = \lambda^{(b/a) \cdot \frac{1}{\lambda - 1}} \quad (9)$$

und

$$k_2 = \frac{1}{a} \cdot \frac{1}{\lambda - 1} \cdot \ln \lambda. \quad (10)$$

Schließlich erhält man durch die Kombination der Gleichungen (9) und (7) eine Funktion $\delta = \delta(\lambda)$, nämlich

$$\delta(\lambda) = \frac{1 - \lambda}{\lambda(\lambda^{(b/a) - 1} - 1)} \cdot \lambda^{\frac{(b/a) - 1}{\lambda - 1}}, \quad (11)$$

die für verschiedene (b/a) -Verhältnisse graphisch dargestellt werden kann. Damit sind alle Voraussetzungen geschaffen, um aus einer Kurve für ein gegebenes (b/a) -Verhältnis den λ -Wert herauszulesen, der dem gemessenen δ -Wert entspricht. Durch Einsetzen des auf diese Weise bestimmten Wertes für λ in die Gleichungen (10) und (8) können die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 berechnet werden.

* Aus der These des einen von uns (P.J.), Eingegangen am 2. Juni 1969.

¹ K. J. LAIDLER, *Chemical Kinetics*, 2nd ed., McGraw-Hill, 1965, S.323.

A Chemical Sectioning Method for the Measurement of Small Diffusion Coefficients in Solids*

Abstract

A mathematical analysis of diffusion measurements in silver bromide, obtained by a chemical sectioning method, may lead to a more general application of this simple experimental technique for the determination of small (10^{-10} to 10^{-14} cm² s⁻¹) diffusion coefficients in solids. The mathematical treatment which involves the exact solution of Fick's law can be used to establish optimal experimental procedures for the measurement of small diffusion coefficients within a relatively short period of time.

I. Introduction

In a previous paper,¹ experimental results have been presented on the measurement of the diffusion coefficient of radioactive silver ions (Ag-110 m) in large crystals of pure silver bromide by a chemical sectioning technique. The experimental simplicity of this technique, which also leads to a relatively fast and accurate determination of small diffusion coefficients ($\leq 10^{-12}$ cm² s⁻¹), suggests its application for the measurement of diffusion coefficients in similar systems.

We here discuss the validity and limitations of a proposed mathematical treatment of these results¹ and indicate the inherent errors involved in its application. Results show that the chemical sectioning technique can be used for the measurement of small (10^{-10} to 10^{-14} cm² s⁻¹) diffusion coefficients in other solids with an accuracy comparable to mechanical sectioning methods,² but within a shorter total diffusion time. In addition, the experimental method described here is much easier than that used hitherto as the residual radioactivity in the crystal is measured instead of the activity contained in the dissolved layers.

II. Experimental**

Large crystals of pure AgBr, obtained by the Kyropoulos method,³ were shaped into cylinders (2–3 cm diameter, 1–2 cm thickness) and their plane faces chemically polished by wrapping the crystal on a soft velvet cloth impregnated with a solution of KCN 1-M. The crystallographic orientation of the surface to be studied was determined by chemical development as described in Ref. ⁴. For diffusion measurements, a polished glass ring ($\varnothing$ 1.5 cm) was firmly held against one of the polished plane surfaces of the crystal. A volume of a radioactive AgNO₃ solution,*** sufficient to cover

the entire portion of the surface enclosed by the glass ring, was then introduced into the latter and left in contact with the crystal surface until it reached a state of homogeneous* radioactivity (by the exchange of part of its surface silver ions) of ca. 10^4 c/min (time of exchange t_0 ca. 24 hrs or less).

The radioactive AgNO₃ solution was then removed and the crystal left at constant temperature for t_1 hours (total diffusion time $t = t_0 + t_1$). The residual activity in the crystal has been determined by successive dissolution of thin (2–5 μ) layers of AgBr. This chemical sectioning was obtained by wrapping the activated crystal surface on a velvet cloth impregnated with a 0.1-M solution of KCN, and the thickness x of the dissolved layers was determined by weight ($\Delta x = \pm 0.1 \mu$). The radioactivity remaining in the AgBr crystal after the dissolution of each layer was measured** with a KI-Tl scintillation counter under constant geometric conditions (statistical error 1%). No reactivation of the crystal has been observed during the chemical sectioning procedure.

III. Theory and Results

FICK,⁵ in his theoretical study of diffusion, drew an analogy between the diffusion process in gases and the phenomenon of a solute dissolving in a solvent. By comparing the latter with the diffusion of heat through a conductor, he asserted that the concentration of solute in a solvent was governed by Fourier's law of heat conduction with concentration substituted for temperature. This hypothesis has become known as Ficks' law. Many more sophisticated theories of diffusion, applicable to mixtures of general continua—fluid-solid, solid-solid, mixtures of fluids etc., have since been developed by numerous authors.^{6–10} However, Fick's law [Eq. (1)] suffices when the diffusion coefficients are small as in the experiments under consideration in this paper.

Solving

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad (1)$$

* Equally distributed as controlled by autoradiography of the activated surface.

** The absorption of γ -rays by the AgBr-crystals has been less than 2% in all our experiments. The absorption coefficient for 0.88 MeV γ -rays in AgBr is 0.062 cm² g⁻¹.

⁴ R. VUILLE, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 2264.

⁵ A. FICK, *Ann. Physik* 94 (1855) 59–86.

⁶ C. TRUESDELL, *J. Chem. Physics* 37 (1962) 2336.

⁷ I. PRIGOGINE, *The Molecular Theory of Solutions*, North Holland Publishing Company, 1957.

⁸ M. A. BIOT, *J. Appl. Physics* 12 (1941) 155, 426.

⁹ A. E. GREEN and J. E. ADKINS, *Arch. Rat. Mech. Anal.* 15 (1964) 235.

¹⁰ A. E. Green and P. M. NAGHD, *Int. J. Eng. Sci.* 3 (1965) 231.

* Received by the editor May 2, 1969.

** For further details see reference ¹.

*** AgNO₃ 1-M, containing 1 mC Ag^{110m} per liter ($t_{1/2} = 253 d$, $E_{\gamma} = 0.66$ MeV).

¹ R. F. STEIGER, *Chimia* 18 (1964) 306.

² R. J. FRIAUF, *Physic. Rev.* 105 (1957) 843; R. J. FRIAUF, *J. Physic. Chem.* 66 (1962) 2380.

³ S. KYROPOULOS, *Z. anorg. Chem.* 154 (1926) 308.

for the linear diffusion (in the x -direction only) into a semi-infinite cylinder of arbitrary shape, having at its plane surface an infinitely thin layer of radioactive ions, we obtain the following equation (since activities are proportional to concentrations):

$$A(x, t) = \frac{A_0}{\sqrt{\pi D t}} \exp - (x^2/4 D t), \quad (2)$$

where $A_0 = \int_0^\infty A(x, t) dx$ is the total radioactivity of the solid at $t = 0$, D is the diffusion coefficient and t the diffusion time.

We define

$$R(x, t) = A_0 - \int_0^x A(y, t) dy = \int_x^\infty A(y, t) dy, \quad (3)$$

where $R(x, t)$ is the activity measured in the solid after dissolution of a thickness x and a total diffusion time t .

From (2) and (3) we find that

$$R(x, t) = \frac{A_0}{\sqrt{\pi D t}} \int_x^\infty \exp - (y^2/4 D t) dy, \quad (4)$$

which, after substitution of

$$\operatorname{erfc}(u) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u \exp(-z^2) dz$$

leads to

$$R(x, t) = A_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = A_0 - A_0 \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}, \quad (5)$$

which can also be written as

$$\operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \operatorname{erf} \frac{1}{\sqrt{Dt}} \frac{x}{2} = \frac{A_0 - R(x, t)}{A_0}. \quad (6)$$

By using the inverse error function G defined by

$$G(\operatorname{erf}(u)) = u$$

and substituting into (6) we find

$$\frac{1}{\sqrt{Dt}} \frac{x}{2} = G\left\{\frac{A_0 - R(x, t)}{A_0}\right\}. \quad (7)$$

Thus, by plotting G as a function of $x/2\sqrt{t}$ we should find a straight line with the slope $1/\sqrt{D}$ (see Figures 1 and 3). STEIGER, in a previous note,¹ plotted as a first approximation

$$\log_{10} R(x, t) \text{ versus } x^2,$$

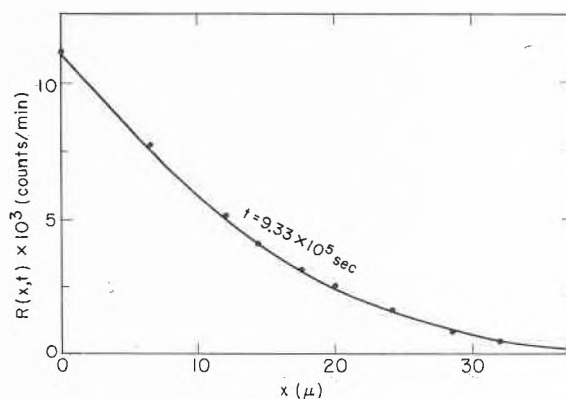


Fig. 1. Measured values of $R(x, t)$ versus x , where $R(x, t)$ is the residual radioactivity in the AgBr crystal after dissolution of a section of thickness x . Total diffusion time: 259 hours

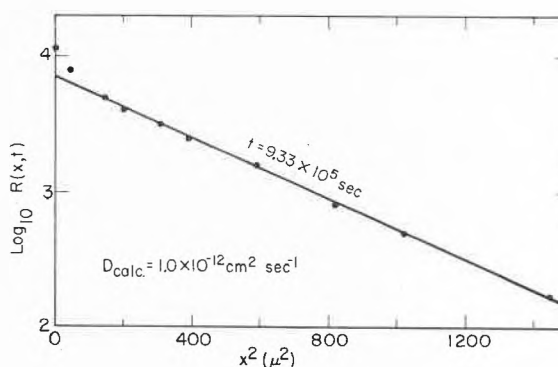


Fig. 2. Logarithmic approximation $\log_{10} R(x, t)$ versus x^2 as calculated from the measured values of Fig. 1

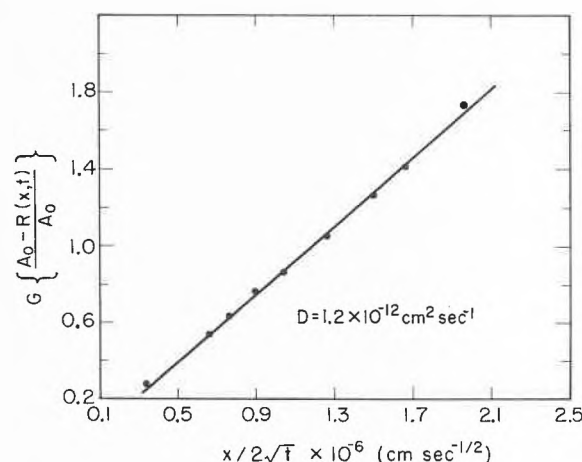


Fig. 3. Inverse error function G versus $x/2\sqrt{t}$, as calculated from the measured values of Fig. 1 by means of Eq. (7)

(using the values in Fig. 1) and obtained a straight line of slope

$$-\frac{1}{2.303} \cdot \frac{1}{4 D t} *$$

* By error, the author omitted in [1] to introduce the factor $1/2.303$. The indicated values of the diffusion coefficients should be multiplied by this factor.

for $x \geq 10^{-3}$ cm (see Fig. 2). For smaller values of x he observed a strong deviation from the linearity using this approximation. The following analysis explains this result and suggests the optimal experimental procedure to apply in order that the error involved in using this approximation lies within the desired limits.

A. Theoretical Basis of the Approximation

It is apparent from the results in Figures 1 and 2 that by plotting on a graph $\log R(x, t)^*$ against x^2 we obtain a curve which, for larger values of x , approximates closely to a straight line of slope $-1/4Dt$. However, it can be seen from Eq. (4) that this curve is not a straight line and the justification for calculating D by this means is not immediately apparent. If this approach can be justified, then, it is obviously a much simpler method than plotting the inverse error function G as a function of $x/2\sqrt{t}$.

We here give the justification for this method, show why there is a deviation for small x and give graphs showing the error involved in calculating D by this method, taking the straight line as the tangent to the actual curve at x . The errors are shown for different values of x , D and t (Fig. 4).

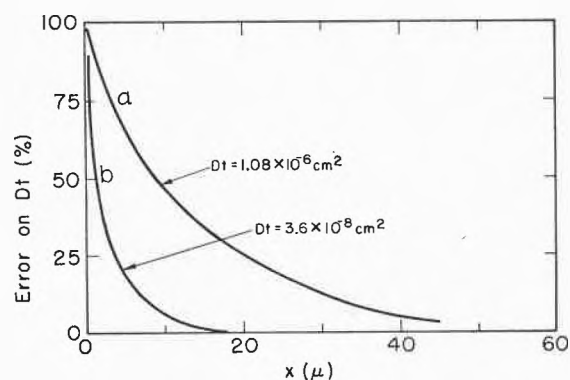


Fig. 4. Error on Dt versus distance x as obtained if the logarithmic approximation (Fig. 2) is used instead of the exact solution of Fick's law represented by Eq. (7). Curves a and b have been calculated for two different values of Dt by means of Eq. (15)

We can rewrite (4) as

$$R(x, t) = \frac{A_0}{\sqrt{\pi}} \int_{x^2/4Dt}^{\infty} \frac{e^{-y}}{\sqrt{y}} dy, \quad (8)$$

and the slope of the graph $\log R(x, t)$ versus x^2 is therefore given by

$$\frac{d(\log R)}{d(x^2)} = -\frac{1}{4Dt} \cdot \frac{\left(\frac{x^2}{4Dt}\right)^{-1/2} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}}{\int_{x^2/4Dt}^{\infty} \frac{e^{-y}}{\sqrt{y}} dy}. \quad (9)$$

* Where log denotes $\log_e$.

Changing the variable in the integral, the inverse of the slope is given by

$$\frac{1}{\frac{d(\log R)}{d(x^2)}} = -4Dt \cdot \frac{\frac{x}{\sqrt{Dt}} \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}}{\frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp - \frac{x^2}{4Dt}}, \quad (10)$$

using the definition of erfc . By repeated integration by parts of the integral $\int_0^u \exp(-z^2) dz$ used in the definition of $\operatorname{erfc} u$, we can show that for small values of $x/\sqrt{Dt}$,

$$\operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2/4Dt} \left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + \frac{1}{1.3.2^2} \times \left(\frac{x}{\sqrt{Dt}}\right)^3 + \frac{1}{1.3.5.2^3} \left(\frac{x}{\sqrt{Dt}}\right)^5 + \dots \right], \quad (11)$$

where the error involved in terminating the series at any stage is less than $x^2/2Dt$ times the last term inside the square brackets.

From (10) and (11), therefore, we see that for small values of $x/\sqrt{Dt}$,

$$\frac{1}{\frac{d(\log R)}{d(x^2)}} = -4Dt \left\{ \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{x}{\sqrt{Dt}} e^{x^2/4Dt} - \left[\frac{x^2}{2Dt} + \frac{1}{1.3} \left(\frac{x^2}{2Dt}\right)^2 + \frac{1}{1.3.5} \left(\frac{x^2}{2Dt}\right)^3 + \dots \right] \right\} \quad (12)$$

which accounts for the deviation from $-4Dt$ observed for small values of x .

Similarly, by repeated integration by parts of the integral $\int_u^{\infty} \exp(-z^2) dz$, it can be shown¹¹ that for large values of $x/\sqrt{Dt}$

$$\operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2/4Dt} \times \left[\frac{\sqrt{Dt}}{x} - 2 \left(\frac{\sqrt{Dt}}{x}\right)^3 + 1.3.2^2 \left(\frac{\sqrt{Dt}}{x}\right)^5 - \dots - 1.3.5.2^3 \left(\frac{\sqrt{Dt}}{x}\right)^7 - \dots \right], \quad (13)$$

where the error involved in terminating the series at any stage is less than the next term in the series.

¹¹ T. J. BROMWICH, *Introduction to the Theory of Infinite Series*, McMillan Publishing Company, London 1949, p. 332.

Hence, for large values of $\frac{x}{\sqrt{Dt}}$,

$$\frac{1}{\frac{d(\log R)}{d(x^2)}} = -4Dt$$

$$\times \left[1 - \frac{2Dt}{x^2} + 1.3 \left(\frac{2Dt}{x^2} \right)^2 - 1.3.5 \left(\frac{2Dt}{x^2} \right)^3 + \dots \right] \quad (14)$$

and clearly this tends to a constant value of $-4Dt$ as $x \rightarrow \infty$. This explains why the graph in Fig. 1 tended to a straight line of slope $-\frac{1}{2.30 \times 4Dt}$ for larger values of x .

The error involved in the calculated value of D when one assumes that the slope of the graph of $\log R(x, t)$ against x^2 , at the point x is equal to $-\frac{1}{4Dt}$, is given by

$$D - D \cdot \frac{\frac{x}{\sqrt{Dt}} \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}}{\frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2/4Dt}} = \text{error},$$

using Eq. (10).

Hence,

$$\text{error} = D \left(1 - \frac{2u(1 - \operatorname{erf}[u])}{\frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2}} \right), \quad (15)$$

where

$$u = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}. \quad (16)$$

The order of the error can therefore be calculated for different values of x and t if the order of magnitude of the diffusion coefficient is known. The results are given for two different orders of magnitude of Dt in Fig. 4.

IV. Conclusions

A. Experimental Results on AgBr

A diffusion coefficient of magnitude $D = 1.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ has been calculated with the previously discussed¹ approximation (see Fig. 2), while, on the basis of the same experimental results* (Fig. 1) but using the exact solution of Fick's law [Eq. (7)], a value of $D = 1.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ was obtained (Fig. 3). The discrepancy between these two values of D is of the order of the experimental error on D which is expected when measuring very small diffusion coefficients by sectioning methods. The discussion of errors mentioned above (section III) as applied to our experimental results ($Dt \approx 10^{-6} \text{ cm}^2$, $D \approx 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $t \approx 10^6 \text{ s}$) shows that the observed discrepancy between the two theoretical treatments is in agreement with the calculated error (Fig. 4, curve *a*). A comparison between the two calculated curves (Figures 2 and 3) and the error curve (Fig. 4 *a*) confirms our obser-

vation (section III) that the logarithmic approximation (Fig. 2) can be used for $x \geq 10^{-3} \text{ cm}$ (10μ) where our experimental values of $\log_{10} R(x, t)$ obey a linear law when plotted against x^2 . As, however, such good agreement between the proposed theoretical treatments is not generally true, it was necessary to discuss the diffusion equations in order to apply our experimental technique in the general case.

B. Diffusion Measurements in Other Systems

The preceding analysis of the experimental results on AgBr crystals suggests the application of this chemical sectioning method for diffusion measurements in other solids by using either the exact solution of Fick's law [Eq. (7)] or the logarithmic approximation previously used¹ (which is more easily plotted since no inverse error function must be calculated) and gives results lying within the limits of experimental error. It is possible (see Fig. 1) to dissolve very thin successive layers (2μ) with a good precision ($\pm 0.1 \mu$), and hence, diffusion coefficients as low as 10^{-13} to $10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ may be measured within a reasonable total diffusion time. This procedure involves small experimental errors* and difficulties. Such difficulties generally arise when the activity must be determined in the removed layers instead of the activity remaining in the crystal.** In order to reduce the self-absorption of radiation by the crystal to a minimum, it is advisable to use energetic gamma emitters as tracers, and the activation period t_0 can be minimized by the application of higher radioactivities in the tracer-solution. The optimum experimental conditions, using the proposed technique for the measurement of diffusion coefficients in similar systems to ours, will finally be such that a minimum error is obtained within the smallest total diffusion time t for which the diffusion distance x can be split into a sufficient number of sections for accurate measurements.

Acknowledgements

This work was supported in part by the United States Atomic Energy Commission.

R. F. STEIGER^o and T. R. STEEL^{oo}

Inorganic Materials Research Division,
Lawrence Radiation Laboratory,
and Department of Mechanical Engineering,
University of California, Berkeley (California)

* Following Fig. 4b, one sees for example that the average value of D using the logarithmic approximation would be of the order $1.3 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ instead of $1.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ as calculated by Eq. (7) if five experimental points 2 microns apart are measured after a total diffusion time $t = 3.6 \times 10^6 \text{ s}$.

** The previously used [2] sectioning of AgBr crystals by microtome-techniques may introduce uncertainties in the thickness of the section as well as in the physical structure of the crystal itself.

^o Present address: CIBA Photochemical Ltd., Fribourg, and University of Neuchâtel (Switzerland).

^{oo} Present address: Lehigh University, Bethlehem (Pa., U.S.A.).

* Other results which agree with the ones discussed here within the limits of experimental error are presented in reference¹.

Über Struktur und Reaktivität von Mangan(IV) oxiden*

Summary

The preparation and the probable structures of $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (hitherto named manganomanganite) and $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ are described. The former is available by oxidation of a fresh $\text{Mn}(\text{OH})_2$ suspension in NaOH by molecular oxygen. It yields the latter by gentle heating in suspension with diluted nitric acid. Both compounds are double layer manganates(IV) resembling other double layer manganates(IV) such as chalcophanite. Whereas $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ has an orthorhombic unit cell ($a = 8,54$, $b = 15,39$, $c = 14,26$ Å; density meas. 3,56, calc. 3,88 g/cm³), $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ shows undistorted hexagonal symmetry ($a = 2,84$, $c = 7,27$ Å; density meas. 3,66, calc. 3,72 g/cm³). – The group of compounds known as « $\delta\text{-MnO}_2$ » prove to be cryptocrystalline varieties which cannot be attributed to one of the two defined manganates(IV) purely by X ray methods but which may be considered as non-stoichiometric and disordered members of that same family of compounds. – The sodium free manganese(III)manganate(IV) oxidises cinnamic alcohol easily, whereas the manganate(IV) containing sodium in the intermediate layers is by far more stable and thus is not a suitable oxidising agent. The cryptocrystalline varieties are likely to behave as the stabler, sodium containing compound. – All manganates(IV) described formerly as « $\delta\text{-MnO}_2$ », hence, can no longer be considered as true modifications of MnO_2 .

Einleitung

W. FEITKNECHT und W. MARTI fanden bei der raschen Oxydation einer frisch hergestellten Manganhydroxid-Suspension in überschüssiger Lauge ein Produkt, das als «Manganomanganit» bezeichnet wurde¹. Das dieser Verbindung entsprechende Pulver-Röntgendiagramm wurde später auch bei der Untersuchung natürlicher Mineralvorkommen gefunden, wenn auch teilweise ohne Basisreflexe^{2,3}; das Mineral wurde nach dem Fundort «Birnessit» bzw. nach dem vermeintlichen Elementenbestand « $\delta\text{-MnO}_2$ » benannt. Eine ganze Anzahl synthetischer Manganoxide ähnlicher Zusammensetzung und mit vergleichbaren Röntgendaten hat O. GLEMSER⁴ aufgezählt.

Die von FEITKNECHT und MARTI vorgeschlagene Wechselstruktur für diese Verbindungsgruppe, vom C6-Typ abgeleitet, fand nicht allgemeine Billigung (vgl. z. B. GLEMSER). In der vorliegenden Arbeit wird versucht, über zwei Kristallarten aus dieser Verbindungsgruppe genauere Daten zu liefern.

Experimentelles

Folgende Präparationsvorschrift erwies sich als reproduzierbar und lieferte ein verhältnismäßig gut kristallines Produkt: In eine mit einer Lösung von 55,0 g NaOH in 250 ml H_2O frisch gefällte Lösung von 200 ml 0,5-m $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ wurde durch eine G1-Glasfritte in einem 1-Liter-Standzylinder bei ZT während 4 bis 5 Stunden ein Sauerstoffstrom von 2,5 Liter/min eingeleitet. Das Produkt wurde abgenutscht und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion des Waschwassers mehrmals aufgeschlämmt und erneut abgenutscht. Danach wurde mehrere Tage lang über P_4O_{10} im Wasserstrahlpumpenvakuum getrocknet; bei ungenügender Trocknung kann im Röntgendiagramm noch eine wasserreichere Kristallart nachgewiesen werden (besonders erkennbar an einem intensiven Reflex bei etwa 10 Å). – Dieses Produkt weist die Zusammensetzung $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ auf; sie wurde nach G. GATTOW und H.-G. WENDLANDT⁵ komplexometrisch als Oxydationsgrad $\text{MnO}_{1,803}$ bzw. (Natrium) flammenphotometrisch bestimmt; der Wassergehalt wurde durch Austreiben bei 600°C und Auffangen in einem CaCl_2 -Röhrchen gravimetrisch erhalten.

Zur röntgenographischen Charakterisierung diente die Guinier-de-Wolff-Kamera (Bauart Nonius). Mit einem Hitachi-HU-11-Elektronenmikroskop wurden die Morphologie beobachtet und Feinbereichs-Elektronenbeugungen einzelner, ausgeblendeter Kristalle unter Kühlung mit flüssigem N_2 aufgenommen. Für die thermoanalytischen Untersuchungen verwendeten wir teils eine Chevenard-Sadamel-Thermowaage und teils den Mettler-Thermoanalyzer. Die spezifische Oberfläche wurde nach BET in einem Betograph der Atlas-Werke bestimmt.

Ergebnisse

Die Kristallart $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ zeigt ein charakteristisches Röntgendiagramm, das sich orthorhombisch wie folgt indizieren läßt:

$$\begin{aligned} a &= 8,54 \text{ Å} \\ b &= 15,39 \text{ Å} \\ c &= 14,26 \text{ Å} \end{aligned}$$

Berechn. Dichte: 3,88 g/cm³

Pyknom. Dichte: 3,56 g/cm³ (in Dekalin)

Die Feinbereichs-Elektronenbeugung einzelner Plättchen (Abb. 1) zeigt eine fast unverzerrte, pseudohexagonale Zone mit schwachen Überstrukturreflexen, die häufig fehlen.

Die vorliegenden Daten lassen sich im Hinblick auf die Entstehung aus einer Suspension von $\text{Mn}(\text{OH})_2$ -Kristallen am einfachsten mit einer Verfeinerung des Vorschlags von FEITKNECHT und MARTI deuten: Es liegen Hauptschichten von oktaedrisch koordinierten Mn^{4+} -Ionen vor, deren Oktaeder innerhalb der Schicht Kantenberührung aufweisen. Von sechs Oktaedern ist eines unbesetzt, so daß für die Hauptschichten die Zusammensetzung $(\text{Mn}_5\text{O}_{12})^{4-}$ resultiert.

⁵ G. GATTOW und H.-G. WENDLANDT, Z. anal. Chem. 174 (1960) 15.

* Vorgetragen anlässlich der Wintertagung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 15. Februar 1969 in Neuenburg. Vorläufige Mitteilung.

¹ W. FEITKNECHT und W. MARTI, Helv. Chim. Acta 28 (1945) 129, 149. W. MARTI, Dissertation, Bern 1944.

² H. F. McMURDIE, Trans. Electrochem. Soc. 86 (1944) 313.

³ L. H. P. JONES und A. A. MILNE, Min. Mag. 31 (1956) 283.

⁴ O. GLEMSER, G. GATTOW und H. MEISIEK, Z. anorg. allg. Chem. 309 (1961) 1; daselbst zahlreiche weitere Zitate.

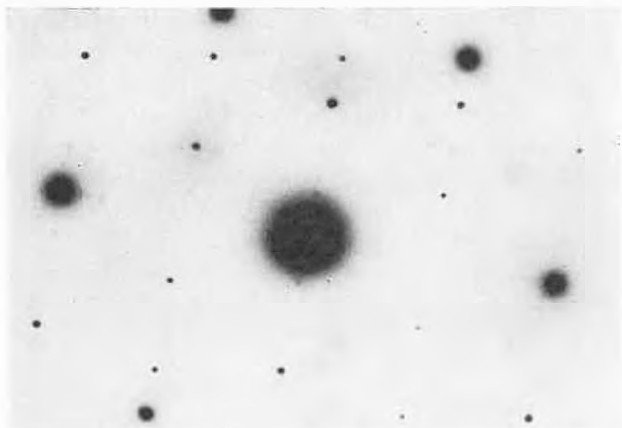


Abb.1. Feinbereichs-Elektronenbeugung eines ausgeblendeten Kristalls von Natriummangan (II,III)manganat (IV)

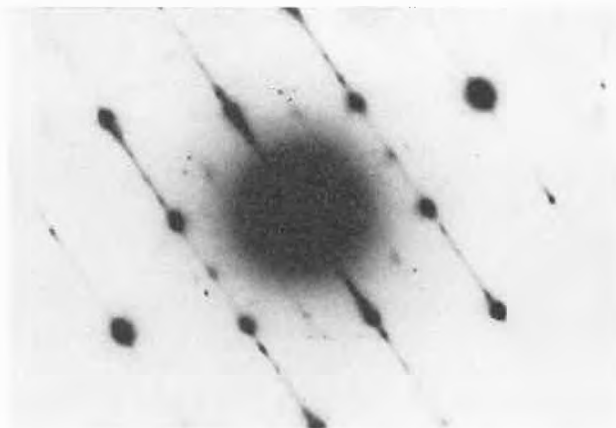


Abb.2. Feinbereichs-Elektronenbeugung eines ausgeblendeten Kristalls von Mangan (III)manganat (IV)

Nimmt man in Analogie zum Chalkophanit $\text{ZnMn}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ⁶ und zur Kristallart Mn_5O_8 ⁷ und anderen, verwandten Schichtgitterstrukturen an, daß ober- und unterhalb jedes unbesetzten Oktaeders je ein Mn^{2+} - und Mn^{3+} -Ion angeordnet ist, welche beide durch OH^- -Ionen und Wassermolekeln koordinativ abgesättigt sind, so erhält man die von FEITKNECHT und MARTI angegebene Zwischenschicht. Die Lage der Na^+ innerhalb dieser Zwischenschicht kann nicht angegeben werden.

Der Strukturvorschlag läuft auf eine dichte Sauerstoffpackung hinaus, in der die oktaedrischen Plätze der Zwischenschicht gerade senkrecht über bzw. unter den Oktaederplätzen der Hauptschicht liegen. Es existieren nicht beliebig viele dichte Sauerstoffpackungen, welche dieser Bedingung genügen; außer der hier skizzierten Anordnung gibt es nur noch eine zweite, die in der Kristallart Chalkophanit $\text{ZnMn}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ realisiert ist und gegenüber der hier skizzierten eine halb so große Identitätsperiode in der c-Richtung aufweist*.

FEITKNECHT und MARTI hatten beschrieben, daß die von ihnen gefundene Kristallart, deren Analysenbestand wir mit $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ angaben und die wir als Natriummangan (II,III)manganat (IV) bezeichnen, durch Behandeln mit verdünnten Säuren in $\gamma\text{-MnO}_2$ übergeht. Bei dieser Reaktion konnten wir ein Zwischenprodukt isolieren, das sich morphologisch vom Ausgangsprodukt nicht unterscheidet, aber kein Natrium mehr enthält und zudem einen etwas höheren Oxydationsgrad aufweist. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; das Röntgendiagramm konnte mit der einfachen, unverzerrt hexagonalen Subzelle indiziert werden, die den starken Reflexen des Elektronenbeu-

gungsdiagramms des Natriummangan (II,III)manganats (IV) entspricht:

$$a = 2,84 \text{ \AA}$$

$$c = 7,27 \text{ \AA}$$

Berechn. Dichte: $3,72 \text{ g/cm}^3$

Pyknom. Dichte: $3,66 \text{ g/cm}^3$ (in Dekalin)

Die Feinbereichs-Elektronenbeugung dieser Kristallart zeigt, daß die Verbindung anisotrop fehlgeordnet ist; zum Teil wurden von einem Reflex zum andern durchlaufende Streifen beobachtet (Abb.2).

Nach der strukturtreuen Umsetzungsreaktion bei der Bildung des $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ aus dem Natriummangan (II,III)manganat (IV) darf man auf eine Strukturverwandtschaft beider Kristallarten schließen. Nimmt man wiederum Hauptschichten von (MnO_6) -Oktaedern mit Kantenberührung an, in denen jedes 6. Oktaeder unbesetzt ist, so ergibt dies wie oben die Zusammensetzung $(\text{Mn}_5\text{O}_{12})^{4-}$. Befindet sich je ein Mn^{3+} oberhalb bzw. unterhalb jedes unbesetzten Hauptschichtoktaeders, so resultiert für die 4wertigen Hauptschicht-Manganionen und die 3wertigen Zwischenschicht-Manganionen gesamthaft die Zusammensetzung $(\text{Mn}_7\text{O}_{12})^{2+}$. Die positiven Überschußladungen werden durch zwei Hydroxidionen kompensiert, die zugleich auch die koordinative Absättigung des Mn^{3+} , zusammen mit den restlichen Bestandteilen der analytischen Bruttoformel, ergeben.

Die skizzierte Schichtabfolge ist mit derjenigen des Chalkophanits verwandt:

	$\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Chalkophanit	
	Mn^{4+} O^{2-} Mn^{3+} $\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-$ Mn^{3+} O^{2-} Mn^{4+}	Mn^{4+} O^{2-} Zn^{2+} H_2O Zn^{2+} O^{2-} Mn^{4+}	
7,27 Å			7,1 Å

* Den Hinweis auf die Tatsache, daß nur zwei solche dichte Sauerstoffpackungen möglich sind, verdanken wir Herrn Dr. H. BÜRKI (Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität Bern, Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre).

⁶ A. D. WADSLEY, *Acta Crystallogr.* 8 (1955) 165.

⁷ H. R. OSWALD, W. FEITKNECHT und M. J. WAMPETICH, *Nature* 207 (1965) 72; H. R. OSWALD und M. J. WAMPETICH, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 2023.

Damit fügt sich diese Kristallart, die wir Mangan (III)-manganat(IV) nennen, in die Gruppe der Doppelschichtstrukturen ein. Weil die Herstellung genügend großer Einkristalle nicht gelang, konnte diese Struktur nicht voraussetzungslos überprüft werden; immerhin ist sie die einfachstmögliche Lösung aller vorliegenden Daten.

Der Vergleich des Röntgendiagramms von $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ mit Diagrammen für sogenannte « $\delta\text{-MnO}_2$ », soweit sie aus der Literatur bekannt sind^{2,3,4}, sowie mit Diagrammen nachgearbeiteter Produkte dieser Bezeichnung ergibt nun das überraschende Resultat, wonach die Reflexe der kryptokristallinen Produkte in Lage und Profil dem von uns als Mangan (III) manganat (IV) bezeichneten Produkt vollständig entsprechen (Abb.3).

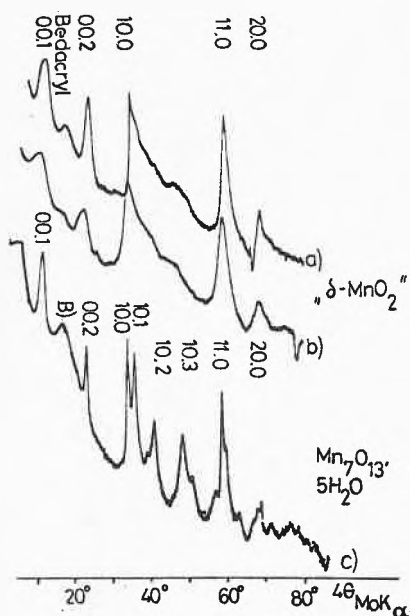


Abb. 3. Densitometerkurven von Guinier-Röntgendiagrammen zweier « $\delta\text{-MnO}_2$ » sowie von Mangan (III) manganat (IV):

- a) aus Kaliumpermanganat und NaBr dargestellt
- b) aus Kaliumpermanganat und H_2O_2 dargestellt
- c) $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Die Indizierung bezieht sich auf die pseudohexagonale Subzelle

Diese kryptokristallinen Produkte enthalten, wie analytisch gezeigt werden kann, fast nur noch Mn^{4+} , was wir mit der Reflexverbreiterung in Verbindung bringen. Wie bereits FEITKNECHT und BUSER⁸ beschrieben, nimmt mit steigendem Verhältnis O : Mn die Gitterordnung rapid ab, so daß die orthorhombischen Überstrukturreflexe gar nicht mehr in Erscheinung treten und nur

noch die hexagonale Subzelle im Pulverdiagramm manifest wird. Morphologisch handelt es sich bei allen bisher von uns untersuchten Produkten um Aggregationen feinsten Blättchen, die je nach Herstellungsvorschrift im Durchmesser und der Plättchendicke etwas variieren. Damit steht die in Abb.3 erkennbare, im Vergleich zu den $hk.0$ -Reflexen stärkere Verbreiterung der $00.l$ - und der $hk.l$ -Reflexe im Zusammenhang.

Sowohl die beiden von uns untersuchten, verhältnismäßig kristallinen Manganate (IV) mit Schichtengitter als auch die früher als « $\delta\text{-MnO}_2$ » bezeichneten kryptokristallinen Produkte haben wir nun als Oxydationsmittel für die Überführung von Zimtalkohol in Zimtaldehyd verwendet und dabei die Veränderungen der festen Phase untersucht, wie wir das bereits für verschiedenen kristalline $\gamma\text{-MnO}_2$ getan haben⁹. Aus diesen Versuchen¹⁰, über die gesondert berichtet wird, geht hervor, daß das Natriummangan (II,III) manganat (IV) sehr reaktionsträge, das Mangan (III) manganat (IV) dagegen sehr reaktiv ist, und daß unter den feinteiligen Produkten das Verhalten fast von einer Präparationsvorschrift zur andern schwankt. Je nach Fällungsgenossen erhält man natriumarme, aber kaliumreiche Produkte usw.; diese Fremdkationen sind nur zum Teil auswaschbar und scheinen nach unseren Beobachtungen das chemische Verhalten weitgehend zu beeinflussen, wogegen der reine Oxydationsgrad nur eine zweitrangige Rolle spielt.

Auf Grund dieser Versuche gelangten wir zum Ergebnis, daß die bisher als « $\delta\text{-MnO}_2$ » bezeichneten Verbindungen röntgenographisch keineswegs einwandfrei zugeordnet werden können, daß sie aber auf jeden Fall kryptokristalline Varietäten der beiden Kristallarten $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sind. Auch wenn ihre Zusammensetzung nahe an MnO_2 herankommt, handelt es sich nicht um echte MnO_2 -Modifikationen, sondern um nichtstöchiometrische Varietäten von Manganaten (IV) mit Schichtengitter.

Die Autoren sind Herrn Dr. H. BÜRKI (Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität Bern, Abteilung für Kristallographie) für strukturelle Ratschläge, Fräulein R. HUG für präparative und analytische Arbeiten, Fräulein E. ETTINGER für photographische Arbeiten, Herrn H. G. WIEDEMANN (Mettler AG, Greifensee) für die Ausführung thermoanalytischer Untersuchungen auf dem Mettler-Thermoanalyzer und dem Schweizerischen Nationalfonds für finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

R. GIOVANOLI, E. STÄHLI und W. FEITKNECHT

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

⁸ W. BUSER, P. GRAF und W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 2322.

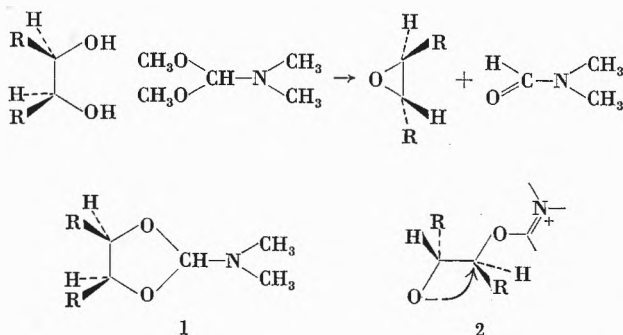
⁹ R. GIOVANOLI, K. BERNHARD und W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 355.

¹⁰ F. FISCHER, Lizentiatsarbeit, Bern 1968.

Über die Umsetzung vicinaler Diole mit Dimethylformamid-dimethylacetal: eine neue Methode zur Bildung von Epoxyden

Ausgehend von der Erfahrung der Veresterung von Carbonsäuren mit Acetalen des Dimethylformamids¹ kann man voraussehen², daß sich vicinale Diole mit Dimethylformamid-dimethylacetal nach Schema 1 zu Epoxyden umsetzen lassen.

Schema 1



Diese Erwartung wurde in einigen Fällen realisierbar gefunden, und im folgenden werden die Ergebnisse mitgeteilt: *trans*-Cyclohexan-1,2-diol wurde in *cis*-Cyclohexenoxyd umgewandelt, 5 α ,6 β -Cholestadiol in α - Δ^5 -Cholestenoxyd und *meso*-Hydrobenzoin in *trans*-Stilbenoxyd. In Anbetracht der Einfachheit des Verfahrens und der guten Ausbeuten ist diese Reaktion unter Umständen eine brauchbare Methode zur Darstellung von Epoxyden.

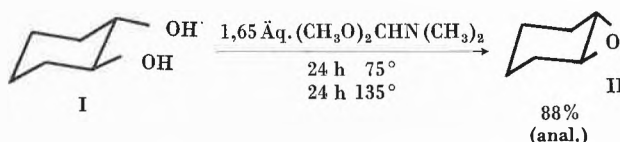
Die Reaktion scheint über zyklische Acetale des Typs 1 zu verlaufen, wie sie erstmals von H. MEERWEIN dargestellt wurden⁴. Dafür spricht auch die Isolierung dieses zyklischen Zwischenproduktes im Falle des *meso*-Hydrobenzoins und dessen glatte Überführung in *trans*-Stilbenoxyd.

Das Dissoziationsprodukt (2) des zyklischen Acetals hat die Möglichkeit, durch eine klassische intramolekulare S_N-Reaktion ins Epoxyd überzugehen. In dieser Stufe dürfte die Inversion eintreten, wie sie sich aus der Stereochemie der isolierten Epoxyde ergibt.

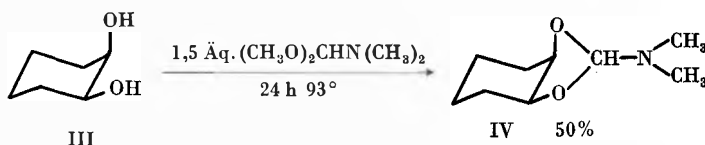
Die Reaktion mit *cis*-Cyclohexandiol liefert erwartungsgemäß kein Epoxyd, die Reaktion bleibt beim zyklischen Acetal stehen. Ebenso wurde im Falle des D,L-Hydrobenzoins lediglich das zyklische Acetal isoliert.

Die für diese Versuche verwendete Apparatur bestand aus einem Rundkolben mit zwei aufeinander gesetzten

Kühlern. Der untere Kühler wurde vom Wasser eines an ihn angeschlossenen Umwälzthermostaten erwärmt (Temperatur bei den einzelnen Versuchen zwischen 60 und 80°C), während der obere mit Leitungswasser gekühlte Kühler so konstruiert war, daß das durch Transesterifizierung freigesetzte Methanol aufgefangen werden konnte.



Eine Lösung von 1,927 g (16,6 mmol) *trans*-Cyclohexan-1,2-diol (I) in 3,270 g (27,5 mmol) Dimethylformamid-dimethylacetal wurde 24 Stunden bei 75°C, danach 24 Stunden bei 130°C gehalten → 3,30 g einer leicht gelblichen Flüssigkeit, die nach gaschromatographischer Analyse (stationäre Phase: Emulphor-O) ein Gemisch von Dimethylformamid-dimethylacetal, *cis*-Cyclohexenoxyd (II) und Dimethylformamid darstellt. Der Gehalt an *cis*-Cyclohexenoxyd wurde unter Zuhilfenahme des Gaschromatogramms eines ausgewogenen Gemisches der drei Komponenten ermittelt: analytische Ausbeute 1,420 g (88%). Präparative Gaschromatographie → analytisch reines *cis*-Cyclohexenoxyd, in IR und NMR mit authentischer Substanz identisch.



Eine Mischung von 1,945 g (16,75 mmol) *cis*-Cyclohexan-1,2-diol (III) und 3,050 g (25,6 mmol) Dimethylformamid-dimethylacetal wurden 24 Stunden auf 93°C erhitzt → 4,12 g einer leicht gelblichen Flüssigkeit, wovon 3,78 g in einem Vigreux-Kolben am Wasserstrahlvakuum destilliert wurden → 1,30 g (50%) des zyklischen Acetals IV (Diastereomergemisch) als farblose Flüssigkeit.

Siedepunkt: 75 bis 80°/12 Torr.

IR (flüssig): Banden u. a. bei 2940(s), 1680(m), 1450(m), 1300(w), 1085(s), 1051(m), 940(m), 750(m) cm⁻¹.

NMR (CDCl₃): δ = 1,20 bis 1,95 (m, 8H), 2,36 und 2,45 (Singletts im Intensitätsverhältnis 9:5, zusammen 6H), 4,00 bis 4,30 (m, 2H), 5,53 und 5,58 (Singletts im Intensitätsverhältnis 5:9, zusammen 1H) ppm.

MS: m/e = 171 (2, M⁺), 143 (3), 127 (15), 116 (4), 99 (8), 98 (42), 81 (23), 73 (19), 72 (9), 70 (35), 67 (22), 57 (24), 55 (99), 44 (81), 42 (100).

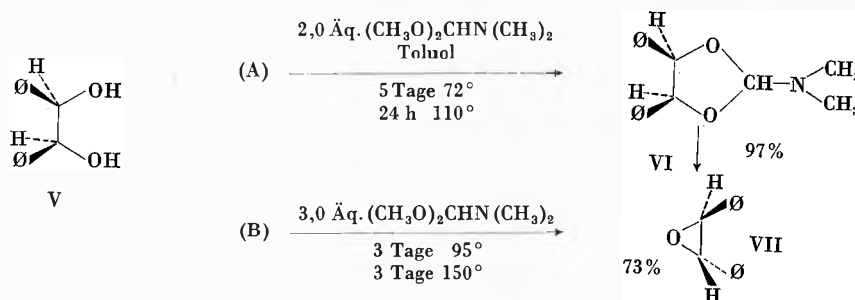
C₉H₁₇NO₂: gef. C: 63,13% H: 10,07% N: 8,07%
ber. C: 63,13% H: 10,00% N: 8,18%

¹ H. BRECHBÜHLER, H. BÜCHI, E. HATZ, J. SCHREIBER und A. ESCHENMOSER, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 1746.

² Herrn Professor Dr. A. ESCHENMOSER danke ich sehr herzlich für die Anregung und Anleitung zu dieser in meiner Dissertation³ enthaltenen Arbeit.

³ H. NEUMANN, Dissertation ETH, 1968.

⁴ H. MEERWEIN, W. FLORIAN, N. SCHOEN und G. STOPP, *Ann. Chem.* 641 (1961) 1.



(A) Eine Lösung von 900 mg (4,2 mMol) *meso*-Hydrobenzoin (V) und 1000 mg (8,4 mMol) Dimethylformamid-dimethylacetal in 20 ml absolutem Toluol wurden 5 Tage auf 97°, anschließend 24 Stunden auf 110° erwärmt. Entfernung des Toluols unter reduziertem Druck bei 80° → leicht gelbe Flüssigkeit, deren Destillation bei 135°/0,05 Torr 1,096 g (97%) des zyklischen Acetals VI als farblose Flüssigkeit ergab (Gemisch der beiden Diastereomeren im Verhältnis 2 : 3).

IR (flüssig): Banden u. a. bei 3040 (*w*), 2880 (*w*), 1609 (*w*), 1502 (*w*), 1459 (*m*), 1220 (*w*), 1120 (*s*), 1095 (*s*), 720 (*m*), 698 (*s*) cm^{-1} .

NMR (CDCl_3): $\delta = 2,46$ und $2,69$ (Singletts im Intensitätsverhältnis 3 : 2, zusammen 6 H), $5,34$ und $5,57$ (Singletts im Intensitätsverhältnis 2 : 3, zusammen 2 H), $5,66$ und $5,99$ (Singletts im Intensitätsverhältnis 2 : 3, zusammen 1 H), $6,87$ bis $7,37$ (*m*, 10 H) ppm.

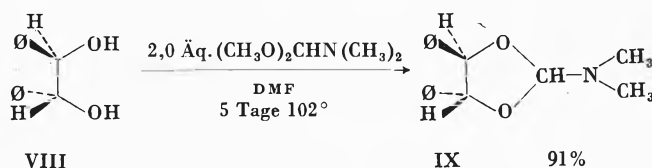
(B) Eine Mischung von 800 mg (3,73 mMol) *meso*-Hydrobenzoin (V) und 1215 mg (10,19 mMol) Dimethylformamid-dimethylacetal wurde 3 Tage lang auf 95° erwärmt, anschließend während weiterer 3 Tage auf 150° → 990 mg eines braunen Öls, wovon 940 mg im Kugelrohr destilliert wurden. Bei 100 bis 105°/0,005 Torr gingen 577 mg einer farblosen Flüssigkeit über, die langsam kristallisierte. Umkristallisation aus Alkohol/Wasser → 509 mg (73%) dünn-schichtchromatographisch einheitliches *trans*-Stilbenoxyd (VII) als farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 69° (Lit.⁵: 69 bis 70°), im Mischschmelzpunkt mit authentischem Material identisch.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$: gef. C: 85,37% H: 6,09%
 ber. C: 85,68% H: 6,16%

IR (CHCl_3): Banden u. a. bei 3018 (*w*), 1608 (*w*), 1503 (*m*), 1459 (*m*), 1072 (*w*), 1029 (*w*), 871 (*s*), 840 (*w*), 695 (*s*) cm^{-1} .

NMR (CDCl_3): $\delta = 3,85$ (*s*, 2 H), $7,34$ (*s*, 10 H) ppm.

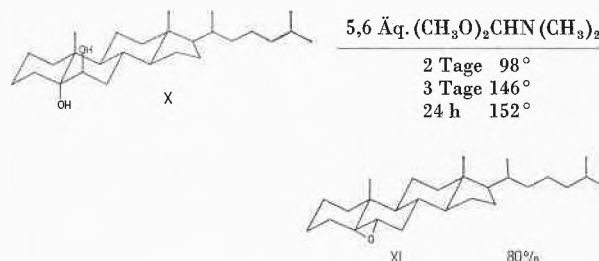
MS: $m/e = 196$ (17, M^+), 168 (16), 167 (100), 166 (11), 152 (17), 139 (4), 115 (5), 105 (24), 91 (13), 90 (17), 89 (18), 63 (11), 51 (14), 39 (11), 28 (34).



Eine Lösung von 1,000 g (4,68 mMol) *D,L*-Hydrobenzoin (VIII) und 1,115 g (9,38 mMol) Dimethylformamid-dimethylacetal in 20 ml Dimethylformamid wurden unter Stickstoff 5 Tage auf 102° erwärmt. Darauf entfernte man das Dimethylformamid am Wasserstrahlvakuum und destillierte den flüssigen gelben Rückstand am Hochvakuum. Nach 163 mg Vorlauf destillierten bei 120 bis 130°/0,001 Torr 1150 mg (91,3%) Dimethylformamid-*D,L*-hydrobenzoinacetal (IX) als leicht gelbliche Flüssigkeit.

IR (CHCl_3): Banden u. a. bei 3040 (*m*), 2880 (*m*), 1610 (*w*), 1500 (*m*), 1450 (*m*), 1110 (*s*), 1085 (*s*), 1050 (*m*) cm^{-1} .

NMR (CDCl_3): $\delta = 2,53$ (*s*, 6 H), $4,72$ (*s*, 2 H), $5,87$ (*s*, 1 H), $7,22$ bis $7,30$ (*m*, 10 H) ppm.



Eine Lösung von 228 mg (0,56 mMol) $5\alpha,6\beta$ -Dihydroxycholestan (X) in 270 mg (2,3 mMol) Dimethylformamid-dimethylacetal wurde unter Stickstoff zwei Tage lang auf 98° erwärmt, nach Zugabe weiterer 100 mg (0,85 mMol) Dimethylformamid-dimethylacetal drei Tage auf 146°, schließlich noch 24 Stunden auf 152°. Das Reaktionsprodukt, 210 mg leicht gelbe Flüssigkeit, kristallisierte beim Abkühlen. Man kristallisierte aus Alkohol um und erhielt 169 mg farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 66°, die zusammen mit den 21 mg vom gleichen Schmelzpunkt, die man durch Einengen der Mutterlauge gewann, nochmals umkristallisiert wurden. So wurden 140 mg vom Schmelzpunkt 71 bis 72° gewonnen. Den gleichen Schmelzpunkt hatten auch die 18 mg, welche man aus der Mutterlauge dieser zweiten Umkristallisation gewann. Beim Eindampfen der zweiten Mutterlauge der ersten bzw. zweiten Umkristallisation blieben 27 mg bzw. 20 mg einer gelblichen amorphen Masse zurück, die zusammen an 3 g Silicagel chromatographiert wurden. Mit Hexan/Benzol = 1/1 wurden

⁵ M. Tiffenau und J. Levy, *Bull. Soc. Chim. France* 39 (1926) 763.

26,5 mg α - Δ^5 -Cholestenoxyl (XI) vom Schmelzpunkt 76 bis 76,5° eluiert. Die Produkte des Chromatogramms und der Kristallisation, zusammen 184,5 mg, wurden bei 125°/0,001 Torr während zwei Tagen sublimiert und ergaben 173,5 mg (80%) reines α - Δ^5 -Cholestenoxyl vom Schmelzpunkt 78 bis 78,5° (Lit.⁶: 79,5 bis 80,5°), das sich in Mischschmelzpunkt, optischer Drehung, IR- und NMR-Spektrum sowie Analyse mit durch Epoxydierung von Δ^5 -Cholesten gewonnenem authentischem Material als identisch erwies.

Drehung: $[\alpha]_D = -53,7^\circ$ (47,5 mg in 2 ml CHCl_3) (Lit.⁶: $[\alpha]_D = -55,7^\circ$).

IR (CHCl_3): Banden u.a. bei 2955 (s), 2895 (s), 1475 (m), 1454 (m), 1384 (m), 908 (w) cm^{-1} .

NMR (CDCl_3): $\delta = 0,60$ (s, 3 H), 0,80 (s, 3 H), 0,90 (s, 6 H), 1,03 (s, 3 H), 0,70 bis 2,40 (m, 11 H), 2,85 (d, 1 H) ppm.

$\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$: gef. C: 83,65% H: 11,82%
 ber. C: 83,87% H: 11,99%

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. IR-Spektren: wo nicht anders vermerkt, in etwa 5%iger Chloroformlösung. NMR-Spektren: aufgenommen auf Varian-Spektrometer A60, δ -Werte in ppm, bezogen auf internen Standard Tetramethylsilan $\delta_{\text{TMS}} = 0$ ppm, s = Singlett, t = Triplett, m = Multiplett. Die Elementaranalysen wurden in der mikroanalytischen Abteilung der ETH (Leitung: W. MANSER) ausgeführt.

HELMUT NEUMANN*

Organisch-Chemisches Laboratorium der
Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

⁶ P. PLATTNER, T. PETRILKA und W. LANG, *Helv. Chim. Acta* 27 (1944) 513.

* Zur Zeit: Departments of Biology and Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge (Mass.) 02139 (U.S.A.).

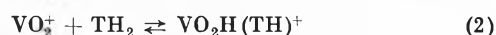
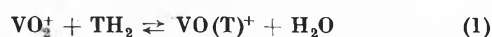
Reaktivität von Koordinationsverbindungen XX¹ Redoxverhalten von Oxo-3,5-disulfobrenzcatechinato-vanadium(V)*

Summary

The oxydation of pyrocatechol-3,5-disulfonic acid by vanadium(V) in acidic solution has been studied spectrophotometrically. Analysis of kinetic data suggests two parallel reaction paths: (a) An initially formed intensely coloured VO_2^+ -substrate complex reacts monomolecularly to give a semi-quinone intermediate which is rapidly oxidized to the quinone by a second VO_2^+ . (b) The VO_2^+ -substrate complex is attacked directly by a second VO_2^+ yielding the quinone and 2 VO^{2+} . Catalysis by Fe^{3+} is explained by reaction of the corresponding iron(III)-chelate of the substrate with VO_2^+ .

Wie von anderen Autoren bereits beschrieben wurde, werden saure Lösungen von Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure («Tiron»²) nach Zugabe von Vanadat vorübergehend intensiv violett³. Wir vermuteten intermediäre Bildung eines redoxaktiven Komplex-Ions und versuchten mit Hilfe spektrophotometrischer Methoden zunächst die Zusammensetzung der violetten Partikel zu ermitteln und alsdann die sich bei der Entfärbung der Lösung abspielenden Reaktionen zu deuten. Wir fanden, daß im pH-Bereich ≤ 1 Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure $(\text{TH}_2)^4$ mit VO_2^+ in reversibler Weise ein 1 : 1-Komplex-Ion bildet, das bei 524 nm mit $\epsilon = 4,6 \cdot 10^3 \pm 0,3 \cdot 10^3$

absorbiert. Innerhalb des genannten Bereiches ist die Bildung pH-unabhängig. Für die Bilanz des Komplexbildungsgleichgewichts folgt daraus, daß Protonen weder gebunden noch freigesetzt werden, und die Reaktion ist daher mit (1) oder (2) zu formulieren:



Die Gleichgewichtslage von (1) bzw. (2) ist durch Zugabe anderer Komplexbildner nach links verschiebbar; die violette Partikel kann daher mit Sicherheit noch nicht das Produkt einer irreversiblen Redoxreaktion sein. Für die Gleichgewichtskonstante entsprechend (1) bzw. (2) ermittelten wir bei 22° den Wert 14 ± 2^6 . Zwischen den beiden Partikeln $\text{VO}(\text{T})^+$ (1) und $\text{VO}_2\text{H}(\text{TH})^+$ (2), für die eine Chelatstruktur I bzw. II angenommen werden muß⁷, kann nicht entschieden

* Eingegangen am 16. Juni 1969.

¹ XIX: Kinetik der Dissoziation des μ -Disauerstoff- μ -hydroxy-bis-(triäthylentetramin)-dikobalt(II)-Ions, S. FALLAB, *Chimia* 23 (1969) 177.

² Der Name stammt von Y. H. YOE (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 16 [1944] 111) und bezeichnet die Verwendbarkeit zur kolorimetrischen Bestimmung von Titan und Eisen.

³ B. SARMA, *J. Sci. & Ind. Res. India* 16 B (1957) 569. Die gleiche violette Farbe beobachteten H. A. BRAUN und L. M. INSKY (*Toxicol. Appl. Pharm.* 1 [1959] 38) im Urin von Kaninchen, die mit einer letalen Dosis von NH_4VO_3 gefüttert, durch Injektion mit Tiron jedoch am Leben erhalten wurden.

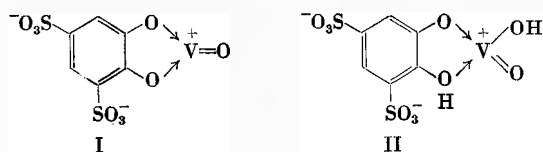
⁴ Die Abkürzung deutet die beiden zur Komplexbildung befähigten und redoxaktiven Phenolgruppen an. Die Sulfonsäuregruppen sind in den Formeln nicht berücksichtigt.

⁵ Nach O. W. HOWARTH und R. E. RICHARDS (*J. Chem. Soc.* 1965, 864) ist in Lösungen mit $\text{pH} \leq 1,2$ VO_2^+ die einzige Form des fünfwertigen Vanadiums. VO^{3+} kann aufgrund von NMR-Spektren ausgeschlossen werden.

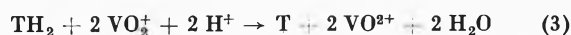
⁶ Alle Messungen wurden in schwefelsauren Lösungen von konstanter Ionenstärke 1 vorgenommen.

⁷ Chelate mit unvollständig deprotonierter Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure sind verschiedentlich nachgewiesen worden (vgl. *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, L. G. SILLEN und A. E. MARTELL, The Chemical Society, Special Publication No. 17, London 1964, S. 501). In der Folge wird der Einfachheit halber für die spektrophotometrisch nachgewiesene Partikel die Formel $\text{VO}(\text{T})^+$ (I) angenommen.

werden, da sie sich nur im Hydratisierungsgrad unterscheiden.

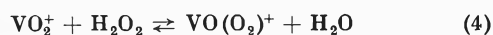


Die spektrale Verfolgung der gleichzeitig mit der Bildung des Zwischenprodukts I bzw. II einsetzenden Redoxreaktion läßt auf eine Umsetzung nach (3) zunächst zu einem *o*-Chinonderivat (T)



schließen. Wir beobachteten aber, daß bereits nach einer Halbwertszeit, gemessen an der Abnahme von TH_2 , der Verbrauch an VO_2^+ größer ist, als nach der Stöchiometrie von (3) erwartet werden kann. Es muß daher die relativ rasche Weiteroxydation des *o*-Chinons angenommen werden⁸. Mit den im folgenden beschriebenen kinetischen Versuchen bezweckten wir die Ermittlung des Reaktionsmechanismus von (3) und im speziellen der Rolle, die darin das intermediär gebildete Komplex-Ion (I) spielt.

Unsere nachfolgenden Aussagen über den detaillierten Verlauf von (3) stützen sich auf direkte spektrophotometrische Verfolgung des Zwischenproduktes I und auf Bestimmung der jeweils vorliegenden $[\text{VO}_2^+]$ mittels H_2O_2 . Ein bestimmtes Volumen der Reaktionslösung wurde in Abständen von wenigen Minuten zu einer 0,3prozentigen H_2O_2 -Lösung in 3-N H_2SO_4 gegeben. Unter diesen Bedingungen ist die Bildung des gelben Peroxokomplex-Ions $\text{VO}(\text{O}_2)^+$ (4)



praktisch momentan⁹, die Rückoxydation des nach Umsetzung mit TH_2 entstandenen VO^{2+} aber so langsam, daß durch Ermittlung der Extinktion bei 450 nm die aktuelle $[\text{VO}_2^+]$ mit befriedigender Genauigkeit bestimmt werden kann.

Die Reaktionsanfangsgeschwindigkeiten wurden zunächst graphisch aus den Konzentrations-Zeit-Kurven abgeschätzt. Z.B. findet man bei einer Konzentration von $2 \cdot 10^{-3}$ an Tiron und VO_2^+ mit Hilfe der Peroxidmethode für 22° $d[\text{VO}_2^+]/dt = -10^{-4}$ Mol Liter⁻¹ min⁻¹. Gleichzeitig ändert sich die Konzentration des spektrophotometrisch direkt bestimmbaren Komplex-Ions mit $d[\text{VO}(\text{T})^+]/dt = -5 \cdot 10^{-6}$ Mol Liter⁻¹ min⁻¹. Die Diskrepanz erklärt sich dadurch, daß unter den genannten Bedingungen Tiron, gemäß Gleichgewicht (1), nur etwa zu 2,8% in komplex gebundener Form $\text{VO}(\text{T})^+$ vorliegt. Beide Methoden, Bestimmung von $d[\text{VO}_2^+]/dt$ und $d[\text{VO}(\text{T})^+]/dt$, ergaben aber übereinstimmend die kinetische Beziehung (5).

$$-d[\text{VO}_2^+]/dt = k' [\text{TH}_2] [\text{VO}_2^+] + k'' [\text{TH}_2] [\text{VO}_2^+]^2 \quad (5)$$

⁸ Es gelang nicht, aus den 10^{-3} - bis 10^{-2} M-Lösungen irgendwelche Oxydationsprodukte mit Sicherheit zu identifizieren. Bei der Oxydation von unsubstituiertem *o*-Chinon wird als Endprodukt *cis-cis*-Muconsäure erhalten. Vgl. A. A. PATCHETT und B. WITKOP, *J. Org. Chem.* 22 (1957) 1477.

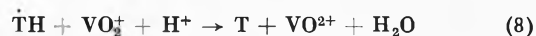
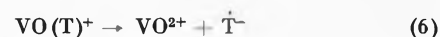
⁹ G. KAKABAOSE und H. I. WILSON, *J. Chem. Soc.* 1960, 2475.

Innerhalb des untersuchten pH-Bereiches von 0,25 bis 0,9 konnten wir keine signifikante Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom pH feststellen.

Bei Versuchen, die Konzentration des nicht oxydierten Tirons durch andere, redoxstabile Partikeln liefernde Komplexbildungsreaktionen zu bestimmen, fanden wir überraschenderweise, daß die Oxydation (3) durch Zusatz von Eisen(III)-Salzen wesentlich beschleunigt wird. Das in saurer Lösung entstehende Eisen(III)-Chelat $\text{Fe}(\text{TH})^{2+}$ absorbiert bei 524 nm nur mit $\epsilon = 2,8 \cdot 10^3$, so daß Bildung von $\text{VO}(\text{T})^+$ und dessen nachfolgende Redoxreaktion auch in Gegenwart von Fe^{3+} noch beobachtet werden kann. In Versuchen mit den oben angegebenen Konzentrationen an Tiron und VO_2^+ bewirkt der Zusatz von einem Äquivalent Fe^{3+} eine um etwa einen Faktor 4 erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit $d[\text{VO}(\text{T})^+]/dt$. Entsprechende Katalyseversuche mit Mn^{2+} , Co^{2+} und Ni^{2+} waren negativ.

Unter Zugrundelegung verschiedener mechanistischer Modelle und durch Variation der Geschwindigkeitskonstanten versuchten wir mit Hilfe eines Computerprogrammes, das die in den konsekutiven Reaktionsschritten entstehenden Konzentrationsinkremente integriert, die experimentell erhaltenen Konzentrations-Zeit-Kurven optimal anzunähern. Die auf solche Weise ermittelten «besten» Geschwindigkeitskonstanten lieferten befriedigende Übereinstimmung mit der kinetischen Relation (5).

Für den Mechanismus von (3) folgt zunächst aus der pH-unabhängigen Kinetik (5), daß der aktivierte Komplex des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes den gleichen Protonierungsgrad wie das spektrophotometrisch beobachtete Zwischenprodukt $\text{VO}(\text{T})^+$ aufweisen muß. Es darf daher Identität des in geringer Gleichgewichtskonzentration gebildeten Komplex-Ions $\text{VO}(\text{T})^+$ (I) mit der in (3) reagierenden redoxaktiven Partikel vermutet werden¹⁰. In Übereinstimmung mit dem linearen Term von (5) muß $\text{VO}(\text{T})^+$ alsdann unter Elektronentransfer vom komplex gebundenen Tiron auf Vanadium(V) zerfallen (6)¹¹. Der weitere Verlauf der Redox-



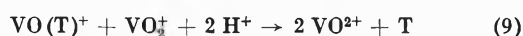
reaktion dürfte nach Protonierung des in (6) gebildeten Radikalanions¹² (7) mit einem zweiten 1-Elektronen-Schritt (8) zu formulieren sein. Aufgrund der direkten Beobachtung von $d[\text{VO}(\text{T})^+]/dt$ muß angenommen werden, daß (6) die Geschwindigkeit des Umsatzes $d[\text{VO}_2^+]/dt$ bestimmt. Dieses naheliegende mechanisti-

¹⁰ Nicht ganz auszuschließen ist allerdings die Möglichkeit, daß die Bildung von I bzw. II nur eine kompetitive Nebenreaktion darstellt, in der die Redoxpartner nicht aktiviert, sondern stabilisiert sind. Bei der feststehenden Zusammensetzung des wahren redoxaktiven Zwischenproduktes ist aber kaum eine andere Struktur als I oder II denkbar.

¹¹ Ein solcher Mechanismus ist in zahlreichen Arbeiten über die Oxydation organischer Verbindungen mit Vanadium(V) postuliert worden. Vgl. z.B. J. S. LITTLE und W. A. WATERS, *J. Chem. Soc.* 1959, 1299; J. R. JONES und W. A. WATERS, *J. Chem. Soc.* 1963, 352.

¹² Vgl. G. F. ATKINSON und W. A. E. MCBRYDE, *Can. J. Chem.* 35 (1957) 477.

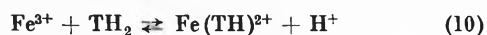
sche Modell zur Beschreibung der nach reversibler Bildung des Chelat-Zwischenproduktes $\text{VO}(\text{T})^+$ einsetzen der Reaktion, die parallel der optisch erkennbaren Abnahme an $[\text{VO}(\text{T})^+]$ erfolgt, vermag aber den experimentell ermittelten Reaktionsverlauf nicht quantitativ zu erklären. Die mathematische Analyse ergibt, daß, wie auch immer Konzentrationen und Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionsschritte (6) und (8) gewählt werden, in keinem Fall die in der experimentell bestimmten kinetischen Relation (5) zum Ausdruck kommende quadratische Abhängigkeit¹³ von $[\text{VO}_2^+]$ erzeugt werden kann. (5) ist nur mit einem zusätzlichen, bei Überschuß an VO_2^+ maßgeblich werdenden Reaktionsweg erklärbar, bei dem anstelle des monomolekularen Redoxschrittes (6) der bimolekulare Vorgang (9)



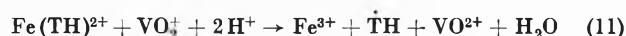
tritt. Optimale Übereinstimmung mit den experimentellen kinetischen Daten erhält man auf dieser Basis mit den Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 für den monomolekularen Zerfall des redoxaktiven Zwischenproduktes $\text{VO}(\text{T})^+$ (6) bzw. für die bimolekulare Umsetzung von $\text{VO}(\text{T})^+$ mit einem zweiten VO^+ (9): $k_1 = 0,5 \text{ min}^{-1}$; $k_2 = 10^2 \text{ Liter Mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (22°).

¹³ Eine quadratische Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der $[\text{VO}_2^+]$ wird auch bei der Oxydation von Ameisensäure, Oxalsäure und Malonsäure gefunden: T. J. KEMP und W. A. WALTERS, *J. Chem. Soc.* 1964, 1301, 1610.

Die Tatsache, daß Reaktion (3) durch Fe^{3+} katalysiert werden kann, ist überraschend, da Fe^{3+} mit Tiron ein Chelat bildet, das im Vergleich zu $\text{VO}(\text{T})^+$ relativ redoxstabil ist. Sie findet jedoch in der Annahme eines dem Reaktionsweg (9) analogen Mechanismus eine plausible Deutung. Das nach (10) gebildete Chelat $\text{Fe}(\text{TH})^{2+}$ vermag offenbar mit VO_2^+ ähnlich zu reagieren wie $\text{VO}(\text{T})^+$.



Unter Berücksichtigung der bekannten Stabilitätskonstanten von $\text{Fe}(\text{TH})^{2+}$ ¹⁴ finden wir befriedigende Übereinstimmung von berechneten Werten mit experimentellen kinetischen Daten der Eisen(III)-Katalyse. Unser Optimierungsverfahren lieferte für (11)



die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante $k_3 = 2 \cdot 10^2 \text{ Liter Mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$, welche erwartungsgemäß in der gleichen Größenordnung wie k_2 liegt. Die Gleichungen (9) und (11) belegen die bemerkenswerte Tatsache, daß Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure durch Chelatbildung für den Angriff einer oxydativen Partikel aktiviert werden kann.

D. BRAUN-STEINLE und S. FALLAB

Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel

¹⁴ G. SCHWARZENBACH und A. WILLI, *Helv. Chim. Acta* 34 (1951) 528.

Etude par RMN des éthylènediaminetétraacétates de scandium, yttrium, lanthane et lutécium*

Summary

We report preliminary results from a ^1H NMR study of EDTA complexes of rare earths. Chemical shifts measurements permit evaluation of the stability constants of hydroxocomplexes. Line broadening technique allows determination of the rate of ligand exchange; the rate depends on the nature of the rare earth in the order $\text{Sc} < \text{Lu} < \text{Y} \ll \text{La}$.

La technique de résonance magnétique nucléaire s'est révélée efficace pour l'étude de la structure, de la stabilité et de la labilité des chélates en général¹ et des aminopolycarboxylates en particulier². De plus, elle permet l'étude des réactions d'échange de ligand^{3,4}.

Dans le cadre d'une étude par RMN des aminopolycarboxylates des terres rares, nous obtenons les résultats préliminaires suivants concernant les complexes de scandium, yttrium, lanthane et lutécium avec l'acide éthylènediaminetétraacétique (H_4L).

Partie expérimentale

Les mesures de RMN ont été effectuées sur un spectromètre Varian A-60A équipé du système de température variable V-6057. Les déplacements chimiques δ ont été mesurés à $40 \pm 1^\circ\text{C}$ par rapport au tertibutanol comme référence interne, mais les valeurs de δ reportées sont relatives au TMS* (3-triméthylsilyl 1-propanesulfonate de sodium) ($\delta_{\text{t-but OH}} = -1,23 \text{ ppm}$). Les largeurs de pics ont été mesurées à $20 \pm 1^\circ\text{C}$ et sont la moyenne de cinq passages.

Les pH ont été mesurés à $20 \pm 1^\circ\text{C}$ à l'aide d'un pH-mètre Metrohm E300. Les complexes $\text{KM}(\text{EDTA}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Lu}$) ont été préparés à partir d'oxydes M_2O_3 de pureté $> 99,9\%$, de $\text{H}_4(\text{EDTA})$ et de KOH, et recristallisés deux fois.

* Reçu le 19 juin 1969.

¹ K. NAKAMOTO et P. J. McCARTY, *Spectroscopy and Structure of Metal Chelate Compounds*, Wiley, New York 1968.

² L. V. HAYNES et D. T. SAWYER, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 2146; Y. O. AOCHI et D. T. SAWYER, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 2085 et références citées.

³ R. J. KULA et D. L. RABENSTEIN, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 552.

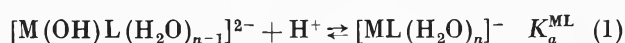
⁴ J. D. CARR, K. TORRANCE, C. J. CRUZ et C. N. REILLY, *Anal. Chem.* 39 (1967) 1358.

Tableau 1. Déplacements chimiques des complexes KM (EDTA) 0,1-M

M	log K_{ML}^6	r_i (Å)	δ_{ac} (ppm)	δ_{et} (ppm)	$\delta_{et} - \delta_{ac}$ (ppm)	J_{AB} (cps)
Sc	23,1	0,68	-3,45 (q)	-2,87 (s)	0,58	16,8
Lu	19,83	0,85	-3,42 (q)	-2,85 (s)	0,57	16,7
Y	18,09	0,88	-3,41 (q)	-2,83 (s)	0,58 lit. ² ; 0,59	16,8
La	15,50	1,06	-3,39 (s)	-2,71 (s)	0,68 lit. ⁷ ; 0,68	-

Nous avons mesuré les déplacements chimiques δ_{ac} des protons des groupes acétates (centre du quartet AB) et δ_{et} des protons éthyléniques. Il existe une corrélation qualitative entre les constantes de stabilité K_{ML} des éthylènediaminetétraacétates étudiés et ces déplacements chimiques (tableau 1). De plus, selon REILLEY⁵, l'observation d'un singulet (s) pour les protons éthyléniques et d'un quartet AB (q) (constante de couplage J_{AB}) pour les protons des groupes acétates, indique des liaisons métal-oxygène labiles et des liaisons métal-azote peu labiles; ceci est le cas pour ScL^- , LuL^- , YL^- . Le complexe LaL^- présente des singlets pour les deux types de protons indiquant une plus grande labilité des liaisons métal-azote.

Les éthylènediaminetétraacétates des terres rares forment des hydroxocomplexes et des complexes acides selon les équations suivantes :



Nous avons mesuré les déplacements chimiques de KML 0,1-M (M = Sc, Y, La, Lu) en fonction du pH. La diminution de l'effet d'écran diamagnétique par protona-

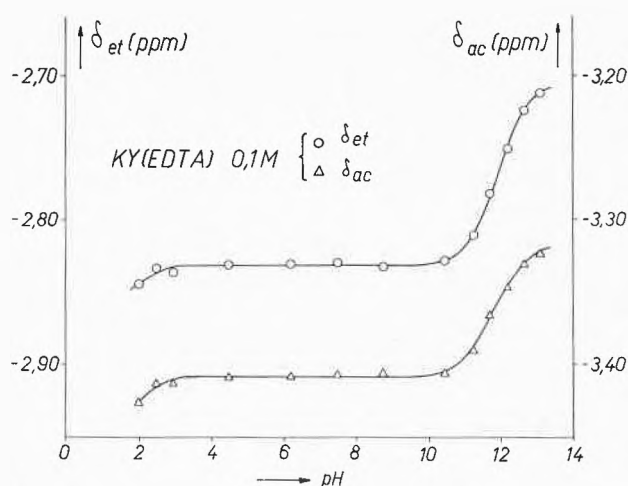


Fig. 1

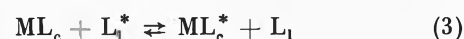
⁵ R. J. DAY et C. N. REILLEY, *Anal. Chem.* 36 (1964) 1073.⁶ G. SCHWARZENBACH, R. GUT et G. ANDEREGG, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 937.⁷ T. H. SIDDALL et W. E. STEWART, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* 5 (1969) 421.

tion de l'hydroxocomplexe nous permet d'évaluer K_a^{ML} (figure 1). En raison de la précipitation de MHL en milieu acide, nous ne pouvons donner qu'une limite supérieure pour K_a^{MHL} (tableau 2).

Tableau 2. Hydroxocomplexes et complexes acides

	Sc	Lu	Y	La
log K_a^{ML}	10,6 ± 0,2 lit. ⁸ : 10,9	11,7 ± 0,2	11,9 ± 0,2	> 11,0
log K_a^{MHL}	< 1,5 lit. ⁸ : 2	< 2,0	< 2,0	< 4,0 lit. ⁹ : 3,28

En présence d'un excès de ligand, les spectres de RMN des éthylènediaminetétraacétates de Sc, Y, La, Lu présentent des pics séparés pour le ligand libre L_1 et pour le ligand coordonné L_c . En augmentant le pH, les pics s'élargissent plus ou moins selon la nature de M, ce qui nous permet d'étudier la réaction d'échange globale du type :



Dans l'approximation de l'échange lent, la durée de vie τ_{ML} du complexe est liée à la largeur à mi-hauteur W_{ML} du pic du ligand fixé, par la relation :

$$-\frac{d[ML]}{[ML] dt} = \frac{1}{\tau_{ML}} = \pi (W_{ML} - W_{ML}^0) \quad (4)$$

avec W_{ML}^0 = largeur en absence d'échange.

Nous communiquons les résultats obtenus pour $[ML] = [L_1] = 0,143\text{-M}$ ($\mu \sim 1$). Dans le domaine de pH étudié, nous pouvons négliger la participation des espèces MHL et $M(OH)L^{2-}$ au mécanisme d'échange. Les réactions suivantes ont été envisagées :

⁸ G. ANDEREGG et E. BOTTARI, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 2341.⁹ L. G. SILLÉN et A. E. MARTELL, *Stability Constants of Metal Ion Complexes*, The Chemical Society Special Publication no 17, London 1964.

Par combinaison de (4), (5) et (6) nous obtenons l'expression suivante :

$$\frac{1}{\tau_{ML}} = - \frac{d[ML^-]}{[ML^-] dt} = k_1[L^{4-}] + k_2[HL^{3-}]. \quad (7)$$

En tenant compte de la concentration totale du ligand libre et en utilisant les constantes de protonation de l'éthylènediaminetétraacétate¹⁰ l'équation (7) prend la forme :

$$\frac{1}{\tau_{ML}} = f(k_1, k_2, pH). \quad (8)$$

Cette relation nous a permis par ajustement non linéaire de $1/\tau_{ML}$ en fonction du pH d'obtenir k_1 et k_2 pour l'yttrium et le lutécium (tableau 3). La figure 2 représente les courbes calculées pour la réaction globale (eq. 3) et les contributions de k_1 et k_2 à cette dernière (eq. 5 et 6).

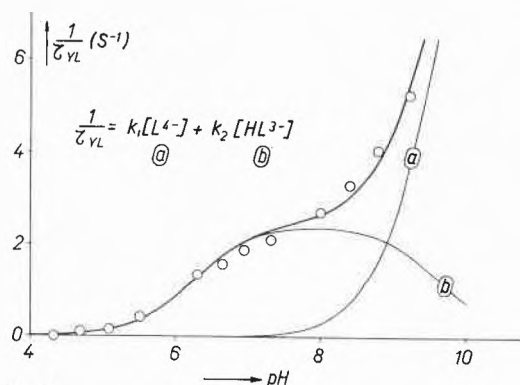


Fig. 2

¹⁰ G. ANDEREGG, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 2338 ($\mu = 1$, $t = 20^\circ\text{C}$; $\log K_1 = 9,95$; $\log K_2 = 6,26$; $\log K_3 = 2,7$; $\log K_4 = 2,2$).

Dans le cas du lanthane, la contribution de k_2 est très faible devant celle de k_1 et nous ne pouvons donner qu'une limite supérieure à k_2 ; nous obtenons une relation linéaire entre $1/\tau_{ML}$ et $[L^{4-}]$ aux erreurs d'expérience près.

Pour le scandium, nous n'obtenons pas d'élargissements mesurables même à pH 9; mais des mesures de l'échange intramoléculaire par l'intermédiaire du rapport vallée-pic de la portion centrale du quartet AB nous permettent de donner une limite supérieure pour k_1 et k_2 .

Tableau 3. Constantes de vitesse des réactions d'échange

M	Sc	Lu	Y	La
$k_1 (M^{-1}s^{-1})$	< 10	52 ± 4	187 ± 10	$(5,4 \pm 0,5) \cdot 10^4$
$k_2 (M^{-1}s^{-1})$	< 2	< 5	17 ± 2	< 25

La vitesse de la réaction d'échange dépend donc de la nature de la terre rare et croît dans l'ordre $Sc < Lu < Y \ll La$.

Nous remercions J. C. BÜNZLI de la mise au point des programmes de régression non linéaire et l'Institut de chimie organique de l'Université de Lausanne (Directeur: Professeur H. DAHN) qui a mis à notre disposition son spectromètre de RMN. Ce travail bénéficie de l'aide du Fonds national suisse de la recherche scientifique auquel nous exprimons notre gratitude.

A. MERBACH et F. GNÄGI

Institut de chimie minérale et analytique de l'Université de Lausanne (Suisse)

Versamlungsberichte

Comité International des Dérivés Tensio-Actifs

Der Vorstand des Comité International des Dérivés Tensio-Actifs (C. I. D.) hat seine jährliche Sitzung am 6. Mai 1969 unter dem Vorsitz von Herrn TARRING (England) in Paris durchgeführt. Vertreter aus 12 der 17 dem C. I. D. angeschlossenen Länder waren an dieser Sitzung anwesend.

Nach Kenntnisnahme der Arbeitsrapporte der drei technischen Kommissionen (Analyse, Anwendung und Terminologie) erfolgte die Neuwahl des Vorstandes für die nächsten vier Jahre.

Ehrenpräsident: TARRING (England)

Präsident: Dr. G. DÜRIG (Schweiz)

Vizepräsident: Dr. KOOLJMAN (Holland)

Vorsitzender der Analysenkommission: Dr. VAN DER VET (Holland)

Vorsitzender der Anwendungstechnischen Kommission: M. ROUSSOS (Frankreich)

Vorsitzender der Terminologiekommision: Dr. LASCARAY (Spanien)

Der Vorstand des C. I. D. legte in seiner Sitzung ebenfalls den Ort für den VI. Internationalen Kongress für oberflächenaktive

Substanzen fest. Dieser soll im Jahr 1972 in der Schweiz stattfinden.

Chemische Gesellschaft Zürich

7. Mai 1969

PD Dr. P. HEIMBACH (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr), *Kombination katalytischer und klassischer Reaktionen* (nach Arbeiten von W. BRENNER, P. HEIMBACH, H. HEY, K.-J. PLONER und R. SCHIMPF)

Am Beispiel der nickelorganischen Chemie wurden die präparativen Möglichkeiten durch Kombination katalytischer und klassischer Reaktionen aufgezeigt. Ausgehend von der Zehnringsynthese aus einem Molekül Alkin und zwei Molekülen Butadien an Nickel⁽⁰⁾-Triphenylphosphin-Katalysatoren, lassen sich eine Reihe organischer Verbindungen synthetisieren. Die sterisch einheitliche Bildung der 4,5-disubstituierten *cis,cis,trans*-Cyclodeca-1,4,7-triene läßt sich vor allem unter zwei Gesichtspunkten nutzen:

bringen der Substanz und Einschalten des Programmes bis zum Drucken der Meßergebnisse selbstständig ab. Systematische Weiterentwicklungen streben eine noch weitergehende Automatisierung an. Mit Hilfe von Zahlenmaterial und Histogrammen wurde die Genauigkeit der Analysenresultate von Standardsubstanzen gezeigt und die Überlegenheit der Leistungsfähigkeit gegenüber den konventionellen Methoden belegt.

Abschließend berichtete auf eigenen Wunsch außer Programm ein Vertreter der Firma Technikon kurz über Erfolge dieses CHN-Analyzers in Frankreich. Das Gerät ist in der Schweiz bisher noch nicht in Betrieb, weshalb kein Referent über praktische Erfahrungen berichten konnte.

Der Nachmittag war einer eingehenden Besichtigung der mit modernsten Apparaturen, Geräten und Methoden ausgestatteten Laboratorien der Firma CIBA Photochemie AG gewidmet.
H. Wagner

Technisch-Chemisches Kolloquium der ETH Zürich

10. Juni 1969

Dr. J. BRANDRUP* (Farbwerke Hoechst, Frankfurt am Main, vormals Meister Lucius & Brüning), *Über die thermische Verfärbung von Polyacrylnitril*

Polyacrylnitril (PAN) ist ein Polymeres, das sehr resistent gegen die Einwirkung von UV-Licht ist und nur geringfügigen thermischen Abbau des Molekulargewichtes aufweist. Diese ausgezeichneten Eigenschaften sind jedoch nicht überall anwendbar, da das Polymere sich bei thermischer Belastung zunehmend über Gelb und Braun nach Schwarz verfärbt.

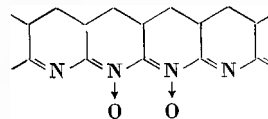
Ziel dieser Arbeit war es, die bei der thermischen Verfärbung vorgehende Strukturveränderung von Polyacrylnitril und die Reaktionen, die zu dieser Struktur führen, zu analysieren. In ungezählten Veröffentlichungen wurden u. a. bereits aromatische, aneinandergereihte Naphthyridinringe, Sequenzen von konjugierten $-(C=N-)_x$, Azomethingruppen und Sequenzen von konjugierten $-(C=C-)_x$ vorgeschlagen.

Da alle diese Strukturen nur auf Grund ihrer IR-Spektren formuliert wurden, war es das Ziel dieser Arbeiten, die Struktur des Chromophors anhand von synthetisierten Modellverbindungen und deren chemischen Reaktionen eindeutig festzulegen. Es konnte gezeigt werden, daß Modellverbindungen mit konjugierten $-(C=C-)_x$ -Sequenzen (β -Carotin, enthalogeniertes Polyvinylchlorid) durch Hydrierung in Gegenwart von Pd auf Tierkohle und Modellverbindungen mit $-(C=N-)_x$ -Sequenzen (Polybernsteinsäurenitril, Polyisobuttersäurenitril) durch Einwirkung von basischem Wasserstoffperoxid entfärbt werden. Bei 150°C verfärbtes Polyacrylnitril verhielt sich stets wie die $-(C=N-)_x$ -Modellverbindungen.

Überraschenderweise nahmen die $-(C=N-)_x$ -Modellverbindungen sehr schnell Sauerstoff auf, was quantitativ verfolgt wurde. Auf Grund von NMR-Beobachtungen treten dabei keine Veränderungen der Wasserstoffbindungsverhältnisse am Kohlenstoffgerüst auf. Der Sauerstoff kann also nur am Stickstoff aufgenommen worden sein, was zur Bildung von konjugierten Nitronen führt $-(N=C-)_x$. In Übereinstimmung damit wird

bei der Analyse von PAN mit zunehmender thermischer Verfärbung stets eine Zunahme des Sauerstoffgehaltes beobachtet. Der Chromophor von bei 150°C thermisch verfärbtem PAN erweist sich auf Grund dieser Untersuchungen als ein Kopolymeres aus $-(C=N-)_x$ und $-(C=N-)_x$ ¹.

O



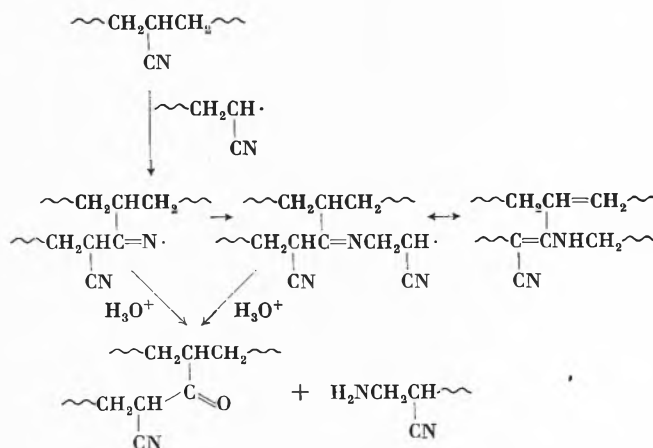
Aus der Literatur ist bereits bekannt, daß Lewis-Basen (RH), speziell Amine, die thermische Verfärbung von PAN katalysieren. Diese lagern sich an Nitrilgruppen an unter Bildung von



, das dann eine weitere Kondensation von Nitrilgruppen unter Ausbildung obengenannter konjugierter $-(C=N-)_x$ -Sequenzen bewirkt. Jedoch auch ohne Zusatz von nukleophil wirkenden Agentien tritt in Sauerstoff und sogar in Stickstoff eine Verfärbung des Polymeren auf, was von GRASSIE zum Anlaß genommen wurde, zu postulieren, daß die tertiären Wasserstoffatome von PAN bereits genügend Lewis-Basen-Charakter besitzen, um die Verfärbung von PAN zu initiieren.

Synthese geeigneter Modellverbindungen und Vergleich ihrer Eigenschaften mit denen von PAN ermöglichte auch hier eine Aussage über die ablaufenden Reaktionen.

PAN, das mittels Initiierung durch freie Radikale hergestellt wird, enthält eine Fremdgruppe, die sich durch eine starke UV-Absorption bei 275 m μ im UV nachweisen läßt. Bei Zugabe von Basen verstärkt sich diese Absorption noch bis zu einem Endwert. Gleichzeitig wird in einer potentiometrischen Titration eine schwache Säuregruppe beobachtet². Unter vielen getesteten Modellverbindungen zeigen lediglich α -Ketonitrile ein derartiges Verhalten. Diese α -Ketonitril-Gruppen gelangen während der Polymerisation in die Polymerkette. Es konnte gezeigt werden, daß bei einer Radikalpolymerisation die wachsende Kette auch Nitrilgruppen von bereits entstandenem Polymeren unter Bildung einer Azomethingruppe in die Polymerisation einbeziehen kann. Diese werden in saurer wäßriger Umgebung sofort zum α -Ketonitril hydrolysiert.



Die Häufigkeit dieser Kopolymerisation mit der Nitrilgruppe stimmt quantitativ mit der Häufigkeit der kinetisch ermittelten Kettenübertragung zum Polymeren überein (C_p etwa $5 \cdot 10^{-4}$). Die Titration des Ketonitrils ermöglicht in diesem Fall also die analytische Bestimmung von Verzweigungen im PAN-Molekül (etwa 1 Verzweigung/Molekül)³.

Mit steigendem Ketonitrilgehalt nimmt die thermische Verfärbung zu. Allerdings wird auch bei Polymeren, die anfangs keinerlei Ketonitrilgruppen enthalten, eine thermische Verfärbung beobachtet. Dies ist auf die Reaktion von Sauerstoff

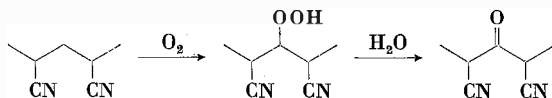
* Diese Arbeit wurde zusammen mit Dr. H. N. FRIEDLANDER, L. H. PEEBLES jr. und J. R. KIRBY im Chemstrand Research Center, Durham (N. C., USA), durchgeführt.

¹ L. H. PEEBLES jr. und J. BRANDRUP, *Makromol. Chem.* 98 (1966) 189.

² J. R. KIRBY, J. BRANDRUP und H. L. PEEBLES jr., *Macromolecules* 1 (1968) 53.

³ J. BRANDRUP, L. H. PEEBLES jr. und J. R. KIRBY, *Macromolecules* 1 (1968) 59.

mit der Methylengruppierung im PAN zurückzuführen, wie die vergleichende Bestimmung der Zeitabhängigkeit der Verfärbung und der Sauerstoffaufnahme von 2,3-Dicyanobutan, 2,4-Dicyanopentan und 2,5-Dicyanohexan ergab. Das intermediär gebildete Peroxid zerfällt unter Wasserabspaltung zu einem α -Ketodinitril, was ebenso wie das oben besprochene α -Ketonitril die Verfärbung beschleunigt.



Die hydroperoxidischen und Ketodinitril-Zwischengruppen wurden in ihrer Zeitabhängigkeit quantitativ verfolgt⁴.

⁴ J. BRANDRUP und L. H. PEEBLES jr., *Macromolecules* 1 (1968) 64.

Geringfügig wird auch das tertiäre Wasserstoffatom am PAN vom Sauerstoff unter Bildung von verschiedenen, auch substituierten Amiden angegriffen, wie Untersuchungen an Isobuttersäurenitril als Modellverbindung ergaben. Tertiäre und sekundäre Wasserstoffatome reagieren beim PAN mit Sauerstoff etwa im Verhältnis 1 : 3⁵. Ketodinitrile, Ketodinitrile und die entstandenen verschiedenen Amide vermögen alle als Lewis-Basen die thermische Verfärbung von PAN zu initiieren.

Abschließend konnte gezeigt werden, daß auch die Fluoreszenz von PAN, die vor allem bei Lichtstreuungsmessungen störend bemerkt wird, keine immanente Eigenschaft des Polymeren ist, sondern ebenfalls auf die Anwesenheit von α -Ketonitril-Gruppen zurückzuführen ist⁶.

⁵ J. BRANDRUP, *Macromolecules* 1 (1968) 72.

⁶ H. N. FRIEDLANDER, L. H. PEEBLES, J. R. KIRBY und J. BRANDRUP, *Macromolecules* 1 (1968) 79.

Autoreferat

Chronik



Prof. Dr. Gottfried Trümpler zum 80. Geburtstag

Am 27. Juli 1969 feiert Prof. Dr. Gottfried Trümpler seinen 80. Geburtstag. Als ehemaliger Schüler, langjähriger Mitarbeiter und Freund sei mir gestattet, im Namen seiner Kollegen und ehemaligen Schüler dem Jubilar unsere herzlichsten Glückwünsche zu entbieten.

Die Anfänge der beruflichen Laufbahn von Professor Trümpler reichen noch in die Zeit vor dem Ersten Weltkrieg zurück. Nach einem Studium von sieben Semestern an der Abteilung IV der ETH erhielt er 1913 das Diplom als Elektrochemiker, eine Spezialisierungsmöglichkeit, die damals soeben geschaffen worden war und von der er als erster Gebrauch machte. Seine Doktorarbeit machte er im physikalisch-chemischen Institut der ETH bei Professor E. BAUR und promovierte mit einer Dissertation über die *Theorie der Urano-Uranylsulfatphotoketten*. Nach einer dreijährigen Tätigkeit bei Siemens in Deutschland kehrte Professor Trümpler an das physikalisch-chemische Institut der ETH zurück. Neben Untersuchungen über Adsorptionsisothermen und die Elektrochemie von Halbleiter-

elektroden war er maßgeblich beteiligt an den Pionierarbeiten des physikalisch-chemischen Laboratoriums über Brennstoffelemente, die 1939 in der Vorführung einer sich in Funktion befindenden Brennstoffzelle an der Schweizerischen Landesausstellung gipfelten. Die Zeit war aber damals für technische Anwendungen offenbar noch nicht reif, und die heutige große Aktivität auf diesem Gebiet, die z. B. bereits zur Verwendung von Brennstoffelementen in der Raumschiffahrt führte, setzte erst in den allerletzten Jahren ein.

1922 habilitierte sich Professor Trümpler an der ETH, wo er dann während vielen Jahren neben seiner hauptberuflichen Tätigkeit eine Vorlesung über chemische Thermodynamik hielt, die auf die besonderen Bedürfnisse der industriellen Anwendungen zugeschnitten war. Von 1928 bis 1943 war er Leiter einer Forschungs- und Entwicklungsabteilung der Lonza AG in Visp. Er hatte dabei, zu einer Zeit, wo es noch kein «chemical engineering» im heutigen Sinne gab, die zahlreichen in einem größeren Betrieb sich stellenden verfahrenstechnischen Probleme zu lösen, wobei ihm seine vielseitige physikalisch-chemische Ausbildung und seine Gabe, technische Probleme rasch zu erfassen, ausgezeichnete Dienste leisteten. Seine Arbeiten führten zur Erteilung einer Reihe von Patenten auf verschiedenen Gebieten.

1943 wurde er als Ordinarius für physikalische Chemie an die ETH gewählt, wo er bis zu seiner Emeritierung 1959 wirkte. In diese Zeit fallen zahlreiche wissenschaftliche Arbeiten des Jubilars. Seine Untersuchungen haben zur Vertiefung unserer Kenntnisse der elektrochemischen Passivierung der Metalle, die für das Gebiet der Korrosion von entscheidender Bedeutung ist, wesentlich beigetragen. Eine Reihe weiterer Veröffentlichungen betrifft die Polarographie, die elektrolytische Abscheidung von Metallen, den Stofftransport bei der Elektrolyse sowie die Untersuchung physikalischer und chemischer Gleichgewichte.

Während seiner Amtsdauer war er wiederholt Vorstand der Abteilung für Chemie und derjenigen für Naturwissenschaften und erfüllte stets die ihm zufallenden Aufgaben mit großer Hingabe. Seine Lehr- und Forschungstätigkeit an der Hochschule zeichnete sich, seinem bescheidenen und allem Aufsehen abholden Wesen gemäß, nicht durch spektakuläre Züge aus, sondern durch uneigennütigen Einsatz seiner vollen Arbeitskraft in allen Belangen. Wesentliche Aspekte seiner Persönlichkeit sind sein ausgeprägter Sinn für ethische Werte und seine vielseitigen, weit über das fachliche Wissen hinausreichenden Interessen, bemerkenswert auch sein polyglottisches Talent (neben Deutsch, Französisch und Englisch liest er fließend

Russisch und einige andere slawische Sprachen). Seine liebenswürdige Art und seine stete Hilfsbereitschaft erwarben ihm die Zuneigung und Dankbarkeit seiner Doktoranden.

Es freut uns, daß auch nach seiner Emeritierung die Brücken zur ETH nicht abgebrochen sind. In bemerkenswerter Frische nimmt Professor Trümpler noch regen Anteil am Leben der Hochschule und ist auch regelmäßiger Gast speziell der Seminarien und Kolloquien der elektrochemischen Gruppe. Wir hoffen, daß ihm noch manches Jahr gleicher ungebrochener Aktivität vergönnt sein möge. N. Ibl

Ehrungen

Gleich zwei außergewöhnliche Ehrungen konnte Prof. Dr. V. PRELOG, Ordinarius für organische Chemie an der ETH Zürich, entgegennehmen. Die Universität Cambridge (England) verlieh ihm den Titel eines Ehrendoktors und die Amerikanische Chemische Gesellschaft den Roger-Adams-Preis, die höchste Auszeichnung, die die Gesellschaft für hervorragende Verdienste in der chemischen Forschung zu vergeben hat. Der Preis, der alle zwei Jahre vergeben wird, wurde 1961 zu Ehren von Professor ROGER ADAMS, University of Illinois, einem hervorragenden Lehrer und Erzieher ganzer Generationen von Industrie- und Forschungschemikern, gestiftet. Professor PRELOG ist der zweite Europäer, dem diese Auszeichnung zuteil wird.

Die ETH Lausanne hat Prof. Dr. E. AMSTUTZ, Direktionspräsident der Eidgenössischen Materialprüfungsanstalt (EMPA), für seine Rolle in der Domäne der Materialkunde die Würde eines Ehrendoktors verliehen.

Mit dem Titel eines Ehrendoktors der ETH Lausanne wurde ferner Ingenieur E. BOREL, Direktor der «Electroverre» in Romont, für seine Tätigkeit auf dem Gebiete des Glases ausgezeichnet.

ETH Zürich. Der Bundesrat hat beschlossen, die an der ETH Zürich bestehende außerordentliche Professur für anorganische Chemie in ein Ordinariat umzuwandeln und den Lehrstuhlhaber, Dr. phil. WALTER SCHNEIDER, zum ordentlichen Professor für anorganische Chemie zu befördern.

Hochschule St. Gallen. Dr. ing. chem. PAUL FINK wurde zum außerordentlichen Professor für Technologie ernannt.

Nationaler Forschungsrat. Der Bundesrat hat Prof. Dr. E. SCHUHMACHER, Forschungsdirektor der Ciba Photochemie AG, Freiburg, als weiteren Vertreter des Bundes im Nationalen Forschungsrat des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung gewählt. Der Rat kann höchstens 35 Mitglieder zählen; der Bund stellt sechs Vertreter. Bisher wirkten je ein Mitglied des Nationalrates und des Ständerates, des Schweizerischen Schulrates, ein Mediziner und der Direktor der Abteilung für Wissenschaft und Forschung als Bundesvertreter im Forschungsrat mit. Durch die Wahl von Professor SCHUHMACHER wird das Gremium durch einen Wissenschaftler aus dem Gebiet der anorganischen Chemie ergänzt.

F. Hoffmann-La Roche & Cie. AG. Die ordentliche Generalversammlung wählte folgende Persönlichkeiten zu neuen Mitgliedern des Verwaltungsrates: Dr. ALFRED HARTMANN, Generaldirektor der Schweizerischen Bankgesellschaft, und Dr. DIETER FÜGLISTALLER, seit 1960 bei Roche, zuletzt als Direktor der Gesellschaft in Caracas.

† Dr. Carl Koechlin. Kurz vor seinem 80. Geburtstag starb in Basel Dr. h. c. CARL KOEHLIN, Ehrenpräsident des Verwaltungsrates der Firma J. R. Geigy AG. Der Verstorbene trat 1908 in die Firma J. R. Geigy ein, in der er 1914 zum stellvertretenden Direktor, 1918 zum Direktor und 1919 zum Mitglied des Verwaltungsrates aufstieg. 1939 übernahm er als Delegierter des Verwaltungsrates die Verantwortung für die Leitung der Gesellschaft, zu deren Präsident er 1949 ernannt wurde. Bei seinem Rücktritt auf Ende 1967 wurde ihm das Ehrenpräsidium verliehen. Unter der Führung von Dr. KOEHLIN erlebte die J. R. Geigy AG ihre große Entwicklung vom baslerischen Familienunternehmen zum internationalen Weltkonzern. Von 1938 bis 1946 stand Dr. KOEHLIN an der Spitze der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie, und während des Krieges leitete er die Sektion für Chemie und Pharmazeutika des Kriegs-, Industrie- und Arbeitsamtes. CARL KOEHLIN war Dr. h. c. der Juristischen Fakultät der Universität Basel (1936), und ebenso wurde ihm anlässlich des 200-jährigen Bestehens seiner Firma im Jahre 1958 der Ehrendoktor der Naturwissenschaften von der Universität Basel und der Ehrendoktor der Nationalökonomie von der Universität Lausanne verliehen.

Informationen

Comptoir Suisse. Das diesjährige Comptoir Suisse findet vom 13. bis 28. September in Lausanne statt.

Advanced Study Institute on Pyridine Nucleotide-Dependent Dehydrogenases. Das NATO Science Committee veranstaltet vom 15. bis 19. September 1969 in Konstanz ein «Advanced Study Institute on Pyridine Nucleotide-Dependent Dehydrogenases». Für nähere Auskunft wende man sich an den Leiter, Prof. Dr. H. SUND, Fachbereich Biologie, Universität Konstanz, Postfach 733, D-775 Konstanz.

Schwebstofftechnische Arbeitstagung. Im Batelle-Institut in Frankfurt am Main findet vom 22. bis 24. Oktober 1969 die jährliche Schwebstofftechnische Arbeitstagung statt, auf der Probleme aus dem Gesamtgebiet der Schwebstoffphysik und -meßtechnik, einschließlich des radioaktiven Aerosols, erörtert werden sollen. Für nähere Auskunft und Anmeldung wende man sich an Prof. Dr. H. STRAUBEL, Batelle-Institut, Wiesbadener Straße, D-6 Frankfurt am Main.

International School on Mass Spectrometry. Unter der Schirmherrschaft der Yugoslav Atomic Energy Commission und des Federal Council for Coordination of Research findet vom 19. bis 29. August 1969 die «International School on Mass Spectrometry» in Ljubljana (Jugoslawien) statt. Weitere Auskunft erteilt Dr. J. MARSEL, Institut «J. Stefan» P.O. Box 199/IV, Ljubljana (Jugoslawien).

Swisspack 70. Die Durchführung einer international beschickten Fachmesse auf dem Gebiete der Verpackung ist in der Schweiz in den letzten Jahren von verschiedenen Seiten angeregt und auch schon geprüft worden. Nunmehr wird in der Zeit vom 3. bis 7. März 1970 in den Hallen der Schweizer Mustermesse Basel unter dem Titel «Swisspack 70» eine internationale Verpackungsmesse stattfinden. Im Rahmen der Gesamtveranstaltung werden auch Fachtagungen, Versammlungen und die schweizerische Verpackungsprämierung durchgeführt werden.

Third International Conference on High Pressure. Vom 11. bis 15. Mai 1970 findet in Aviemore (Invernesshire, Scotland) die dritte internationale Hochdruckkonferenz statt. Sie soll im Stil der Gordon-Konferenzen organisiert werden und folgende Gebiete behandeln: «Innovations in the design of pressure vessels, and in experimental techniques», «Effects of high pressure on the mechanical properties and structure of solids», «The application of hydrostatic pressure to metal forming processes». Die Teilnehmerzahl ist beschränkt. Für weitere Informationen wende man sich an JEREMY SCHOEFFER, The Institution of Mechanical Engineers, 1 Birdcage Walk, Westminster, London S.W.1.

The European Market of Paint and Varnish, 1970-1975. Am 22. und 23. Oktober 1969 wird in Brüssel ein internationa-

les Symposium mit diesem Titel durchgeführt, organisiert vom International Business Contact Club (i.b./c.c.). Auskunft erteilt i.b./c.c., 99 avenue Nouvelle, Bruxelles 4 (Belgien).

5. *Pro Aqua*. Auf Grund einer Umfrage bei den Ausstellern der kürzlich zu Ende gegangenen 4. Pro Aqua wurde die 5. Pro Aqua auf die Zeit vom 8. bis 12. Juni 1971 festgesetzt; alsdann wird die Veranstaltung im Dreijahresturnus weitergeführt werden.

Radiochemical and Radioanalytical Letters. Im Mai dieses Jahres ist das erste Heft der in *Chimia* 23 (1969) 162 bereits angekündigten neuen Zeitschrift *Radiochemical and Radioanalytical Letters* erschienen. Anfragen betreffend Probenummern und Abonnement sind zu richten an den Verlag Elsevier Sequoia S.A., P.O. Box 851, 1001 Lausanne 1.

Internationales Informationszentrum für Arbeitsschutz. Das Internationale Informationszentrum für Arbeitsschutz (CIS), das 1959 ins Leben gerufen wurde, hat sich zum Ziel gesetzt, die am Arbeitsschutz interessierten Kreise rasch, gründlich und systematisch über neue Tatsachen, Verfahren und Erzeugnisse auf diesem Gebiet zu informieren. Dank der Mitarbeit seiner nationalen Zentren in aller Welt bietet es allen, die um die Verhütung von Arbeitsunfällen und Berufskrankheiten bemüht sind, ein in der Welt einzig dastehendes Arbeitsmittel mit folgenden Informationsmöglichkeiten: 1. CIS-Kartei, die in periodischen Abständen erscheint. 2. CIS-Literaturumschau, die vor allem für kleinere Unternehmen gedacht ist. 3. CIS-Informationsblätter über aktuelle Themen der Unfallverhütung und Arbeitshygiene. 4. CIS-Bibliographien über besondere Themen. 5. Photokopien oder Mikrofilme, die von allem besprochenen Schrifttum geliefert werden. 6. Hinweise auf vorhandene Übersetzungen. Im CIS-Dienst finden alle Industrie- und Gewerbebezüge Berücksichtigung. Der Abonnementspreis ist entsprechend den Grundsätzen einer nichtgewinnbringenden Institution so niedrig wie möglich kalkuliert. Das CIS hat seinen Sitz in Genf und übt seine Tätigkeit im Rahmen des Internationalen Arbeitsamtes aus. Auskunft auf Anfragen sowie Gratismuster der vorgenannten Veröffentlichungen sind erhältlich vom Internationalen Informationszentrum für Arbeitsschutz (CIS), Internationales Arbeitsamt, 1211 Genf 22.

Neubau des Forschungszentrums für Plasmaphysik. In Lausanne fand die Inauguration des neuen Forschungslaboratoriums für Plasmaphysik statt, dessen offizielle Bezeichnung «Centre de recherche en physique du plasma du Fonds Natio-

nal» lautet. Das Laboratorium ist eine für die Schweiz neuartige Forschungsstätte, die ganz vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung getragen wird.

Zusammenarbeit BBC-Roche. Die nach Nestlé größten schweizerischen Industriekonzerne, die F. Hoffmann-La Roche & Cie. in Basel und die AG Brown Boveri & Cie. in Baden, haben den Abschluß einer Vereinbarung bekanntgegeben. Diese hat eine Zusammenarbeit in dem relativ jungen und für die Schweiz weitgehend neuen Gebiet der medizinischen Elektronik, der Bioelektronik, zum Gegenstand. Aus dem Einsatz der gewichtigen Forschungspotentiale der beiden Unternehmen sollen Geräte von höchster Präzision und Zuverlässigkeit hervorgehen; die Entwicklung kann sich überdies auf die Verbindung zwischen Roche und der Société Genevoise d'Instruments de Physique S.A. (SIP) stützen, welche bekanntlich in der Herstellung von Präzisionswerkzeugen und -maschinen Weltrenomee genießt.

Eröffnung eines neuen Geigy-Ausbildungszentrums. In Muttenz wurde das neue Geigy-Ausbildungszentrum durch Dr. SAMUEL KOEHLIN, den Vorsitzenden des Geschäftsleitenden Ausschusses, offiziell eingeweiht. Es dient der Ausbildung junger Leute, die von der Schule kommen und den Beruf des Laboranten erlernen wollen. Darüber hinaus sollen die 20 Ausbilder der Schule den rund 300 Lehrlingen Verständnis für wirtschaftliche Tätigkeit und eine solide Grundschulung geben. Es ist dies die ideale Kombination einer Werk- und Gewerbeschule.

Vollautomatisches Lagerhaus der Ciba AG. Das Werk Monthey der Ciba AG hat als eines der ersten großen Industrieunternehmen der Welt in Zusammenarbeit mit der IBM einen Prototyp eines vollautomatischen Lagerhauses entwickelt und in Betrieb genommen, mit gleichzeitiger Steuerung des Warenein- und -ausganges und simultaner Verarbeitung aller Daten der Lagerbuchhaltung.

Vorsicht im Umgang mit Dimethylsulfoxid wird empfohlen, wenn fluorierende Agentien zugegen sind. Flüssige Mischungen von DMSO mit JF₅, mit JF₃ und CFCl₃ oder mit Sulfolan und JF₅ können – wie auch andere Fluorierungsmittel, z. B. AgF₂ – explodieren. Bekannt ist bereits, daß DMSO mit Oxidationsmitteln, aber auch unter bestimmten sauren, alkalischen oder reduzierenden Bedingungen gefährlich ist. Sulfone reagieren unter den gleichen Bedingungen weniger heftig.

Wirtschaft

Schweizerische chemische Industrie

Gesamtschweizerische Ausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im April 1969, kumulativ für Januar bis April 1969 sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres (Beträge in 1000 Franken)

Warengruppen	April 1969	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan. bis April 1969	April 1968	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan. bis April 1968
Maschinen und Apparate	350 984	21,9	1 306 329	293 879	21,8	1 146 742
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	95 438	6,0	379 501	90 029	6,7	315 141
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	61 602	3,8	246 751	50 931	3,8	224 944
Diverse Fahrzeuge	14 812	0,9	40 889	11 595	0,9	42 143
Diverse Metalle	101 383	6,3	378 592	84 544	6,3	341 993
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	85 309	5,3	300 433	62 108	4,6	231 059
Uhren	183 415	11,4	703 281	164 963	12,2	650 989
Chemische Erzeugnisse	362 332	22,6	1 409 994	296 467	22,0	1 148 560
Textilien (ohne Position 5910.01)	138 896	8,7	584 705	111 932	8,3	492 830
Übrige Warengruppen	210 946	13,1	785 930	181 357	13,4	713 342
Total	1 605 117	100,0	6 136 405	1 347 805	100,0	5 307 743
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):	+ 19,1		+ 15,6	+ 8,9		+ 11,4

Einfuhr

Warengruppen	April 1969	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan. bis April 1969	April 1968	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan. bis April 1968
Maschinen und Apparate	181 289	9,9	664 553	152 613	10,1	585 543
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	98 646	5,4	363 951	72 775	4,8	304 012
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	44 675	2,4	154 223	31 130	2,1	126 768
Diverse Fahrzeuge	178 033	9,8	664 445	171 209	11,3	672 493
Diverse Metalle	203 660	11,2	777 502	157 854	10,4	625 605
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	59 747	3,3	235 503	61 492	4,1	258 421
Uhren	11 240	0,6	40 968	9 887	0,6	34 035
Chemische Erzeugnisse	205 182	11,3	797 392	161 076	10,6	675 119
Textilien (ohne Position 5910.01)	176 648	9,7	697 565	143 003	9,4	604 386
Übrige Warengruppen	662 286	36,4	2 451 930	555 777	36,6	2 244 810
Total	1 821 406	100,0	6 848 032	1 516 816	100,0	6 131 192
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):	+ 20,1		+ 11,7	+ 4,8		+ 6,1

Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat April 1969, verglichen mit April des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen (Beträge in 1000 Franken)

Warenbezeichnung	Kapitel	Export				Import			
		April 1969	Total Jan. bis April 1969	April 1968	Total Jan. bis April 1968	April 1969	Total Jan. bis April 1969	April 1968	Total Jan. bis April 1968
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	5 775	22 500	4 553	17 635	17 960	74 599	14 436	66 662
Organische chemische Erzeugnisse	29	125 406	488 404	102 350	388 248	66 064	265 831	51 113	212 807
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	72 092	274 599	68 715	245 495	14 699	56 227	11 548	51 479
Chemische Düngemittel	31 a	222	820	195	656	1 976	15 880	1 586	14 462
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten	32	69 222	279 640	59 555	239 105	15 203	56 354	11 953	47 992
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	17 579	64 974	12 183	50 112	8 659	30 377	7 548	29 969
Seifen, anorganische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	7 958	31 221	6 537	26 848	6 218	22 255	4 496	18 981
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	855	3 110	682	2 695	2 367	8 690	1 786	7 016
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetall-Legierungen, leicht entzündliche Stoffe	36 b	280	1 077	268	1 132	488	2 105	449	1 631
Chemische Erzeugnisse für photographische Zwecke	37 c	61	226	48	225	893	2 417	613	2 533
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	35 272	146 725	19 521	97 897	12 526	50 451	9 232	41 835
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39 d	22 243	77 996	17 047	62 532	40 697	148 100	29 666	118 190
Diverse Chemikalien und Rohstoffe gemäß Erläuterung	Div. e	5 367	18 702	4 813	15 980	17 432	64 106	16 650	61 562
Total		362 332	1 409 994	296 467	1 148 560	205 182	797 392	161 076	675 119
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):		+ 22,2	+ 22,8	+ 12,2	+ 10,6	+ 27,4	+ 18,1	+ 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 1502.10, 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.

Belgien. Die belgische Regierung hat am 7. Mai 1969 beschlossen, den allgemeinen Satz der Mehrwertsteuer, die am 1. Januar 1970 eingeführt wird, von 20% auf 18% zu senken. Die Sätze von 6% für lebenswichtige Güter und 25% für Luxusartikel sollen beibehalten werden.

Polen. Das Ministerium für Gesundheits- und Sozialwesen hat eine Verordnung über die Kennzeichnung von pharmazeutischen Rohstoffen, fertigen Arzneimitteln und sanitären Artikeln in Kraft gesetzt und die bisherige gültige Verordnung vom 12. April 1953 annulliert.

Singapur. Durch Verfügungen der Singapur Regierung vom 16. April 1969 ist das Gesetz über die Zwangslizenzierung von Patenten in Singapur in Kraft gesetzt worden. Der «Patents Act, 1968» sieht in bestimmten Fällen die zwangsweise Erteilung von Lizenzen für eine patentierte Erfindung durch die Singapur Regierung vor.

Senegal. Gemäß Gesetz Nr. 16250 vom 23. November 1968 unterliegen in Senegal eingeführte pharmazeutische Spezialitäten der Registrierungspflicht. Importierte Pharmazeutika können in bestimmten Fällen auch entsprechend der für inländische pharmazeutische Erzeugnisse geltenden Bestimmungen geprüft und begutachtet werden.

Ghana. In einer Mitteilung des «Controller of Imports and Exports» wird davor gewarnt, die Verschiffung von Importgütern vor Erteilung der Importlizenz vorzunehmen. Importe,

bei deren Ankunft im Hafen keine entsprechende Lizenz vorliegt, laufen Gefahr, beschlagnahmt zu werden, da eine Berücksichtigung dieser Güter im Einfuhrprogramm nicht immer möglich ist.

Syrien. Arzneimittel und pharmazeutische Artikel, die zum Verbrauch im Herstellungsland nicht zugelassen sind, dürfen gemäß einem Erlass des syrischen Gesundheitsministeriums nicht mehr nach Syrien eingeführt werden. Für alle eingeführten Arzneimittel muß ein Ursprungszeugnis vorgelegt werden, in dem bestätigt wird, daß das Arzneimittel im Ursprungsland hergestellt und für den Verkauf und den Verbrauch im Herstellungsland zugelassen ist.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Bücherbesprechungen

Arzneimittel. Entwicklung, Wirkung und Darstellung. Band I: *Pharmakodynamica*; Band II: *Chemotherapeutica*. Herausgegeben von G. EHRHARDT und H. RUSCHIG. 1921 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1968. Gebunden, beide Bände zusammen DM 248,-. – Die Herausgeber legen ein vorzügliches Werk vor, das eine sehr große Lücke schließt, fehlte doch bisher ein wissenschaftlich fundierter Überblick über die Entwicklung, die Wirkung und die Darstellung der therapeutisch wichtigen Arzneistoffe. Es richtet sich an die Forschungs- und Berufskreise, welche sich in irgendeiner Weise mit dem Arzneimittel befassen. Vor allem die pharmazeutischen und medizinischen Chemiker, die Pharmakologen, die Apotheker und Mediziner, die sich mit der Entwicklung und der Verwendung von Medikamenten beschäftigen, werden angesprochen. Ein gewagtes und großes Unternehmen, das sich eine in sich geschlossene Abhandlung der Arzneischatz zum Ziel setzte und notgedrungen verschiedene Fachdisziplinen einschließt, hat zu einem eindeutigen Erfolg geführt. Jedem am dargestellten Wissensgebiet Interessierten und Verpflichteten wird eine klare und kritisch durchgearbeitete Grundlage der Arzneimittelforschung und ein umfassender Überblick über den Stand des Erreichten gegeben. Dafür gebührt den Herausgebern und den zahlreichen Mitarbeitern höchste Anerkennung und großer Dank. Der große Mitarbeiterstab ergab sich, weil es für einen einzelnen gar nicht möglich ist, die an der Arzneimittelentwicklung beteiligten Fachdisziplinen zu beherrschen und den äußerst mannigfaltigen Arzneistoff zu kennen. Die Einheitlichkeit der verschiedenen Beiträge wurde durch eine sinnvolle Koordination gewährleistet. – Die *Anordnung des Werkes* erfolgte nach dem schließlichen Zweck der Arzneimittel, nach ihrer therapeutischen Verwendung. Die Einteilung in Indikationsgruppen, die sich auch in den neuzeitlichen Ausbildungswerken der pharmazeutischen und medizinischen Chemie sowie der Pharmakologie und Pharmakotherapie eingeführt hat und welche die Berücksichtigung der einzelnen Fachrichtungen innerhalb der einzelnen Kapitel erlaubt, wurde mit großem Vorteil gewählt. Der Vermittlung allgemeiner Grundlagen der Arzneimittelkenntnis dienen die Kapitel «Aufbau und Funktionsweise des Nervensystems» und «Weg und Verhalten der Arzneistoffe im Organismus». Diese Abschnitte ließen sich in bester Weise ergänzen durch einen Abriss über «Die wichtigsten Stoffeigenschaften der Arzneimittel». Die insgesamt behandelten 29 therapeutische Stoffklassen umfassen die wesentlichen Anwendungsgebiete der Arzneimittel; ihre Gruppierung ist sinnvoll, und der den einzelnen Kapiteln gegebene Umfang entspricht ihrer Bedeutung. Die Zusammenfassung der Chemotherapeutika in einem besonderen Band ist sehr glücklich. – Die *Gliederung der einzelnen Kapitel* (therapeutische Stoffklassen) erfolgte in einheitlicher Weise nach folgenden Gesichtspunkten: 1. *Einführung*: Dient der Definition der betreffenden Indikationsgruppe und behandelt die Anatomie, Physiologie und zum Teil auch die Pathologie der Organe des Wirkstoffangriffs. 2. *Pharmakologische Tests*: Geben einen Einblick in die wichtigsten anerkannten Methoden zur Prüfung der Wirksamkeit (Hauptwirkung, Nebenwirkung usw.) sowie der Toxizität und Verträglichkeit der Wirkstoffe. 3. *Entwicklung*: Hier werden die Entwicklungslinien der Arzneistoffgruppen beschrieben und dadurch die wichtigsten Arbeitsmethoden der Arzneimittelentwicklung zur Darstellung gebracht. Dieser Abschnitt ist besonders wertvoll für den Arzneimittelforscher; er behandelt Konstitutions- und Wirkungsbe-

ziehungen und zeigt die wichtigsten Möglichkeiten an, um zu einem optimalen Wirkstoff zu gelangen. In diesem Zusammenhang wurden zu Recht auch Wirkstoffe behandelt, welche heute nicht mehr hergestellt werden. Die bisher entwickelten und therapeutisch erfolgreichen Arzneistoffe sind in äußerst nützlichen und raumsparenden Übersichtstabellen zusammengestellt. Hier könnten Verbesserungen durch eine straffere Gruppierung nach chemischen Gesichtspunkten und eine einheitlichere, zum Teil übersichtlichere und einwandfreie Formelgebung erreicht werden. 4. *Herstellung*: Dieser Abschnitt richtet sich vor allem an den chemisch Interessierten, indem er über die wichtigsten Synthesewege für die Hauptvertreter der therapeutischen Stoffklassen berichtet und einen wertvollen Überblick der präparativen Literaturangaben aus Patenten und Zeitschriften gibt. Diese Bearbeitungen sind nicht nur sehr wertvoll für Ausbildungszwecke, sie geben auch Auskunft über die mannigfaltigen Möglichkeiten von Verunreinigungen der Arzneistoffe (Ausgangs-, Neben- und Zersetzungsprodukte), die bei der Ausarbeitung der Reinheitsprüfungen der Arzneistoffe berücksichtigt werden müssen. – Unseres Erachtens ist das von den Herausgebern gesetzte Ziel vollständig erreicht und ein Standardwerk der Arzneimittelforschung geschaffen worden. Der Chemiker und der Pharmazeut werden einläßlich über den Anteil ihrer Fachgebiete in der Entwicklung der Arzneimittel orientiert, und darüber hinaus werden ihnen die zum allgemeinen Verständnis der Wirkstoffe wichtigen Kenntnisse der medizinischen Grenzgebiete vermittelt. Diesen beiden Berufsgruppen wird das Buch größte Dienste leisten, weshalb es vorbehaltlos zur Anschaffung und ständigen Benützung empfohlen werden kann. J. Büchi

Organic Reactions, Vol. 16. Herausgeber: A. C. COPE. X + 444 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1968. Gebunden 117s. – Erstmals wird in dieser wohlbekannten Reihe ein ganzer Band einem einzigen Reaktionstyp gewidmet: A. T. NIELSEN (Michelson Lab., Naval Weapons Center, China Lake, California) und W. J. HOULIHAN (Sandoz Pharm., Hanover, New Jersey) fassen die *Aldolkondensationen* übersichtlich zusammen. Die Besprechung beschränkt sich auf die Aldolkondensation im engeren Sinne, d. h. auf Selbstkondensationen und gemischte Kondensationen von Aldehyden und Ketonen. Die tabellarische Übersicht umfaßt 316 Seiten, das Literaturverzeichnis 2359 Zitate! Eine derart umfassende Zusammenstellung war bisher nicht erhältlich. C. H. Eugster

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 94s. – Der Referent betrachtet dieses Buch als eine praktisch sehr nützliche Ergänzung und Kompilierung der Literatur. In bezug auf Stil und Auffassung schließt es sich an das bekannte Lehrbuch *Foundation of Chemical Kinetics* desselben Autors an und ergänzt dessen Zahlenmaterial speziell für jene Chemiker, die Schätzungen für den kinetischen Parameter von Reaktionen brauchen. Naturgemäß bezieht sich die Hauptmenge der präsentierten Regeln und Daten auf Gasreaktionen. Obwohl der Inhalt in sich geschlossen ist, wird vom Leser Vertrautheit mit der phänomenologischen Beschreibung und der Transition-State-Theorie der Kinetik chemischer Reaktionen vorausgesetzt. Vor allem gilt dies für die intensiv benützte Schätzung der spezifischen Wärme und der Entropie von stabilen Molekeln und Übergangszuständen auf Grund statistisch-thermodynamischer

Überlegungen. Andererseits macht sich gerade dieser im Grunde einfache Approach sehr bezahlt, da dadurch auch die Einsicht in die Mechanik chemischer Reaktionen wesentlich vertieft und familiarisiert wird. Im übrigen gehen einige dieser Regeln auf althergebrachte Additivitätsvorstellungen zurück, sind jedoch durch Berücksichtigung der Ringbildung und der Existenz von Konformeren verfeinert bzw. verbessert. Selbst für den Fall der einfachen hier betrachteten Molekeln springt die kinetische Bedeutung von Konformeren hervor. Dadurch wird das Buch sogar für den Biochemiker und -physiker interessant, indem es einen einfachen Zugang zu diesem Gegenstand der biochemischen Kinetik eröffnet. Darüber hinaus enthält es eingehende und zeitgemäße Diskussionen von wichtigen Reaktionstypen (etwa je zehn für einfache und komplexe Reaktionsmechanismen), die leicht lesbar dargestellt sind.

Hs. H. Günthard

Analogcomputer in Chemie und Biologie. Eine Einführung. Von H. RÖPKE und J. RIEMANN. VII + 184 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1969. Gebunden DM 38,-. – Ein Analogcomputer unterscheidet sich wesentlich von einem digitalen elektronischen Rechengesetz und wird meist zur Simulation von Prozessen, die sich mathematisch als Differentialgleichungen darstellen lassen, angewandt. Die Programmierung dieser Geräte ist einfach und problemorientiert und kann vom Chemiker oder Biologen selber erlernt werden. Die vorliegende Einführung in die Technik und die Anwendung des Analogcomputers ist leicht verständlich und gut gegliedert. In der ersten Hälfte zeigen die Autoren die Unterschiede von Analog- und Digitalcomputer auf. Nach einer Darstellung der Grundgesetze der Reaktionskinetik werden die wichtigsten Reaktionstypen, die Elemente des Analogcomputers und deren Programmierung erläutert. Anschließend folgen 46 Beispiele aus der Chemie und Biologie. Für jedes Problem findet der Leser das Reaktionsschema, die zugehörigen Differentialgleichungen, das Schaltbild mit der Schaltliste und für ausgewählte Parameterwerte die graphische Darstellung der Resultate. Wer mit kinetischen Problemen in Chemie oder Biologie konfrontiert ist, sollte die Arbeitsweise des Analogcomputers kennen. Dazu kann diese Einführung bestens empfohlen werden. H. Riedwyl

Topics in Stereochemistry. Von E. L. ELIEL und N. L. ALLINGER. Vol. 3. X + 379 Seiten. Interscience-Wiley, New York/London 1969. Gebunden 140s. – Diese etwa jährlich erscheinende Folge vermittelt zusammenfassende Darstellungen stereochemischer Probleme, insbesondere solcher aus der organischen Chemie. Der neuerschienene dritte Band umfaßt vier Kapitel: Die mannigfache Erweiterung der organischen Chemie auf Derivate des Phosphors (z. B. die Wittig-Reaktion) erfordert eine Vertiefung des Verständnisses der stereochemischen Aspekte der Phosphorchemie (referiert von M. J. GALLAGHER und J. D. JENKINS, Kensington, Australien) nicht nur für den Biochemiker, sondern ebenso für den präparativen organischen Chemiker. Die Anwendung der NMR-Spektroskopie zur Ermittlung der freien Drehbarkeit an C–C-Einfachbindungen als Achse und der Inversion von N-Atomen in Aminen behandelt G. BINSCH (Notre Dame, USA). Im Kapitel über die Stereochemie der Addition von Carbenen an Olefine (von G. L. CLOSS, Chicago, USA) treten die theoretischen Aspekte der Reaktion gegenüber deren präparativen Bedeutung in den Vordergrund. R. C. FAHEY (University of California, USA) behandelt die Stereochemie der elektrophilen Additionsreaktionen an Olefine und Derivate des Acetylen. Dieser Reaktionstypus führt im allgemeinen zu *trans*-Addukten. Das Kapitel referiert zahlreiche von dieser Regel abweichende Beispiele und diskutiert die Konsequenzen des unterschiedlichen sterischen Verlaufes für die Reaktionsmechanismen.

O. Schindler

Das HMO-Modell und seine Anwendung, Band I: Grundlagen und Handhabung. Von F. HEILBRONNER und H. BOCK. XII + 404 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1968. Broschiert DM 39,80 (Vorzugspreis bei Abnahme des dreibändigen Gesamtwerkes DM 36,50). – Das HMO-Modell hat eine Erweiterung der chemischen Formelsprache geliefert, deren Tragweite und Ergiebigkeit für die heutige Chemie wohl kaum überschätzt werden kann. In diesem Sinne ist das Buch geschrieben. Die notwendigsten quantenmechanischen Grundlagen werden in anschaulicher Weise eben soweit entwickelt, als für das Verständnis der Methode erforderlich ist. Die Berechnung der Hückel-Molekülorbitale und der aus ihnen abgeleiteten Molekülgrößen sind methodisch und an Beispielen auf breitem Raum dargestellt, wodurch der Leser die nötige Sicherheit im Gebrauch entsprechender, in einem zukünftigen dritten Band enthaltenen Tabellen gewinnt. Sehr wertvoll ist die vielfache Verwendung von Korrelationsdiagrammen zur Darstellung von Beziehungen zwischen Orbitalen und Orbitalenergien bei Veränderungen der Molekülstruktur. Hingegen erscheint der Abschnitt über die Verwendung der Symmetrie etwas weniger gut geglückt. Die für den mit Gruppentheorie unvertrauten

Leser rezepthaft vorgebrachten Rechenanweisungen wären wohl besser durch Anleitungen zur intuitiven Benützung von symmetriebedingten Koeffizientenbeziehungen ersetzt worden, besonders da keine Punktgruppen mit entarteten Darstellungen behandelt werden. Die ungefähr das letzte Drittel des Buches ausfüllenden Abschnitte über Anwendungen des HMO-Modells sind mit einer wohlthuenden Mischung aus Kritik und Freude an den Erfolgen des Modells geschrieben. Die Auswahl der Beispiele, welche Molekülstruktur, UV-Spektren und Reaktivität betreffen, ist überaus glücklich, höchstens vielleicht bei den Woodward-Hoffmann-Regeln, verglichen mit der gegenwärtigen Mode, etwas knapp. – Das Buch ist als Einführung zum Verständnis des HMO-Modells bestens zu empfehlen. Es liest sich anregend und eignet sich dank den vielen in den Text eingestreuten Übungsbeispielen auch sehr gut für Autodidakten in stiller Kammer.

H. Labhart

Dechema-Werkstofftabellen. 3. Bearbeitung. Herausgegeben im Auftrag der Dechema von E. RABALD† und D. BEHRENS. 15. Lieferung der Gruppe «Chemische Beständigkeit der Werkstoffe» und 4. Lieferung der Gruppe «Physikalische Eigenschaften der Werkstoffe». Verlag Chemie, Weinheim 1968. Blattfolge, gelocht für Ordner. – Die 15. Lieferung der «Beständigkeitstabellen» umfaßt die angreifenden Mittel Phosgen, Phosphorsäure, Salpetersäure und Tallöl auf 75 Blättern. Die 27 Blätter über Phosphorsäure schließen sich an die bereits mit der 14. Lieferung erschienenen 19 Blätter an (vgl. *Chimia* 21 [1967] 446). Sie enthalten die Anmerkungen über die Herstellung der Phosphorsäure und den Angriff auf Metalle (u. a. Ta, Nb, Ti, W, Zr), auf anorganische Werkstoffe (Graphit, Carbide, Keramik) sowie auf Kunststoffe und organische Naturstoffe. Der Abschnitt über Salpetersäure beginnt mit der Schlüsselstabelle und umfaßt auf 42 Blättern die Anmerkungen Nr. 1 bis 58 über den Angriff sämtlicher Werkstoffgruppen. Das Auffinden dieser in der Schlüsselstabelle angegebenen Anmerkungen gestaltet sich infolge ihrer Ausführlichkeit recht mühsam, weil die Beschriftung des Kopfteils der Blätter ungenügend ist. Der Benützer dieses wertvollen Tabellenwerkes tut gut daran, wenn er sich im Kopfteil jedes Blattes die behandelte Anmerkungs-Nr. und einige Stichworte zum Text notiert, was unverständlicherweise von den Autoren unterlassen wurde. Wer sich mit den organisatorischen Eigenheiten dieses Werkes abgefunden hat, wird es als sehr nützliches Instrument bei der Auswahl von Werkstoffen gerne zur Hand nehmen. – Die 4. Lieferung der Gruppe «Physikalische Eigenschaften» umfaßt 65 Blätter aus den Werkstoffgruppen Kupfer (Knet- und Gußlegierungen), Nickel, Kunststoffe und Faserstoffe. Eine eingehendere Beschreibung dieser Tabellen erfolgte in früheren Besprechungen (vgl. *Chimia* 18 [1964] 288, 21 [1967] 446). Franz Aebi

Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, Teil I: Eigenschaften, Herstellung und Prüfung. Von F. HÖLSCHER. Chemie, Physik und Technologie der Kunststoffe in Einzeldarstellungen, Band 13. VIII + 182 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1969. Gebunden DM 48,-. – Es wird eingehend über die gemeinsamen Eigenschaften der wäßrigen Dispersionen von synthetischen Hochpolymeren berichtet, ausführlich Herstellung und Handhabung einschließlich Lagerung sowie Transport der technisch wichtigsten Latices beschrieben und im Schlußteil, in knapp einem Siebentel des Buchumfanges, auf die Prüfung von Kolloidsystemen eingegangen. Vermittelt werden, außer einer guten Übersicht der zu Synthese, Gebrauch und Untersuchung notwendigen verfahrens- sowie sicherheitstechnischen Mittel und Wege auch physiologische und toxikologische Belange und Verständnis für den Zusammenhang einerseits des Verfahrensablaufes, andererseits der resultierenden Eigenschaften einer Dispersion von stofflichen und mechanischen Einflüssen. Die im Text erwähnte und in einem Verzeichnis am Schluß des Buches zusammengestellte Literatur, einschließlich Auslege- sowie Patentschriften, erleichtert dem Forschenden das Eindringen in spezielle Gebiete. Der handliche Band spricht durch übersichtliche Aufteilung, meist kurze Fassung sowie gute Ausstattung mit instruktiven Illustrationen sowohl den der Kolloidchemie und -physik zugeneigten Chemiestudierenden als auch – vielleicht mehr als Nachschlagewerk – den an Kunststoffdispersionen interessierten Chemiker oder Ingenieur an.

M. Schuler

Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, Teil II: Anwendung. Von H. REINHARD. Chemie, Physik und Technologie der Kunststoffe in Einzeldarstellungen, Band 14. VIII + 272 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1969. Gebunden DM 58,-. – Dieser Band kann im weiten Gebiet der Verwendung von wäßrigen Kunststoffdispersionen den im Labor wie im Außendienst mit der Applikation Beschäftigten gute Dienste leisten. Praxisnahe Aufgliederung sowie anschauliche Bebilderung machen ihn auch als Ratgeber geeignet. Außer der Bedeutung der wichtigsten Eigenschaften von

Latices synthetischer Polymerer werden in den einleitenden Abschnitten auch die Beschaffenheit der daraus erhaltenen Filme sowie die Verarbeitung und Anwendung behandelt. Nachfolgend sind mit Angaben über Produktauswahl, spezifische Eigenschaften und verfahrenstechnische Belange zahlreiche Einsatzgebiete, jedes in sich abgeschlossen, dargestellt. Die überaus vielseitige Verwendung von Erzeugnissen dieser Art in immer zahlreicheren Anwendungsbereichen wird dem chemisch oder technisch interessierten Leser in einem abgerundeten Querschnitt aufgezeigt. Da sich Dispersionen der gleichen Kunststoffklasse nur schon durch abweichende Herstellungsbedingungen in ihren Verarbeitungseigenschaften stark unterscheiden können, wurde bewußt auf Hinweise, die über allgemeingültige Verarbeitungs- sowie Anwendungsangaben hinausgehen, sowie auf die Aufführung von Zusammensetzungen verzichtet. Die im Text angeführten Literatur- und Patenzitate sind am Ende des Buches überaus praktisch kapitelweise geordnet und mit weiterleitenden Literaturangaben ergänzt, welche dem Suchenden einen weit über die Anwendung hinausgehenden Einblick ermöglichen.

M. Schuler

Physical Methods in Advanced Inorganic Chemistry. Von H.A.O. HILL und P.DAY. XII + 627 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 120 s. – Dieses Buch gehört in die rapid anwachsende Kategorie wissenschaftlicher Veröffentlichungen, deren Gegenstand Beschreibung von Hilfsmitteln für eine bestimmte wissenschaftliche Disziplin ist. Wie in vielen anderen analogen Fällen läßt sich auch hier die Feststellung machen, daß es für fast alle 12 Kapitel (Beugungsmethoden, X-Ray Spectroscopy, Elektronenspektren, Rotationsdispersion und Zirkulardichroismus, Schwingungsspektroskopie, Elektronenresonanz, Mößbauer-Spektroskopie, elektrische Quadrupolresonanz, magnetische Kernresonanz, Thermochemie von Lösungen) ebenbürtige oder bessere und zudem leichter studierbare Monographien gibt, die dem Interessierten eine gründlichere und ebenso schnelle Ausbildung gestatten als die vorliegende komprimierte Darstellung. Dazu kommt noch, daß spezifische Aspekte der Anwendung auf anorganische Stoffe meist keine besondere Betonung finden – öfters ist dies auch gar nicht möglich. Man kann daher beträchtliche Zweifel an der Nützlichkeit dieses nicht billigen Buches haben, auch wenn man die Kostenfrage für eine adäquate Bibliothek über anorganische Instrumentalanalyse berücksichtigt. – Eine Ausnahme von dieser Beurteilung macht das Kapitel über Photoelektronenspektroskopie, über welches Gebiet nur wenige Darstellungen existieren, die die experimentelle Methodik ausreichend gründlich beschreiben, um dem potentiellen Benützer zu einem einigermaßen selbständigen Urteil zu verhelfen. Im übrigen aber ist es fraglich, ob der Nichtfachmann genügend Informationen aus der Lektüre des Werkes ziehen kann, um für ein gegebenes Problem die erfolgreiche Anwendung einer instrumentalanalytischen Methode zu beurteilen.

Hs. H. Günthard

Introduction to Magnetochemistry. Von A.EARNSHAW. X + 115 Seiten. Academic Press, London/New York 1968. Gebunden 37 s 6d. – Dieses Buch darf nach Ansicht des Referenten als eine praktische und theoretisch nützliche Ergänzung des bekannten Buches von SELWOOD angesehen werden. Nach dem Verfasser wendet es sich hauptsächlich an Anfänger, es geht aber in vielen Punkten beträchtlich über SELWOOD hinaus, indem die Darstellung magnetischer Eigenschaften durchwegs auf die Kristallfeld- und Ligandfeldtheorie basiert wird. Diese Darstellung ist zweifellos opportun, und gerade daher ist zu bedauern, daß der Verfasser Grundbegriffe und Definitionen gelegentlich so large handhabt, daß ein Anfänger in der Verwendung korrekter Begriffe konfus werden muß (vgl. S. 1, wo im Zusammenhang mit Dia- und Paramagnetismus von einem positiven bzw. negativen Magnetisierungsvektor gesprochen wird). Weiter ist unglücklich, daß sich der Autor nicht um die üblichen Symbole für die Permeabilität kümmert, daß er nicht auf die erhebliche Bedeutung der Eichgruppe für die Definition von Dia- und Paramagnetismus hinweist und daß er nicht eine vollständige Aufzählung der für den Magnetismus relevanten Terme des Breitoperators gibt. Statt dessen gibt er eine ziemlich lange, qualitative Diskussion der Kopplungsfälle von Bahn- und Spindrehimpuls und der Atomterme. – Im dritten Kapitel wird eine leicht lesbare Beschreibung der Kristallfeld- und Ligandfeldtheorie gegeben, die etwa mit dem Sugano-Tanabe-Diagramm schließt, und dazu eine ziemlich ausgedehnte Tabellierung der Suszeptibilität als Funktion der Temperatur (d^1, d^2, d^4, d^5 , kubisch, tetraedisch, schwaches und starkes Feld) und Vergleiche mit experimentellen Daten umfaßt. Das Buch schließt mit einer Übersichtsdiskussion der heute benützten experimentellen Methoden.

Hs. H. Günthard

Wasserähnliche Lösungsmittel. Von J.JANDER und CH.LAFREZ. Chemische Taschenbücher, Band 3. 212 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1968. Broschiert DM 16,-. – Wässrige Lösungen spielen sowohl

in der unbelebten (geologische Prozesse) als auch in der belebten Natur (Biochemie) eine dominierende Rolle. Mit vollem Recht nimmt ihr Studium bei der Ausbildung der Chemiker auch heute einen breiten Raum ein. Man sollte sich aber dessen bewußt werden, wie stark das Reaktionsgeschehen vom Lösungsmittel beeinflusst ist, was man am besten erreicht, wenn man sein Augenmerk einmal auch auf die Chemie richtet, welche sich in andern Lösungsmitteln als Wasser abspielt. Es ist sicherlich gerechtfertigt, diesen nichtwässrigen Medien etwas Platz im Unterricht der höheren Semester einzuräumen, und ein Buch, das uns dabei behilflich sein kann, ist grundsätzlich warm zu begrüßen. Der vorliegende Text ist aus einer Vorlesung herausgewachsen und behandelt folgende Lösungsmittel: flüssiger Ammoniak, Fluorwasserstoff, Schwefelsäure und Fluorschwefelsäure, Eisessig, flüssiger Schwefelwasserstoff, flüssiges Schwefeldioxid und flüssige Halogene. Besprochen werden jeweils die Löslichkeitsverhältnisse, Säuren und Basen im betreffenden Medium, die Solvation sowie Solvolyse und Amphoterie. – Mit dem Umfang des gebotenen Stoffes ist man gerne einverstanden und auch mit der Wahl der behandelten Lösungsmittel. Diese werden als wasserähnlich bezeichnet, weil deren Molekeln sowohl nukleophile als auch elektrophile Eigenschaften besitzen wie H_2O , so daß es in geringem Ausmaß zur Eigendissoziation kommt und Partikeln entstehen, welche den Ionen H^+ und OH^- wässriger Lösungen entsprechen. – Leider müssen aber die größten Bedenken erhoben werden gegen die theoretische Behandlung der beschriebenen Phänomene. Die Autoren verwenden die sogenannte Solventtheorie der Säuren und Basen und behaupten, daß dem Säure-Base-Begriff der Elektronentheorie weniger «ordnende Kraft» (S. 110) innewohne. Für die protischen Lösungsmittel werden nicht die Konzepte von BRÖNSTED verwendet, da diese weniger fruchtbar seien als die alten, durch Verallgemeinerung der Ansichten von ARRHENIUS entstandenen Begriffe. Derjenige, der das behauptet, kann das Wesentliche der modernen Anschauungen nicht verstanden haben, trotz den Ausführungen im Kapitel 7 (S. 127–36), wo ein Überblick über verschiedene Säure-Base-Konzepte zu geben versucht wird. Dieses Wesentliche betrifft die Anerkennung der Ionen als selbständige chemische Einheiten und der Trennung der Säure-Base-Eigenschaften von der Elektrolytnatur (BRÖNSTEDS Definition der Säuren und Basen als Partikeln beliebigen Ladungszustandes). Erst die Protonaktivität von BRÖNSTED liefert für die protischen Lösungsmittel eine Aciditätsskala, welche vom Solvens unabhängig und deren Verwendung beim Vergleich verschiedener Medien unerlässlich ist. Ein Beispiel soll zeigen, wie es sich auswirkt, wenn man BRÖNSTED ablehnt: da wird behauptet, daß die Perchlorsäure in Eisessig nur schwach sauer sei (S. 109), während in Wirklichkeit die Acidität gegenüber einer wässrigen Lösung derselben Konzentration gewaltig gesteigert ist (zahlreiche Phänomene beweisen es), obschon die $HClO_4$ in Eisessig ein nur schwacher Elektrolyt ist. Ähnlich ungünstig wirkt sich die Ablehnung des Begriffes der Lewis-Säuren und -Basen aus. Sicherlich ist es richtig, daß die alten Begriffe Ansolvosäure und Ansolvobase Vorläufer der Konzepte von LEWIS sind und daß schon ALFRED WERNER und HANS MEERWEIN erkannt hatten, daß es eine Acidität gibt, welche nicht auf das Wasserstoffion zurückzuführen ist. G.N. LEWIS hat aber ein großes Verdienst, sauberere Begriffe geschaffen zu haben. Es ist nicht lediglich eine Geschmacksfrage, ob man sich ihrer bedienen soll. Dem Rezensenten scheint es, daß ein Buch, welches noch Konzepte der Jahrhundertwende verwendet, den Studierenden nicht empfohlen werden kann.

G. Schwarzenbach

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. – Die in diesem Buch behandelten Methoden, nämlich Röntgen- und Neutronenbeugung (Y.SAITO), Absorptionsspektroskopie im UV und im Sichtbaren (C.R.HARE), optische Rotationsdispersion und Zirkulardichroismus (J.FUJITA und Y.SHIMURA), IR-Spektroskopie (K.NAKAMOTO) und magnetische Kernresonanzspektroskopie (P.J.McCARTHY), sind natürlich durchaus nicht von spezifischem Wert für das Studium von Metallchelatkomplexen. Man könnte sich deshalb fragen, ob es für den Komplexchemiker besonders nützlich sei, wenn die Anwendung spektroskopischer Methoden unter dem vorliegenden Titel diskutiert werde. Schließlich kommt der Einfluß von Chelatliganden gegenüber einzähnigen auf die spektroskopischen Eigenschaften auf recht indirekte Art und Weise zustande. Es ist deshalb richtig, daß die allgemeine Erläuterung der Methoden durchwegs kurz gehalten ist. Das Hauptanliegen des Buches ist es, die Nützlichkeit derselben in der Anwendung auf Chelatkomplexe aufzuzeigen, d.h. im Sinne einer Beschränkung und nicht so sehr im Sinne einer kritischen Analyse der besonderen Probleme, welche sich bei Chelatkomplexen gegenüber verwandten Komplexen mit einzähnigen Liganden zeigen. Der

eigentliche Wert besteht also in der Information über neuere Studien und Resultate, und damit stellt es eine Kombination von Review-Artikeln dar. – Die von SAITO ausgelesenen Beispiele genauer Strukturermittlungen schließen u. a. Fälle wie $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$ ein, in denen Konformationsprobleme gelöst worden sind, und im übrigen allgemein Beispiele, in denen sich nicht triviale stereochemische Fragen stellten. HARE gibt von ihm selbst berechnete Tanabe-Sugano-Diagramme für die Konfigurationen d^2 bis d^8 , wobei der Racah-Parameter B gegenüber dem freien Ion um 10 bis 20% erniedrigt eingesetzt worden ist, der Quotient C/B des freien Ions jedoch beibehalten wurde. Die illustrierenden Beispiele von zugeordneten Absorptionsspektren stammen aus neueren Studien über Chelatkomplexe. Auf beschränktem Raum verstehen es FUJITA und SHIMURA sowie NAKAMOTO, in äußerst instruktiver Art die Aussagen von ORD und CD bzw. Infrarotspektroskopie darzulegen. Die Kürze des Beitrages von FUJIWARA über ESR empfindet man als eine resignative Beschränkung angesichts einer schwierigen Materie, die in Kürze nicht zu bewältigen ist. Das Kapitel über Kernresonanz von MCCARTHY hat eine besondere Berechtigung, ist doch der Einsatz der Methode in der organischen Chemie weit routinemäßiger möglich als in der Komplexchemie. Im ganzen gesehen, wirkt dieses Buch recht eindrucklich für die erwähnten Methoden, wer aber auf die Wertung eingeht, muß einige Arbeit auf sich nehmen, und zu dieser Beanspruchung schweigt es diskret.

W. Schneider

Preparative Inorganic Reactions, Vol. 4. Herausgegeben von W. L. JOLLY. VI + 301 Seiten. Interscience, a division of Wiley, New York/London 1968. Gebunden 131s. – Die allgemeinen Gesichtspunkte, welche dieser Reihe zugrunde liegen, sind bei der Besprechung des ersten Bandes (*Chimia* 19 [1965] 139) hervorgehoben worden. Der vorliegende vierte Band enthält fünf ganz unabhängige Beiträge verschiedenen Umfanges. Der Herausgeber W. L. JOLLY schreibt zusammen mit A. D. NORMAN über Hydride der Gruppen IV und V, exklusive jene von C und N, und dabei werden auch nur binäre und ternäre Hydride berücksichtigt. Neun verschiedene Methoden sowie weniger gut klassifizierbare Wege zur Darstellung werden kritisch besprochen und auf den Anwendungsbereich untersucht. Diese Diskussion mündet in eine Zusammenstellung empfohlener Methoden für einzelne Vertreter aus. Dieses Kapitel enthält auch Anregungen für künftige synthetische Studien über höhere und ternäre Hydride. Eine nützliche Tabelle umfaßt die zur Zeit vorliegenden physikalischen Daten aller erwähnten Hydride. – Der zweite Beitrag (P. L. TIMMS) ist einem viel engeren Bereich gewidmet, nämlich den zweiwertigen «Radikalen» der Gruppe IV, wobei zu betonen ist, daß nicht alle zweiwertigen Verbindungen der Gruppe IV kurzlebig und höchst reaktiv sind, was hier als Kriterium für «Radikal» benützt wird. Zur Sprache kommen somit CH_2 , SiH_2 , GeH_2 , SnH_2 , eine Reihe von Halogeniden (C, Si, Ge, X_2) sowie CS, SiS und SiO. – Weit mehr Umfang (80 Seiten) beansprucht der Abschnitt über Organogermanium-Verbindungen von K. A. HOOTON, in dem in systematischer Weise das ganze Gebiet überstrichen wird. – M. I. BRUCE und F. G. A. STONE geben eine Übersicht über die Methoden zur Darstellung von Übergangsmetallkomplexen mit fluorierten Kohlenwasserstoffliganden, ein Gebiet, das sich seit 1964 sehr ausgedehnt hat, lagen doch 1964 etwa 70 bekannte Verbindungen vor, während in diesem Abschnitt weitere 500 tabelliert werden. Der letzte Beitrag (E. BANKS und A. WOLD) führt ins Gebiet der nicht-stöchiometrischen Verbindungen und betrifft Oxidbronzen, welche – ausgehend von höheren Oxiden des V, Mo, W, Nb, Ta und Re – durch graduelle Reduktion gewonnen werden können. – Es ist vorauszusehen, daß *Preparative Inorganic Reactions* zu einer unentbehrlichen Stütze des anorganischen Synthetikers heranwachsen werden.

W. Schneider

Introduction to the Thermodynamics of Charged and Polarized Layers. Von A. SANFELD. Monographs in Statistical Physics, Vol 10. Herausgegeben von I. PRIGOGINE. XXIV + 258 Seiten. Verlag Wiley, London/New York 1968. Gebunden 90s. – Das vorliegende Werk zeichnet sich durch einen ausgezeichneten formalen Aufbau und klare Darstellung aus. Zur Ergänzung der phänomenologischen Zusammenhänge wird der Leser aber auf die Standardwerke von PRIGOGINE und DE GROOT zurückgreifen müssen. Nach einführenden theoretischen Kapiteln, wobei vor allem auf die Differenzierung zwischen der global und lokal formulierten Thermodynamik unter Einbeziehung der elektromagnetischen Felder eingegangen wird, erfolgt eine eingehende Anwendung auf die Phänomene der elektrischen Doppelschichten, wie sie an den Elektrodenoberflächen und bei den Kolloiden auftreten. Durchgerechnete Anwendungsbeispiele sind eingestreut. Zur konkreteren Darstellung des Inhaltes seien einige der 14 Kapitel aufgeführt: Lokale Formulierung der Thermodynamik – Lokale Gleichgewichtsthermodynamik in elektrochemischen Systeme-

men – Der Druck in Polarisierten Systemen – Gleichgewichtsverteilungen von Ionen und Dipolen im elektrischen Feld – Gleichgewichtseigenschaften der elektrochemischen ebenen diffusen Doppelschicht – Potentialverteilung Feld und Ladungsdichte in der elektrochemischen diffusen Doppelschicht – Assoziation und Dissoziation in der elektrochemischen diffusen Doppelschicht, usw. Mit Hilfe der Theorie der lokal formulierten Thermodynamik wird gezeigt, wie die sehr komplexen Problemstellungen vor allem in der diffusen Doppelschicht, die der gewöhnlichen global formulierten Thermodynamik nicht so ohne weiteres zugänglich sind, erfaßt werden können. Das Buch setzt sehr gute Kenntnisse der Gleichgewichtsthermodynamik sowie der Thermodynamik irreversibler Prozesse voraus und verlangt auch gute Grundlagen in theoretischer Physik und Mathematik.

F. Hügli

Praktikum der angewandten Radioaktivität. Von L. HERFORTH und H. KOCH. XII + 515 Seiten. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1968. Gebunden DM 48,-. – Das vorliegende Buch wendet sich vor allem an den Praktiker und zeigt anhand von zahlreichen Beispielen die Möglichkeiten eines Einsatzes radioaktiver Nuklide in Wissenschaft und Technik auf. Die Beispiele sind sehr geschickt ausgewählt worden und auch für den Anfänger klar und leicht verständlich beschrieben, so daß sich das Buch ganz besonders als Anleitung im Lehrbetrieb verwenden läßt. Recht nützlich dürften sich dabei die Tabellen im Anhang des Buches erweisen, wo für die gebräuchlichsten Nuklide unter anderem sogar Zerfallsschemata (oft auf das Wesentliche vereinfacht, für den Praktiker jedoch genügend) zu finden sind. Etwas vermißt wird dagegen, daß die radioaktiven Zerfallsgesetze, die bei jedem Arbeiten mit Radioaktivität eine wichtige Grundlage bilden, nicht behandelt, sondern nur ganz am Rande erwähnt werden. Trotz dieses kleinen Mangels kann das Buch sehr empfohlen werden.

H. R. von Gunten

Polyhedral Boranes. Von E. L. MUETTERTIES und WALTER H. KNOTH. 197 Seiten. Marcel Dekker, New York 1968. Gebunden \$ 13.50. – In den letzten Jahren ist eine ganze Reihe von recht umfangreichen Werken erschienen, die ein großes aufgestautes Tatsachenmaterial auf dem Gebiet der Borane sowie anderer Borverbindungen einem breiteren Publikum vorlegten. Es ist klar geworden, daß die Eigenart der Borchemie fast keine Analogie zur Chemie anderer Elemente, wie Kohlenstoff oder Aluminium, zuläßt, welche über rein formale Gesichtspunkte hinausgeht. Das vorliegende Buch von angenehm beschränktem Umfang versucht dem Problem des Verständnisses für die Besonderheit der polyedrischen Borane mit Hilfe von sinnvoll ausgewählten neueren Ergebnissen beizukommen statt durch Ausbreitung eines erdrückenden Tatsachenmaterials. Zunächst wird vom rein geometrischen Gesichtspunkt aus die Reihe der Borskelette diskutiert, welche sich von isolierten vieratomigen lückellos bis zu zwölffatomigen sowie kondensierten Polyedern erstreckt. Der derzeitige Stand quantenchemischer Betrachtungen über Bindungsverhältnisse, im besonderen der Aspekt der sozusagen dreidimensionalen Aromatizität, wird umrissen. An ausgewählten Reaktionen werden Struktur-Reaktivitäts-Fragen aufgegriffen, und danach wird die Synthese von halogenierten Boranen, von Ionen $\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$ und von Carboranen $\text{B}_n\text{C}_2\text{H}_{n+2}$, Thiaboranen, Carbaphosphaboranen sowie von Metallcarboranen und deren Derivaten diskutiert. Die Chemie der neueren Vertreter solcher Verbindungsklassen wird schließlich resümiert. Die zitierte Literatur stammt in überwiegender Maße aus dem Intervall 1962 bis 1967. Für den mit der Borchemie nicht besonders Vertrauten bietet sich Gelegenheit, einen Begriff vom Stand der Entwicklung und von sich antönenden Möglichkeiten auf diesem Gebiet zu erhalten.

W. Schneider

Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Processes. By M. SZWARC. XVI + 695 pages. Interscience-Wiley, New York/London 1969. Bound 260s. – In this monograph, Professor SZWARC extensively and critically reviews the mechanistic aspects of the electron transfer reactions and of the additions of carbanions to olefins and other unsaturated substrates. As excellent examples of such reactions are especially found in the field of anionic polymerization, the monograph turns out to be at the same time a review of the kinetic and mechanistic aspects of anionic polymerization processes. Special emphasis is put by the Author on the results obtained, largely by him and his associates, from the study of terminationless polymerization systems which give rise to living polymers. – After an introductory chapter and a chapter devoted to illustrate the applications of living polymers to synthetic polymer chemistry, in Chapter III the thermodynamics of carbanion addition and of polymerization are discussed. In Chapter IV, the elaborate techniques which are needed for kinetic studies of carbanions and ion-radicals are described. In Chapter V the Author discusses the behaviour of free ions, ion-pairs,

and their agglomerates and in Chapter VI he considers the problems of electron affinities, the electron transfer reactions and the disproportionation and dimerization of ion-radicals. In the remaining six chapters of the monograph, the various anionic polymerization processes—initiation, propagation and termination—are given explicit treatment and some special cases are considered. — The Author has brilliantly succeeded in the remarkably difficult task of writing an excellent monograph on a rapidly expanding research field that draws from many and largely different disciplines. Theories and practice of physical, organic and polymer chemistry are blended with great competence in a unified framework, to give an illuminating and stimulating picture of the present state of the field. — The volume is extremely well written in a lively even if rigorous style, and must be warmly recommended to all those investigators interested in the fields of carbanion chemistry and of anionic polymerization.

Gian Paolo Lorenzi

Weitere eingegangene und angekündigte Bücher

Besprechung vorbehalten

Die Zusammensetzung der Lebensmittel (Nährwert-Tabellen). III. Lieferung. Herausgegeben von S.W.SOUCEK, W.FACHMANN und H.KRAUT, bearbeitet von H.BOSCH. 200 Tabellenblätter. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1969.

Fortschritte der Verfahrenstechnik, Band 8 (1966/67). Herausgegeben von W.SPRINGE. XXVII + 1243 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1969. Gebunden DM 260,-.

Mechanisms of Molecular Migrations. Von B.S.THYAGARAJAN. Vol. 2. X + 464 Seiten. Interscience-Wiley, New York/London 1969. Gebunden 210s.

Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis. Edited by F.D.SNELL and C.HILTON. Vol. 7: *Benzene to Brewery Products*. XII + 712 Seiten. Interscience-Wiley, New York/London 1969. Gebunden 425s (Subskriptionspreis 310s).

Evolutionary Operation. A Method for Increasing Industrial Productivity. Von E.P.BOX und N.R.DRAPER. XII + 237 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1969. Gebunden 103s.

An Approach to Technical Translation. An Introductory Guide for Scientific Readers. Von C.A.FINCH. XII + 70 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1969. Broschiert 10s.

Degradation of Herbicides. Herausgegeben von P.C.KEARNEY und D.D.KAUFMAN. XII + 294 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Gebunden \$ 18.75.

Complexometry with EDTA and Related Reagents. Von T.S.WEST. 3., neubearbeitete Auflage. 235 Seiten. BDH Chemicals Ltd., Poole. Gebunden 50s.

Mises au point de chimie analytique organique, pharmaceutique et bromatologique. 18^e série. Publiées sous la direction de J.A.GAUTIER et P.MALANGEAU. 172 pages. Masson, Paris 1969. Broché 65 F.

Advances in Physical Organic Chemistry, Vol. 7. Herausgegeben von V.GOLD. X + 351 Seiten. Academic Press, London/New York 1969. Gebunden 90s.

Quantitative Problems in the Biochemical Science. Von R.MONTGOMERY und C.A.SWENSON. XIII + 308 Seiten. Verlag Freeman, San Francisco 1969. Broschiert 24s.

Moleküle und Leben. Einführung in die Molekularbiophysik. Von M.W.WOLKENSTEIN. XII + 443 Seiten. Verlag Thieme, Leipzig 1969. Gebunden MDN 56,-.

Les fluorures d'oxygène. Von P.ALLAMAGNY. Monographies de chimie minérale. Publiée sous la direction de A.CHRÉTIEN. XIV + 66 pages. Gauthier-Villars, Paris 1969. Broché 34 F.

Carbene, Carbenoide und Carben-Analoga. Von W.KIRMSE. Chemische Taschenbücher, Band 7. Herausgegeben von W.FOERST und H.GRÜNEWALD. XII + 260 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1969. Broschiert DM 18,-.

Elektrochemische Stromerzeugung. Von F.v.STURM. Chemische Taschenbücher, Band 5. Herausgegeben von W.FOERST und H.GRÜNEWALD. X + 189 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1969. Broschiert DM 16,-.

Characterization of Organometallic Compounds, Part I. Von M.TSUTSUI. VIII + 371 Seiten. Interscience-Wiley, New York/London 1969. Gebunden 140s.

Transfer and Storage of Energy by Molecules. Vol. 1: *Electronic Energy*. Von G.M.BURNETT und A.M.NORTH. XVI + 234 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1969. Gebunden 75s.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Terasil* / ® *Cibacebrillantgelb 6G*, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein neues brillantes, leicht grünstichiges Gelb in der Reihe unserer Dispersionsfarbstoffe. Das Produkt dient zudem als Kombinations-element für lichtechte, lebhaft Grüntöne. Es werden zwei Verkaufsbezeichnungen geführt:

Terasilbrillantgelb 6G wird auf Substraten aus Polyesterfasern eingesetzt. Hervorzuheben sind die sehr guten Echtheiten und das ausgezeichnete Aufziehverhalten, das auch die materialbedingte Streifigkeit von texturierten Artikeln zu decken vermag. Die gute Reservierung von Wolle und Cellulosefasern machen den Farbstoff für den Einsatz in entsprechenden Mischungen geeignet. Dank dem hervorragenden Trockenhitzeverhalten wird *Terasilbrillantgelb 6G* für Permanent-Preßartikel empfohlen.

Cibacebrillantgelb 6G eignet sich zum Färben von Triacetatfaserstoffen, wobei auch hier das ausgezeichnete Echtheitsniveau hervorzuheben ist.

® *Sapamin AK*, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein neues, waschbeständiges Weichgriffmittel für textile Substrate aus Polyamid- und Polyacrylnitrilfasern oder Wolle sowie für Mischartikel mit diesen Fasern. Das Produkt zeichnet sich durch seine einfache Handhabung aus; es ist leicht gießbar und mit kaltem Wasser auf die gewünschte Einsatzkonzentration zu verdünnen. *Sapamin AK* läßt sich im Ausziehverfahren oder durch Foulardieren applizieren. Der ohne Katalysatorzusatz und ohne Kondensation waschbeständige Weichgriff läßt sich auch aus langen Flotten oder im Färbebad gemeinsam mit kationischen Farbstoffen erzielen. Ferner erreicht das Produkt eine gut antistatische Wirkung, besonders auf Polyamidfasern.

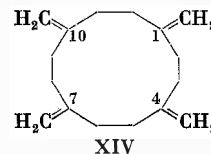
® = Registrierte Marke.

Fluka-Katalog 7/1969

Kürzlich ist der neue Katalog der Fluka AG in Buchs (Schweiz) erschienen. Er führt im A4-Format auf etwa 600 Seiten über 10000 Chemikalien auf. Biochemikalien, Organische Reagenzien und Zwischenprodukte, Naturstoffe und viele andere Verbindungen sind in alphabetischer Reihenfolge aufgeführt. Jedes Produkt ist durch einen quantitativ definierten Reinheitsgrad umschrieben; viele zusätzliche Spezifikationen sind bei den einzelnen Produkten angegeben. Ein Summenformelregister erleichtert dem Chemiker das Auffinden bestimmter Verbindungen, eine lineare Formel ist im Text bei jedem Produkt aufgeführt.

Erratum

In der Kurzen Mitteilung von E.BUCHTA und A.KRÖNIGER im Juniheft 1969 wurde die Formel XIV durch ein Versehen falsch gesetzt. Sie heißt richtig:



1,4,7,10-Tetramethylen-cyclododecan

Auf der gleichen Seite (227) ist in Note⁹ der dritte Namen in J. PUCKNAT zu ändern.

Der Einfluß der Donorzahl des Lösungsmittels auf chemische und elektrochemische Vorgänge*

Von V. GUTMANN

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Summary

Complex formation in donor solvents is favoured by decreasing donor number of the solvent molecules and by increasing donor number of the ligand to be coordinated. The solvation of metal ions is discussed for both hard and soft ions. It is shown that the solvation entropies are negative and contributing considerably to the free enthalpy of solvation when the metal ions are hard. The ionising properties of a solvent are shown to be related to the donor properties of the solvent molecules.

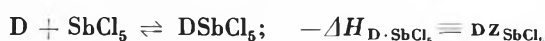
1. Einleitung

Vom koordinationschemischen Standpunkt können die Lösungsmittel in Donor- und Akzeptorlösungsmittel eingeteilt werden¹. Unter den Donorlösungsmitteln werden zahlreiche vielseitig verwendbare Lösungsmittel angetroffen, z. B. Wasser, Alkohole, Ketone, Säureamide, flüssiges Ammoniak, Nitrile, Tributylphosphat, Dimethylsulfoxid u. a. Sie reagieren bevorzugt mit Akzeptoren, zu denen Metallionen gehören. Akzeptorlösungsmittel, wie SO₂, BrF₃ oder HgBr₂, reagieren mit Donoren. Wasser kann sowohl als Donormolekül (über den Sauerstoff) als auch als Akzeptormolekül (unter Errichtung von Wasserstoffbrückenbindungen) fungieren und verdankt u. a. diesem Umstand seine vielseitige Anwendbarkeit als Lösungsmittel. Der größeren Bedeutung der Donorlösungsmittel entsprechend, wollen wir uns im folgenden ausschließlich mit ihnen befassen.

2. Die Donorzahl

Die sogenannte Donorzahl^{1,2} (man sollte vielleicht besser sagen: «Donorintensität»)** ist eine der Messung leicht zugängliche Größe, welche ein Maß für das Koordinationsvermögen eines Donorlösungsmittels darstellt³. Die Donorzahl DZ_{SbCl_5} ist definiert als der negative ΔH -Wert der Reaktion des Donormoleküls mit

dem Akzeptor Antimon(V)chlorid in hochverdünnter Lösung von 1,2-Dichloräthan^{1,2}:



In der Donorzahl sind alle zur Errichtung der koordinativen Bindung zwischen Antimon(V)chlorid und dem Donorlösungsmittel erforderlichen Faktoren mit inbegriffen, so auch die Wirkung des elektrischen Dipolmomentes der Lösungsmittelmoleküle, welche für die

Tabelle 1. Donorzahl DZ_{SbCl_5} und Dielektrizitätskonstante (DEK) einiger Lösungsmittel

Lösungsmittel	DZ_{SbCl_5}	DEK
1,2-Dichloräthan	—	10,1
Sulfurylchlorid	0,1	10,5
Thionylchlorid	0,4	9,2
Acetylchlorid	0,7	15,8
Tetrachloräthylencarbonat	0,8	2,5
Benzoylchlorid	2,3	23,0
Nitromethan (NM)	2,7	35,9
Dichloräthylencarbonat	3,2	31,6
Nitrobenzol (NB)	4,4	34,8
Essigsäureanhydrid	10,5	20,7
Benzonitril	11,9	25,2
Selenoxychlorid	12,2	46,0
Acetonitril (AN)	14,1	38,0
Sulpholan	14,8	42,0
Propandiol-1,2-carbonat (PDC)	15,1	69,0
Benzylcyanid	15,1	18,4
Äthylensulfid	15,3	41,0
iso-Butyronitril	15,4	20,4
Propionitril	16,1	27,7
Äthylencarbonat	16,4	89,1
Phenylphosphoroxydifluorid	16,4	27,9
Methylacetat	16,5	6,7
n-Butyronitril	16,6	20,3
Aceton	17,0	20,7
Äthylacetat	17,1	6,0
Wasser	18,0	81,0
Phenylphosphoroxydichlorid	18,5	26,0
Diäthyläther	19,2	4,3
Tetrahydrofuran (THF)	20,0	7,6
Diphenylphosphoroxychlorid	22,4	—
Trimethylphosphat (TMP)	23,0	20,6
Tributylphosphat (TBP)	23,7	6,8
Dimethylformamid (DMF)	26,6	36,1
N,N-Dimethylacetamid (DMA)	27,8	28,9
Dimethylsulfoxid (DMSO)	29,8	45,0
N,N-Diäthylformamid	30,9	—
N,N-Diäthylacetamid	32,2	—
Pyridin	33,1	12,3
Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA)	38,8	30,0

* Vorgetragen in der Berner Chemischen Gesellschaft am 7. Februar 1969.

** Für den Hinweis danke ich Herrn Professor G. SCHWARZENBACH, Zürich.

¹ V. GUTMANN, *Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions*, Verlag Springer, Wien/New York 1968.

² V. GUTMANN und E. WYCHERA, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* 2 (1966) 257.

³ V. GUTMANN, *Rev. Chim. Min.* 3 (1967) 941.

elektrostatische Wechselwirkung zwischen Donorlösungsmittel und Akzeptor von Bedeutung ist.

Aus Tabelle 1 ist zu entnehmen, daß z. B. Nitrobenzol ein sehr schwacher, Dimethylsulfoxid ein sehr starker Donor ist. Wasser steht etwa in der Mitte, doch ist die Hydratation von Metallionen häufig stärker, als die Donorzahl erwarten ließe (siehe Abschnitt 4).

Die Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten derselben Reaktionen^{4,5} in hochverdünnten Lösungen

$$K_{D \cdot SbCl_5} = \frac{c_D \cdot SbCl_5}{c_D \cdot c_{SbCl_5}}$$

zeigen lineare Abhängigkeit von der Donorzahl¹⁻³ (Abb. 1).

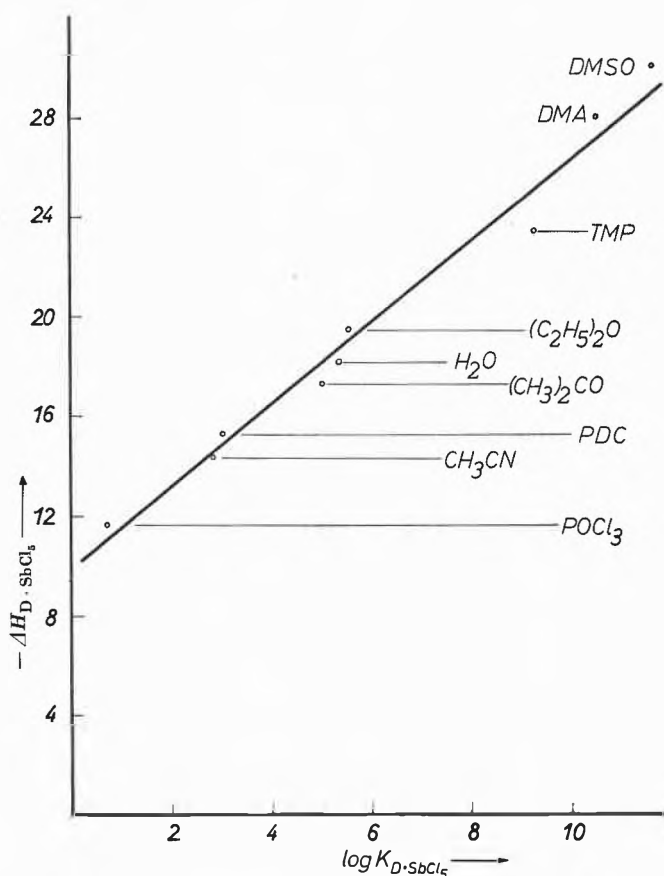


Abb. 1. Beziehung zwischen $-\Delta H_{D \cdot SbCl_5}$ und $\log K_{D \cdot SbCl_5}$ für verschiedene Donorlösungsmittel D

Je höher die Donorzahl eines Lösungsmittels, um so größer ist die Wechselwirkung mit Akzeptoren, und damit um so stärker die Bindung an Metallionen. Das Koordinationsvermögen steht in keinem unmittelbaren Zusammenhang zur Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, da die elektrostatischen Beiträge bei der

Errichtung der kovalenten Bindung mit Antimon(V)-chlorid nur eine untergeordnete Rolle spielen (über die Verhältnisse bei solvatisierten Metallionen siehe Abschnitt 4).

Die Reihung der Donorstärken bleibt gegenüber anderen Akzeptormolekülen (A) wie Jod oder Antimon(III)-chlorid, welche schwächere Akzeptoren sind als Antimon(V)-chlorid, dieselbe^{2,3} (Abb. 2).

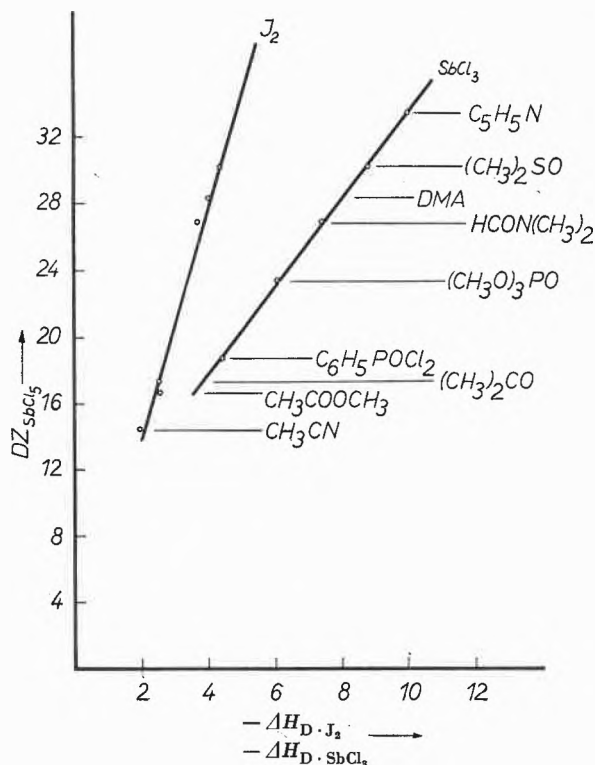


Abb. 2. Beziehung zwischen $-\Delta H_{D \cdot SbCl_5}$ (DZ_{SbCl_5}) und $-\Delta H_{D \cdot A}$ für $A = J_2$ und $A = SbCl_3$ mit verschiedenen Donorlösungsmitteln D

Die Donorzahl ist näherungsweise ein Maß für die Wechselwirkung des Donorlösungsmittels mit einem beliebigen Akzeptormolekül. Spezifische Wechselwirkungen müssen jedoch mitunter zusätzlich berücksichtigt werden, so vor allem bei der Koordination von Metallionen mit Lösungsmittelmolekülen.

Kennt man die ΔH -Werte für die Koordinationsreaktion zwischen einem Akzeptor A und zwei Donoren, deren Donorzahlen bekannt sind, so läßt sich auf Grund der angenähert linearen Beziehung zwischen $-\Delta H_{D \cdot A}$ und $-\Delta H_{D \cdot SbCl_5}$ der $\Delta H_{D \cdot A}$ -Wert für einen anderen Donor D' graphisch ermitteln (Abb. 2)⁶.

Die graphische Vorgangsweise zur Vorhersage von Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen ist einfacher und voraussetzungsloser als die von DRAGO und WAYLAND⁷ vorgeschlagene Methode, welche ebenso viele Meßpunkte erfordert wie die empirisch-graphische Methode¹.

⁴ V. GUTMANN, A. STEININGER und E. WYCHERA, *Mh. Chem.* 97 (1966) 460.

⁵ V. GUTMANN, E. WYCHERA und F. MAIRINGER, *Mh. Chem.* 97 (1966) 1265.

⁶ V. GUTMANN, *Coord. Chem. Rev.* 2 (1967) 239.

⁷ R. S. DRAGO und B. B. WAYLAND, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 3751.

3. Reaktion von Solvatkomplexen mit Konkurrenzliganden

Die Bildung von Hexachloroantimonat aus Antimon(V)chlorid und Chloridionen geht ohne Lösungsmittel nicht vor sich. In einem donierenden Lösungsmittel stellt die Reaktion einen Ligandentausch Donorlösungsmittelmolekül $\rightarrow$ Chloridionen dar:

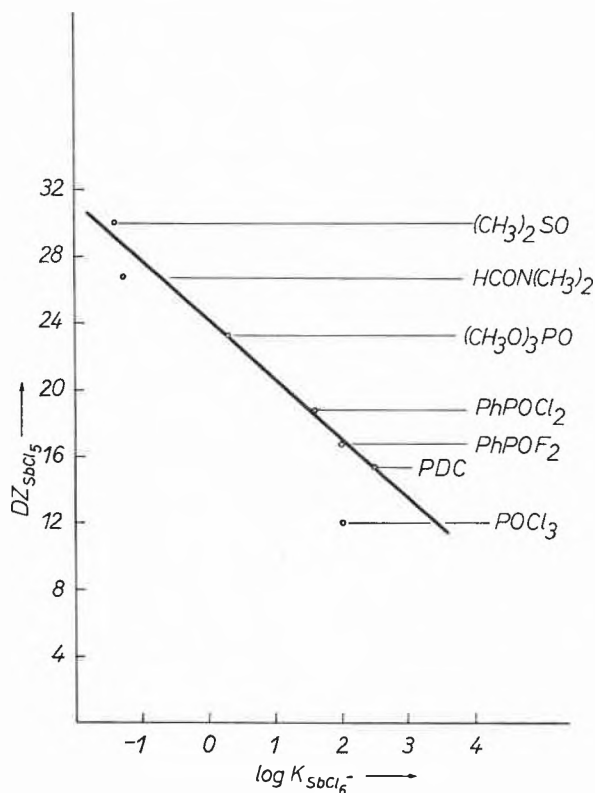
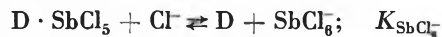
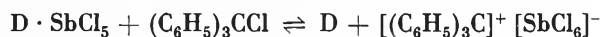


Abb. 3. Abhängigkeit von $\log K_{SbCl_6^-}$ von der Donorzahl des Solvens



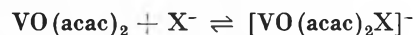
Verfolgt man diese Reaktion in Lösungsmitteln verschiedener Donorzahl, z. B. unter Verwendung von Triphenylchloromethan als Chloridionendonator,



so zeigt sich, daß mit steigender Donorzahl des Lösungsmittels D die Gleichgewichtskonstante $K_{SbCl_6^-}$ abnimmt² (Abb. 3). Je größer die Donorzahl des Konkurrenzliganden (in diesem Falle des Chloridions) im Vergleich zu derjenigen des Lösungsmittelmoleküls ist, um so größer ist die Stabilitätskonstante des gesuchten Komplexes in diesem Medium (Abb. 3).

Zur Ausführung derartiger komplexchemischer Umsetzungen wird man daher ein Lösungsmittel niedriger Donorzahl verwenden, vor allem dann, wenn der Konkurrenzligand selbst ein schwacher Donor ist. Ist jedoch der Konkurrenzligand ein starker Donor, dann kann auch ein Lösungsmittel höherer Donorzahl verwendet werden, was vielfach Vorteile bringt.

Es ist daher von Interesse, näherungsweise die Donorzahlen von Konkurrenzliganden zu kennen. Für Halogenid- und Pseudohalogenidionen sind diese nicht auf kalorimetrischem Wege gegenüber Antimon(V)chlorid feststellbar, da Austauschreaktionen zu erwarten sind⁸. Es wurden daher Gleichgewichtsmessungen der Reaktionen



auf spektrophotometrischem Wege in Lösungsmitteln niedriger Donorzahl ausgeführt⁸ und aus diesen die Donorzahlen abgeschätzt (Abb. 4).

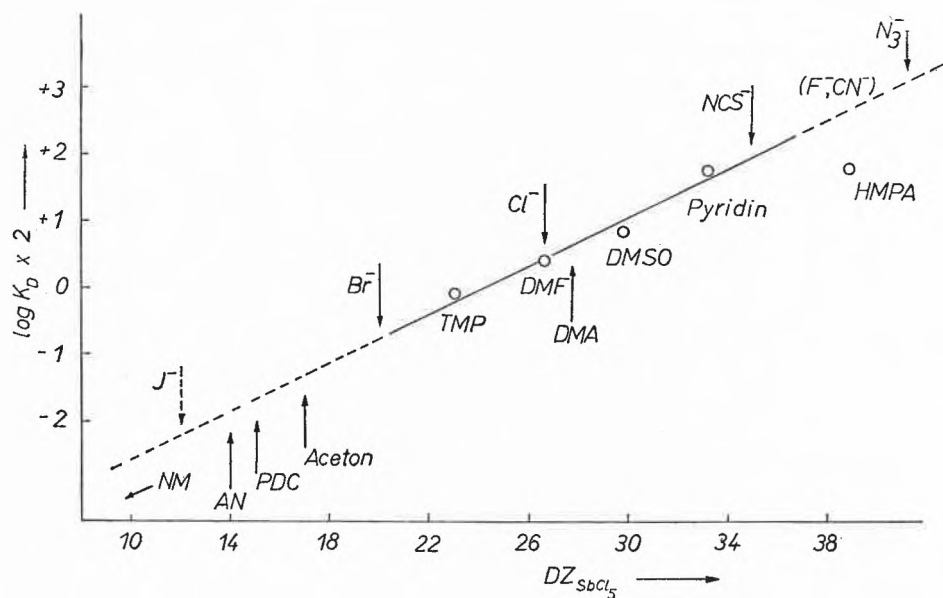


Abb. 4. Donorzahlen von komplexierenden Anionen

⁸ V. GUTMANN und U. MAYER, *Mh. Chem.* 99 (1968) 1383.

4. Solvation von Metallionen

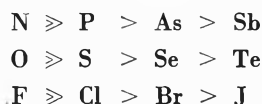
Bei der Solvation von Metallionen



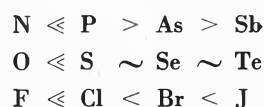
treten spezifische Wechselwirkungen entweder aus sterischen Gründen auf oder durch die Errichtung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen koordinierten Lösungsmittelmolekülen. So ist die Hydratation von Metallionen häufig stärker als die Solvation mit Lösungsmittelmolekülen höherer Donorzahl, da die einzelnen koordinierten Wassermoleküle über Wasserstoffbrückenbindungen untereinander gebunden werden und damit das eingeschlossene Metallion fest umschließen («Royal core of water molecules»)⁹⁻¹².

Die elektrostatischen Anteile bei der Hydratation von Metallionen lassen sich nicht genau angeben.

In diesem Zusammenhang sei auf diejenigen spezifischen Eigenschaften sowohl von Akzeptoren als auch von Donoren verwiesen, welche zur Gruppe (a) gehörig oder «hart» bzw. als zur Gruppe (b) gehörig oder «weich» unterschieden werden^{13,14}. Harte Akzeptoren sind schwer polarisierbar und reagieren bevorzugt mit leichten Donoratomen^{14,15}:



Weiche Akzeptoren sind leicht polarisierbar und reagieren bevorzugt mit schwereren Donoratomen:



Allgemein gilt die Regel, daß harte Akzeptoren bevorzugt mit harten Donoren reagieren, während weiche Akzeptoren weiche Donoren bevorzugen^{14,15}.

Die Alkalimetallionen gehören zu den «harten» Akzeptoren, Ti^{3+} jedoch zu den «weichen». Bei der Solvation eines harten Metallions mit einem harten Donor – die betrachteten Donorlösungsmittel sind ziemlich hart – spielen die elektrostatischen Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle. Da Wasser ein harter Donor ist, ist die Hydratation der Alkalimetallionen im wesentlichen auf elektrostatische Ion–Dipol–Wechselwirkung zurückzuführen.

Die Hydratationsenthalpien der Alkalimetallionen sind untereinander ähnlich und wesentlich kleiner als diejenigen zahlreicher anderer, weniger harter Metallionen, bei denen die chemische Donor–Akzeptor–Wechselwirkung (unter Errichtung mehr oder weniger kovalenter Bindungen) höhere Hydratationsenergie bedingt.

Die vorwiegend elektrostatische Wechselwirkung der Hydratation der Alkalimetallionen sollte dafür verantwortlich sein, daß die hydratisierten Alkalimetallionen in Wasser keine Brönsted-Säuren darstellen. Die Wassermoleküle sind nicht koordinativ gebunden und verhalten sich (auch in der Hydratationssphäre) analog oder zumindest sehr ähnlich wie die ungebundenen Wassermoleküle; ihre Acidität ist außerordentlich gering.

Tabelle 2. Hydratationsenthalpien und pK_s -Werte von Paaren von Aquoionen gleicher Ladung und ähnlicher Ionengröße

Aquo- ionen	Eigen- schaft	r [Å]	$-\Delta H$ [kcal/mol]	pK_s in Wasser bei 25°
Na^+	hart	0,96	93	≈ 14
Cu^+	weich	0,95	115	< 11
K^+	hart	1,33	73	≈ 14
Ag^+	weich	1,26	112	≈ 10
Mg^{2+}	hart	0,65	437	12,2
Cu^{2+}	weich	0,69	499	7,3
Ca^{2+}	hart	0,99	362	12,6
Cd^{2+}	weich	0,97	428	9,0
Sr^{2+}	hart	1,13	327	13,1
Hg^{2+}	sehr weich	1,10	443	3,6

Wie Tabelle 2 zeigt, ist bei gleicher Ladung und ähnlichem Ionenradius r die Hydratationsenthalpie $-\Delta H$ größer bei einem weichen als bei einem harten Metallion. Umgekehrt sind harte Metallionen wesentlich schwächere Säuren in Wasser als weiche Metallionen.

Beide Effekte sind auf die bei weichen Metallionen stärker kovalenten Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel Wasser zurückzuführen. Dadurch sind die koordinierten Wassermoleküle stärker deformiert und leichter deprotonierbar als in weniger kovalent gebundenen Aquoionen.

Die Lage des Halbwellenpotentials eines Komplexions wird durch seine Stabilität beeinflusst¹⁶⁻¹⁸. Je stabiler der Komplex, um so negativer ist sein Halbwellenpotential. Bei Komplexen mit mehreren Liganden ist es möglich, aus den Verschiebungen des Halbwellenpotentials die konsekutiven Stabilitätskonstanten zu berechnen¹⁷.

Die Solvation eines Ions ist eine Komplexierung durch die Lösungsmittelmoleküle. Daher sind die Lagen

⁹ L. I. KATZIN und E. GEVERT, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 5457.

¹⁰ C. K. JØRGENSEN, *Inorganic Complexes*, Academic Press, London/New York 1963, S. 21 ff.

¹¹ L. I. KATZIN, *J. Chem. Physics* 23 (1955) 2055.

¹² L. I. KATZIN, *J. Chem. Physics* 36 (1962) 3034.

¹³ S. ÅHRLAND, J. CHATT und N. R. DAVIES, *Quart. Rev.* 12 (1958) 265.

¹⁴ R. G. PEARSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 3533.

¹⁵ S. ÅHRLAND, *Structure & Bonding* 1 (1966) 207, 5 (1968) 118.

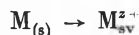
¹⁶ I. M. KOLTHOFF, *J. Polarogr. Soc.* 10 (1964) 22.

¹⁷ D. DE FORD und D. N. HUME, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 5321.

¹⁸ A. A. VLČEK, *Progr. Inorg. Chem.* 5 (1963) 211.

der polarographischen Halbwellenpotentiale eines Ions in verschiedenen Lösungsmitteln ein Maß der Stabilität des jeweiligen Solvatkomplexes.

Der Standardwert der freien Enthalpie ΔG^0 der Reaktion



steht im unmittelbaren Zusammenhang mit dem Standardelektrodenpotential E^0 des Systems $M_{(s)}/M_{sv}^{z+}$ auf Grund der Beziehung:

$$\Delta G^0 = -z F E^0.$$

Das Standardelektrodenpotential des solvatisierten Metallions kann unter Zuhilfenahme eines Born-Haber-Kreisprozesses bestimmt werden aus der Sublimationsenthalpie des Metalls ΔH_s , dem Ionisierungspotential I und der Solvationsenthalpie ΔH_{sv} des Metallions. Da ΔH_s und I für ein gegebenes Metallion konstante Größen sind, ist E^0 für ein Metallion in einem gegebenen Lösungsmittel eine Funktion der freien Solvationsenthalpie.

Da für polarographisch reversibel abgeschiedene Ionen das Halbwellenpotential eine Funktion des Elektrodenpotentials ist (für ein gegebenes Metall ist die Löslichkeit im Quecksilber und die Amalgamisierungsenthalpie ebenfalls gegeben), ist für reversible Reaktionen die Lage des Halbwellenpotentials ein Maß der freien Solvationsenthalpie¹⁹:



Allerdings müssen, um die Halbwellenpotentiale eines Metallions in verschiedenen Lösungsmitteln vergleichen zu können, die Diffusionspotentiale eliminiert werden. Hierzu dient die Verwendung eines sogenannten «Bezugsions», welches in allen Lösungsmitteln praktisch unsolvatisiert sein soll, d. h. sein Halbwellenpotential ist unabhängig von der Natur des Lösungsmittels. Die ursprünglich vorgeschlagenen Alkalimetallionen^{20,21} erfüllen diese Bedingungen nur sehr unzureichend, wie aus den nicht unwesentlichen elektrostatischen Wechselwirkungen mit den Lösungsmitteln hervorgeht (Tabelle 2).

Das Bisbiphenylchrom(I)ion erwies sich als hervorragend geeignetes Bezugsion^{22,23}. Werden die Halbwellenpotentiale auf dasjenige des Bezugsions im betreffenden Lösungsmittel bezogen, so ergibt sich eine Beziehung zwischen dem Halbwellenpotential eines Ions in verschie-

denen Lösungsmitteln und der Donorzahl desselben²⁴. Mit zunehmender Donorzahl des Lösungsmittels wird das Halbwellenpotential zu negativeren Werten verschoben.

Abb. 5 zeigt den Zusammenhang zwischen dem Halbwellenpotential einiger Metallionen in verschiedenen Lösungsmitteln und der Donorzahl des Lösungsmittels, was etwa dem Zusammenhang zwischen der freien Solvationsenthalpie ΔG_{sv}^0 des betreffenden Metallions und der Koordinationsfähigkeit des Lösungsmittels entspricht²⁴. Wie nicht anders zu erwarten, ist die freie Solvationsenthalpie eines Ions in einem Lösungsmittel hoher Donorzahl größer als in einem schwach donierenden Lösungsmittel.

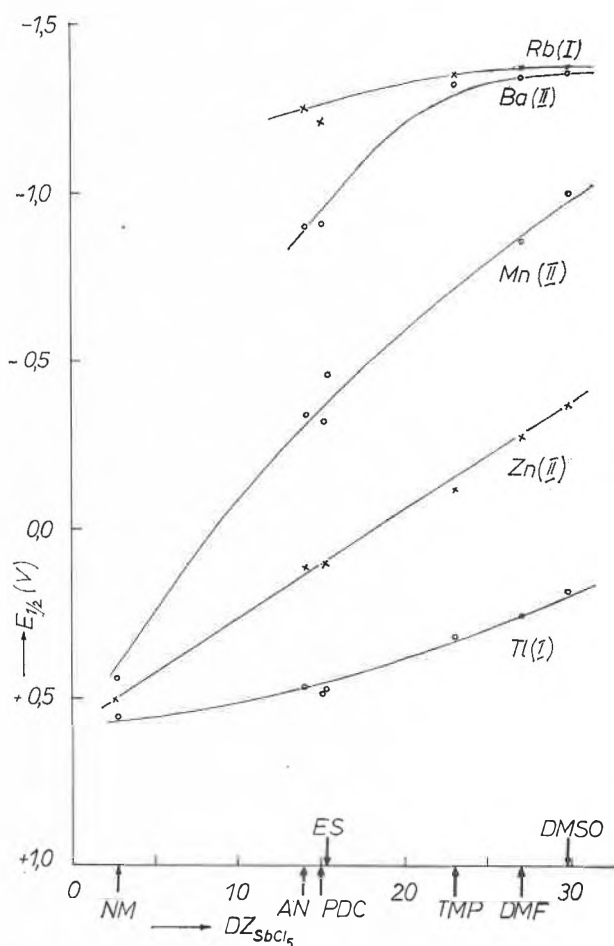


Abb. 5. Abhängigkeit des $E_{1/2}$ verschiedener Metallionen in verschiedenen Donorlösungsmitteln von der Donorzahl des Lösungsmittels

Die quantitative Beziehung zwischen diesen beiden Größen ist jedoch für harte Metallionen anders als für weiche Metallionen. Ein annähernd linearer Zusammenhang besteht bei denjenigen Metallionen, welche etwa an der Grenze hart-weich stehen, z. B. Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+}

¹⁹ V. GUTMANN, G. PEYCHAL-HEILING und M. MICHELMAYR, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* 3 (1967) 501.

²⁰ W. A. PLESKOW, *Usbech. Khim.* 16 (1947) 254; ref. in *Chem. Zbl.* 1947, II, 1645.

²¹ A. A. VLČEK, *Chem. Listy* 48 (1954) 1863.

²² V. GUTMANN und G. PEYCHAL-HEILING, unveröffentlicht.

²³ A. A. VLČEK, *Z. anorg. allg. Chem.* 304 (1960) 109.

²⁴ V. GUTMANN und R. SCHMID, unveröffentlicht.

oder Ni^{2+} . Bei harten Metallionen sind in Lösungsmitteln hoher Donorzahl die Halbwellenpotentiale und damit annähernd die freien Solvatationsenthalpien von Na^+ , Rh^+ oder Ba^{2+} in weit geringerem Maße von der Donorzahl des Solvens abhängig als in Lösungsmitteln geringerer Donorzahl. – Dies kann bedeuten, daß bei harten Metallionen:

- die Donoreigenschaften stark donierender Lösungsmittel nur zu einem Teil ausgenützt werden, was mit dem stark elektrostatischen Charakter der Solvatbindung im Einklang steht, und
- sofern man die Donorzahl des Lösungsmittels in grober Annäherung als ein Maß für die Solvatationsenthalpie der Metallionen auffassen darf – die entropischen Anteile größere Beiträge zur freien Solvatationsenthalpie liefern als bei weichen Metallionen; die Entropieterme treten im Vergleich zu den Enthalpien um so stärker in den Vordergrund, je höher die Donorzahl des Lösungsmittels und je härter das Metallion ist.

Dementsprechend spielen in Wasser die entropischen Beiträge zur freien Solvatationsenthalpie harter Metallionen eine größere Rolle als diejenigen weicher Metallionen. Bei weniger harten Metallionen sind die entropischen Anteile weniger bedeutend, d. h. die Solvation stellt eine Komplexbildung unter wesentlicher Beteiligung kovalenter Anteile dar, ähnlich wie die Koordination an Antimon(V)chlorid. Dies ist die Ursache dafür, daß für zahlreiche Koordinationsreaktionen in nicht-wäßrigen Lösungen, vor allem solche für Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} und mitunter auch Cu^{2+} , angenäherte Voraussagen mit Hilfe der Donorzahl getroffen werden können.

Im solvatisierten Zustand herrscht größere Ordnung als im unsolvatisierten. Daher sind die Solvatationsentropien negativ, vor allem für die Wechselwirkung harter Metallionen mit harten Lösungsmittelliganden. Bei den in wäßriger Lösung festgestellten Verhältnissen, nämlich der Regel, daß hart–hart unter Entropievermehrung reagieren, handelt es sich um Reaktionen hydratisierter Ionen, bei deren Wechselwirkung ein zumindest teilweiser Abbau der Hydrathüllen und daher eine Verminderung des Ordnungszustandes erfolgt. Man sollte daher jeweils genau angeben, um welche Art von Reaktionstypus es sich handelt.

Bei der polarographischen Reduktion von Metallionen in den elementaren Zustand an der Quecksilberelektrode wird das solvatisierte Metallion von der Solvathülle befreit; die Abhängigkeit des Reduktionspotentials von der Solvatisierungsenthalpie ist daher verständlich.

Aber auch bei verschiedenen polarographischen Reduktionen, welche zu solvatisierten Ionen in Lösung führen, wird die Beziehung zwischen der Lage des polarographischen Halbwellenpotentials und der Donorzahl des Lösungsmittels aufgefunden.

Tabelle 3. Lage der Halbwellenpotentiale des Redoxvorganges $\text{Eu(III)} - \text{Eu(II)}$ in Lösungsmitteln verschiedener Donorzahl

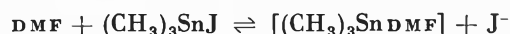
Lösungsmittel	DZ_{SbCl_5}	DEK (25°)	η 25° [cp]	$E_{1/2}$ für $\text{Eu(III)} - \text{Eu(II)}$ gegenüber $(\text{Ph}_2)_2\text{CrJ}$
Acetonitril	14,1	39	0,35	+ 0,94
Propandiol-1,2-carbonat	15,1	69	0,37	+ 0,81
Trimethylphosphat	23,0	21	2,32	+ 0,34
N,N-Dimethylformamid	26,6	37	0,80	+ 0,00
N,N-Dimethylacetamid	27,8	38	0,92	+ 0,08
Dimethylsulfoxid	29,8	47	1,99	– 0,15

Wie Tabelle 3 zeigt, wurde dies beim Studium der Reduktionswelle $\text{Eu(III)} - \text{Eu(II)}$ in Abhängigkeit vom Lösungsmittel mit Tetraäthylammoniumperchlorat als Leitsalz und gegenüber Bisbiphenylchrom(I) als Bezugssubstanz gezeigt²⁵. Demnach ist zur Reduktion zumindest ein teilweiser Abbau der Solvathülle erforderlich.

5. Ionisation und elektrolytische Dissoziation

Bei der Bildung von Elektrolytlösungen durch Lösen kovalenter Verbindungen in einem Lösungsmittel muß zwischen Ionisation und elektrolytischer Dissoziation unterschieden werden. Die Ionisation einer kovalenten Bindung in einem Lösungsmittel wird um so eher erfolgen, je stärker koordinierend das Lösungsmittel wirkt, da durch Koordination die heterolytische Spaltung einer kovalenten Bindung gefördert wird. Diese Erscheinung wurde anhand der Leitfähigkeit des Trimethylzinnjodids in Lösungsmitteln verschiedener Donorzahl zunächst qualitativ bestätigt²⁶. Trimethylzinnjodid gibt in Nitrobenzol ($DEK = 36$, $DZ_{\text{SbCl}_5} = 4,4$) eine nicht leitende Lösung, weil eine Ionisation durch das schwach donierende Lösungsmittel praktisch nicht stattfindet und dementsprechend keine Ionen zur elektrolytischen Dissoziation zur Verfügung stehen.

In Dimethylformamid, welches etwa dieselbe Dielektrizitätskonstante, aber eine ungleich höhere Donorzahl als Nitrobenzol besitzt ($DZ_{\text{SbCl}_5} = 29,8$), leitet die Lösung den elektrischen Strom hervorragend; die Verbindung ist weitgehend ionisiert, da die Lösung der $\text{Sn}-\text{J}$ -Bindung nur unter Koordination eines Lösungsmittelmoleküls erfolgt, und die Ionen sind elektrolytisch dissoziiert.



Um den Einfluß der Donorzahl verschiedener Lösungsmittel in einem Medium konstanter Dielektrizitätskonstante zu erfassen, wurden Leitfähigkeitsmessungen dieser Verbindung in Nitrobenzol jeweils bei Gegenwart

²⁵ V. GUTMANN und G. PEYCHAL-HEILING, unveröffentlicht.

²⁶ V. GUTMANN und U. MAYER, unveröffentlicht.

eines geringen Überschusses des Donorlösungsmittels durchgeführt²⁶.

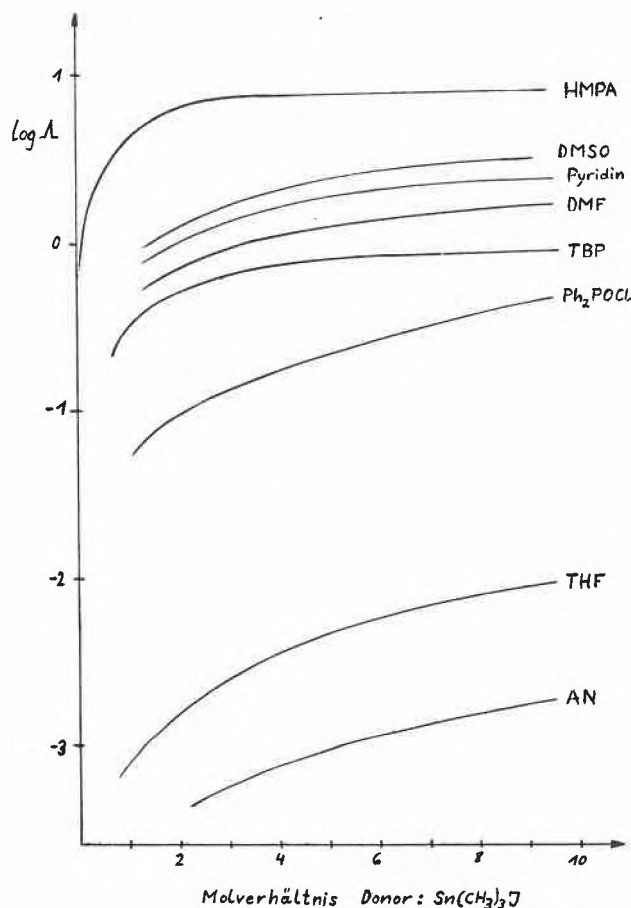


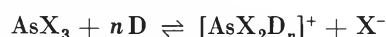
Abb. 6. Leitfähigkeiten der Lösungen von D und $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{J}$ in Nitrobenzol

Die in Abb. 6 dargestellten Ergebnisse zeigen deutlich den dominierenden Einfluß der Koordinationsfähigkeit der Lösungsmittelmoleküle. Die elektrolytische Dissoziation, bei welcher die DNEK eine hervorragende Rolle spielt, kann erst nach dem Vorliegen von Ionen eintreten. Es werden aber um so mehr Ionen gebildet, je höher die Donorzahl des Lösungsmittels ist.

Der Einfluß der Donoreigenschaften des Lösungsmittels auf die Ionisation der Trihalogenide des Arsens und Antimons läßt sich aus den Ergebnissen kalorimetrischer und konduktometrischer Untersuchungen ableiten²⁷. Die ΔH -Werte nehmen bei den Arsen(III)halogeniden nicht nur mit zunehmender Donorzahl des Lösungsmittels, sondern auch vom Chlorid zum Jodid zu. Derselbe Gang ist bei den Antimon(III)halogeniden in Lösungsmitteln sehr hoher Donorzahl, nämlich in Hexamethylphosphorsäuretriamid und in Dimethylacetamid, feststellbar. Gleichzeitig steigen die Leitfähigkei-

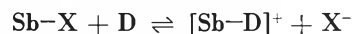
ten. Es zeigt dies, daß die Jodide stärker ionisiert sind als die Chloride.

Die Ionisation

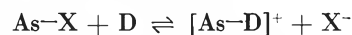


erfolgt um so leichter, je höher die Donorzahl des Lösungsmittels und je kleiner die Donorzahl des Halogenidions ist. Da letztere vom Chloridion (DZ etwa 28) zum Jodidion (DZ etwa 12) abnehmen, erfolgt die Ionisation am besten beim Arsen(III)jodid in Hexamethylphosphorsäuretriamid HMPA (DZ_{SbCl₃} = 38).

Analog sind die Verhältnisse in Lösungen der Antimon(III)halogenide in HMPA²⁷. Da die Sb-X-Bindungen stärker sind als die entsprechenden As-X-Bindungen, ist der Austausch



und damit die Ionisation der Antimon(III)halogenide schwieriger als diejenige der Arsen(III)halogenide.



HMPA ist als Donor stark genug, um teilweise die Ionisation, und zwar zunehmend vom Chlorid zum Jodid, zu bewirken. In Dimethylacetamid ist die Ionisation weniger ausgeprägt, und in Tributylphosphat entstehen in erster Linie die nicht ionisierten Komplexe SbX_3D .

6. Koordinationschemische Reaktionen

Es wurde schon darauf hingewiesen, daß für das koordinationschemische Verhalten in den Lösungen die Donoreigenschaften sowohl des Lösungsmittels als auch der Konkurrenzliganden von großer Bedeutung sind. Das Jodidion hat eine Donorzahl von etwa 12, das Bromidion von etwa 19 und das Chloridion von etwa 28⁸. In stark donierenden Lösungsmitteln wird daher die Bildung der Jodokomplexe von harten Metallionen kaum möglich sein, während die Bildung von Chlorokomplexen in Lösungsmitteln auch hoher Donorzahl, z.B. in Dimethylsulfoxid, möglich ist^{1,6}. Dementsprechend sind die Jodide und Bromide von Kobalt(II) in Dimethylsulfoxid praktisch vollständig ionisiert^{6,28}. Auch Zusatz eines großen Überschusses der Konkurrenzliganden Jodid- bzw. Bromidion kann keine Halogenidkoordination am Metallion hervorrufen. Kobalt(II)jodid und Kobalt(II)bromid sind in Dimethylsulfoxid praktisch vollkommen ionisiert^{6,28}. Hingegen ist die Bildung derartiger Jodo- und Bromokomplexe, wie $[\text{CoX}_4]^{2-}$, in

²⁷ V. GUTMANN und H. CZUBA, *Mh. Chem.* 100 (1969) 708.

²⁸ V. GUTMANN in *New Pathways in Inorganic Chemistry*, Ed. E. A. V. EBSWORTH, A. G. MADDOCK und A. G. SHARPE, Cambridge University Press, 1968.

einem Lösungsmittel geringerer Donorzahl, z. B. Acetonitril, ohne weiteres möglich.

Löst man ein Halogenid in einem Lösungsmittel, dessen koordinierende Eigenschaften nicht allzusehr verschieden sind von denjenigen des Halogenidions, so tritt vielfach Autokomplexbildung ein. Löst man Zinn(IV)-jodid in Nitrobenzol, so entsteht eine kaum gefärbte Lösung, welche den elektrischen Strom nicht leitet²⁶. Die Donorzahl des Lösungsmittels ist zu gering, um eine Ionisation zu ermöglichen. Zusatz von Jodidionen führt leicht zur Bildung des gefärbten Jodostannates. In Lösungsmitteln mittlerer Donorzahl, wie Trimethylphosphat oder Tributylphosphat, entsteht beim Lösen von Zinn(IV)-jodid auch ohne Zusatz von Jodidionen die intensiv gefärbte Lösung, da Autokomplexbildung unter

Bildung von Hexajodostannationen möglicherweise entsprechend der Gleichung



entsteht. In einem Lösungsmittel hoher Donorzahl, z. B. Dimethylsulfoxid oder Hexamethylphosphorsäuretri-
amid, entstehen sehr gut leitende, aber kaum gefärbte Lösungen. In diesen ist Zinn(IV)-jodid weitgehend ionisiert, und die Bildung von Hexajodostannat erfolgt nicht einmal bei Zugabe eines großen Überschusses an Jodidionen. Das Verhalten von zahlreichen Übergangsmetallionen gegenüber verschiedenen Konkurrenzliganden ist an anderen Stellen eingehender beschrieben worden^{1, 6, 28}.

*The Connections Between Electron Configuration and the Variations of the Oxidation State**

By CHRISTIAN KLIXBÜLL JØRGENSEN

Laboratoire de Chimie Physique, Université de Genève

Summary

The ionization energy of gaseous ions, strongly increasing as a function of the charge, is compensated with a remarkable precision in compounds and aqua ions. The available oxidation states in aqueous solution correspond to actual ionization energies not below 30 kK and the electron affinity not above 50 kK (1 kK = 1000 cm⁻¹). The chemical transition groups start at a higher atomic number than the spectroscopic ones; the average oxidation number goes through a distinct maximum except in the case of the lanthanides. The effects of interelectronic repulsion, the polarisability and the back-bonding to the ligands are discussed, as well as the definition of the spectroscopic oxidation state as contrasted to fractional atomic charges.

Chemical and Spectroscopic Versions of the Periodic Table

A few metallic elements are only known in one oxidation state in solution and in non-metallic compounds. This is true for the alkali metals, the alkaline-earth metals, aluminium (III), scandium (III), zinc (II), yttrium (III), zirconium (IV), thorium (IV), and six of the lanthanides. The majority of the elements forms compounds of several oxidation states. In the five transition groups characterized by the presence of a partly filled *d*- or *f*-shell, the variation usually takes place step by step; vanadium is known in aqueous solution in the oxidation states (II), (III), (IV) and (V), and in carbonyl complexes in (– I) and (0). On the other hand, the earlier metalloids such as sulphur and chlorine, and in general

the post-transition-group elements having atomic numbers *Z* in the intervals between the transition groups and the noble gases, change their oxidation numbers by two units at a time. Actually, it is quite characteristic¹ that once iodine or xenon is oxidized, the elements arrive rather indifferently at iodine (I), (III), (V) or (VII) and at xenon (II), (IV), (VI) or (VIII). The elements situated in the Periodic Table between the noble gases and the transition groups have invariant oxidation number.

When the consecutive "Aufbau" of *nl*-shells each containing from zero to (4*l* + 2) electrons became the accepted explanation of the Periodic Table, it became also obvious that there is not a unique and direct relation between the lowest electron configuration of a neutral atom and the chemical properties of the element. Thus, the electron configurations [Ar] 3*d*⁶ 4*s*² of the iron atom and [Kr] 4*d*⁶ 5*s*² of the ruthenium atom are strictly analogous, though the chemical behaviour differs to a larger extent than between nickel and palladium, where the groundstates of the neutral atoms belong to the configurations [Ar] 3*d*⁸ 4*s*² and [Kr] 4*d*¹⁰. On the whole, there has been far too much emphasis on the very lowest energy level, whereas frequently several configurations roughly coincide in energy, and it might be theoretically more justified to consider the baricenters, the average energies of the configurations corresponding to several

* Based on lecture given in Société Chimique de Genève the 18. April 1969: "Les raisons électroniques pour la variation de l'état d'oxydation."

¹ C. K. JØRGENSEN, in *Halogen Chemistry* (V. GUTMANN, Ed.), Vol. 1, p. 265, Academic Press, London 1967.

energy levels. Anyhow, far more serious discrepancies exist between the chemical and the spectroscopic versions of the Periodic Table. The excited levels of helium belonging to the configurations $(1s)^1(nl)^1$ are similar to those of the alkaline-earth atoms and do not at all show the complication characterizing neon and the heavier noble gases having transitions in the visible between various $(np)^5(n'l)^1$ levels and in the far ultra-violet to the ground configuration terminating $(np)^6$. What is more important for us is that the spectroscopic transition groups start earlier and in a more sharply defined fashion than the chemical groups with highly varying oxidation states. For the atomic spectroscopist, the $3d$ group starts exactly with Sc, $4d$ with Y and $5d$ with Lu, whereas the chemist notes a triangle of invariant oxidation number, at least in aqueous solution, represented by Sc(III), Y(III), Zr(IV), Lu(III), Hf(IV) and Ta(V). At the end of the d groups, wellknown oxidation states such as Cu(II), Pd(II) and Au(III) are exceptions to the behaviour Cu(I), Pd(0) and Au(I) one might expect as maximum oxidation numbers when deduced from the occurrence of closed d^{10} shells in the atoms. Also the closed-shell $4f^{14}$ Yb(II) is very readily oxidized to ytterbium(III), though the neutral atom has essentially an alkaline-earth type configuration terminating $4f^{14}6s^2$.

Standard Oxidation Potentials and Hydration Energies

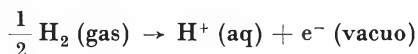
It is regrettable that the atomic spectroscopists are nearly extinct because nearly all physicists turned their interest toward nuclei and non-leptonic particles after 1931. It took some time for the chemists to take over the problems of the electronic structure of matter. The meeting between the two subjects is perhaps nowhere more surprising than in the case of the conditions for the oxidation states prevailing in chemistry. In the gaseous state, the ionization from M^{+z-1} to M^{+z} costs an energy which, to the first approximation, is proportional to z if the two groundstates differ by the occupation of one electron in a definite nl -shell. The differences between consecutive ionization energies may be even much larger, if a closed-shell configuration occurs on the way. Seen from this point of view, the chemical stabilization going from Al(II) to Al(III) must overcompensate the large ionization energy, 229 kK of gaseous Al^{+2} to Al^{+3} because Al(II) compounds are not normally observed. The spectroscopic energy unit 1 kK = 1 kilokayser = 1000 cm^{-1} corresponds to 0.123 electron volt or 2.85 kcal/mole. In the period 1920–30, it was very fashionable to calculate MADELUNG energies of ionic crystals² and it is a good approximation (usually predicting between 95 and 105% of the observed heat of formation from gaseous ions) to use the simple model of spherically symmetric, non-over-

lapping ions, which is equiconsequential with the ionic charges concentrated on points. This treatment can be refined by evaluating a *differential ionization energy*³ which is the differential quotient of a three-term TAYLOR series going through the baricenter energies of $(nl)^q$ for a given element; and it is possible to generalize the concept of MADELUNG potentials to neutral molecules and also complex ions and to minimize the total energy of the system.⁴ Though the fractional charges (most frequently in the range from +1 to +3 for metallic elements in agreement with evidence obtained from the nephelauxetic effect in complexes containing a partly filled d shell⁵) usually are below the oxidation number, this model suggests that the total energy of fairly heteronuclear molecules is only a very moderate function of the ionicity. Consequently, the MADELUNG expression for fully electrovalent bonding is a good approximation to the total energy, though the bonding energy is slightly larger in fairly covalent cases.

The reciprocal dielectric constant of water is well below 0.1, even for interactions at a distance as short⁶ as 4 Å, and one expects the electrostatic self-energy ($z^2/2r$) to be cancelled almost completely for an ion with charge z in protonic units and radius r . It is an experimental fact that most alkali metal halides dissolve in water with very little exothermic or endothermic effect; correspondingly, the MADELUNG constant α about 1.75 for the crystal must be related roughly to the ionic radii r_M and r_X in solution

$$\frac{1.75}{R} = \frac{1}{2r_M} + \frac{1}{2r_X}$$

suggesting that the internuclear distance R in the crystal is slightly smaller than the sum of the values r_M and r_X one has to assume in the aqueous solution. However, a much more precise estimate of the *hydration energy* of the individual ions is available if one can compare with standard oxidation potentials relative to the hydrogen electrode. For the atomic spectroscopist, there is nothing indecent about requiring the ionization energy



though classical thermodynamicists argued that such a property of a single hydrated ion cannot be defined. However, in the recent years, it has been fully established (by a variety of arguments reviewed elsewhere⁷) that

³ C. K. JØRGENSEN, *Orbitals in Atoms and Molecules*, Academic Press, London 1962.

⁴ C. K. JØRGENSEN, S. M. HORNER, W. E. HATFIELD and S. Y. TYREE, *Int. J. Quantum Chem.* 1 (1967) 191.

⁵ C. K. JØRGENSEN, *Helv. Chim. Acta Fasc. extraord. Alfred Werner* (1967) 131.

⁶ T. LANDIS and G. SCHWARZENBACH, *Chimia* 23 (1969) 146.

⁷ C. K. JØRGENSEN, *Oxidation Numbers and Oxidation States*, Verlag Springer, Berlin 1969.

² E. RABINOWITCH and E. THILO, *Periodisches System, Geschichte und Theorie*, Verlag Enke, Stuttgart 1930.

Table 1. Chemical and spectroscopic ionization energies

	Standard oxidation potential relative to H ₂ absolute		Ionization energy of gaseous ion Groundstates Baricenters		Hydration difference
Ti(III) → Ti(IV)	0 V	36 kK	350 kK	350 kK	314 kK
Ce(III) → Ce(IV)	+ 1.9	51	296	295	245
Hf(III) → Hf(IV)	< -2	< 20	270	267	> 250
Th(III) → Th(IV)	< -1	< 28	232	230	> 204
V(II) → V(III)	- 0.25	34	236	232	202
Fe(II) → Fe(III)	+ 0.77	42	247	273	205
Cu(II) → Cu(III)	> 2	> 52	297	308	< 245
Cu(I) → Cu(II)	+ 0.17	37	164	165	127
Ag(I) → Ag(II)	+ 2.0	52	173	176	121

this ionization energy is 36 kK or 4.5 eV. Admittedly, this value has an uncertainty ± 1.2 kK or ± 0.15 eV of various reasons, but for our purposes, it is entirely satisfactory for estimating the ionization energy of a species having the standard (one-electron) oxidation potential E_0 to $36 \text{ kK} + (E_0/8.06) \text{ kK}$. This quantity is called the "adiabatic" ionization energy (allowing the internuclear distances to re-arrange) in photo-electron spectroscopy of gaseous⁸ and solid⁹ compounds. If the ionization is very rapid, obeying FRANCK and CONDON's principle, one talks about the "vertical" ionization energy conserving the internuclear distances.

In Table 1, the standard oxidation potentials of aqua ions are compared with the corresponding gaseous ions. In this particular case, the energy differences between the groundstates are more appropriate than the baricenter differences. We call the difference between the ionization energy of the gaseous ion and of the aqua ion in aqueous solution the *hydration difference*. In the 3d group, the hydration difference for M(III) → M(IV) is approximately 7κ , for M(II) → M(III) 5κ and for M(I) → M(II) 3κ where the empirical parameter κ is 42 kK. Such a behaviour is compatible with a hydration energy $-\kappa z^2$ not explicitly considering the decrease of the ionic radius as a function of increasing oxidation number z . In the case of the 3d group M(II) and M(III) hexa-aqua ions, it was pointed out¹⁰ in 1956 that the "ligand field stabilization" originating in the deviations from spherical symmetry in central ions containing a partly filled shell contributes to the hydration energy and actually explains the oscillation of the standard oxidation potentials going from V(H₂O)₆³⁺ to Co(H₂O)₆³⁺. The two examples in Table 1, V(II) and Fe(II), have only a minor contribution of this kind to the hydration difference. We are not going here to discuss ligand field theory¹¹⁻¹⁴ which has changed since 1956 from a con-

sideration of the non-spherical parts of the MADELUNG potential to a more satisfactory description in terms of molecular orbitals with emphasis on the kinetic energy in the bond-region and on effects of interelectronic repulsion, as discussed below. It is seen from Table 1 that the standard oxidation potential of copper(II) aqua ions probably is well above +3 volt.

On the other hand, it is also seen that the hydration difference decreases when the ionic radii increase. Though the standard oxidation potentials for aqua ions are not too well known because of hydrolysis of M(IV), there is not the slightest doubt that Ti(III) is more readily oxidized than Ce(III) whereas, in the gaseous state, the ionization energy of Ti³⁺ is nearly 7 eV *higher* than of Ce³⁺. Since the chemical effects of a difference of only one volt in the standard oxidation potential are considerable, it is a regrettable fact that the theoretical prediction of the hydration difference is too uncertain at present to be of great interest to chemists, and one has to accumulate empirical evidence for the variation of the hydration difference. This is also the reason why the ionization energy of xenon being slightly below that of hydrogen and of krypton slightly above does not by itself constitute a proof that Xe and Kr form compounds, as they do in fact. Another difficulty for predicting oxidation states higher than M(IV) is that hydroxo and oxo complexes are formed by deprotonation of the less stable, hypothetical, aqua ions. With exceptions of certain linear species such as chlorine(I) and mercury(II), this tendency toward deprotonation¹⁵ is mainly determined by (z/r) , and actually, species such as ReO₄⁻, OsO₄ and NO₃⁻ do not accept protons even in strongly acidic solution.

A situation where the hydration energy for a given element has the form $(-\kappa z^2)$ and where the parameter κ decreases with increasing ionic radii from 42 kK in the

⁸ D. W. TURNER, in *Physical Methods in Advanced Inorganic Chemistry* (H. A. O. HILL and P. DAY, editors) p. 74, Interscience, London 1968.

⁹ C. S. FADLEY, S. B. M. HAGSTRÖM, J. M. HOLLANDER, M. P. KLEIN and D. A. SHIRLEY, *Science* 157 (1967) 1571.

¹⁰ C. K. JØRGENSEN, *Acta Chem. Scand.* 10 (1956) 1505.

¹¹ L. E. ORGEL, *Introduction to Transition-Metal Chemistry*, Methuen, London 1960 (2. Ed. 1966).

¹² W. SCHNEIDER, *Einführung in die Koordinationschemie*, Verlag Springer, Berlin 1968.

¹³ C. K. JØRGENSEN, *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*, Pergamon Press, Oxford 1962.

¹⁴ C. K. JØRGENSEN, *Modern Aspects of Ligand Field Theory*, North-Holland, Amsterdam 1969.

¹⁵ C. K. JØRGENSEN, *Inorganic Complexes*, Academic Press, London 1963.

3d to some 30 kK in the 5f group is the ideal case for an almost exact cancellation of the variation of the ionization energy as a function of the ionic charge z in the gaseous state. Figure 1 gives a qualitative representation of the variation of the average oxidation state as a function of the atomic number Z (from which Z_0 of the previous noble gas is subtracted) in the five transition groups. Obviously, this concept might be defined in various ways; one alternative is to consider the composition of the element in an aqueous solution of 1 molar, non-complexing acid at a definite oxidation potential¹³, say +0.5 V. Another alternative would be the most common oxidation state. However, Fig. 1 represents a reasonable *average* of oxidation numbers under normal circumstances. This average value happens to be close to 4 for chromium, though Cr(IV) is a far less frequent oxidation state than Cr(III) and Cr(VI) contributing to the weighted average.

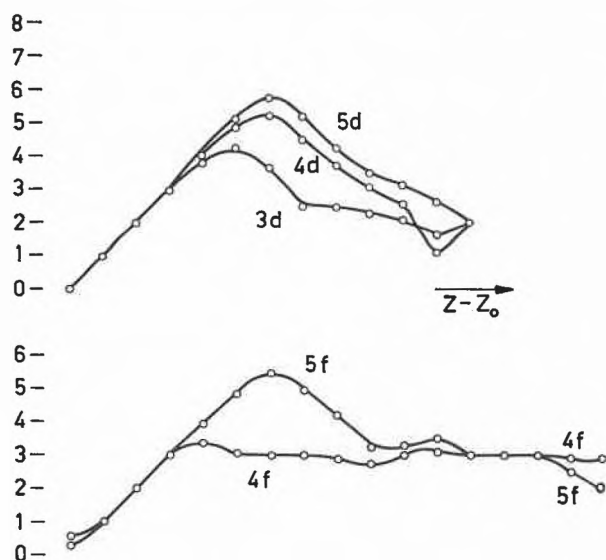


Fig. 1. The average oxidation number in the iron (3d), palladium (4d) and platinum (5d) group as well as the lanthanides (4f) and 5f group as a function of the increase of the atomic number Z above that Z_0 of the preceding noble gas (in the 5d group $Z_0 = 68$). Half-filled shell effects (due to interelectronic repulsion) are perceptible in the 3d and 4f groups

The typical behaviour outside the transition groups corresponds to straight lines with the slope 1 such as the isoelectronic series containing a noble gas, the most typical example being N(−III), O(−II), F(−I), Ne, Na(I), Mg(II) and Al(III). Such straight lines are the closest to occur in the 5d group going from Lu(III) and nearly reaching Os(VIII) and in the 5f group between Ac(III) and U(VI). On the other hand, the 4f group is very conservative, staying close to the horizontal line M(III), and the 3d group is the least varying among the three d groups. The retarded maximum of each of the d and $5f$ curves on the Figure represents the end of the interval of $(Z - Z_0)$ where the hydration

energy or other chemical stabilizations no longer overcompensate the ionization energy of the corresponding gaseous ions. After each such maximum, the average oxidation state drops rapidly. In particular, the 4d and the 5f group achieve relatively low values at the end, and we are going to discuss the electronic reasons for this behaviour.

Ionization Energy, Electron Affinity and Interelectronic Repulsion

When taking chemical stabilization into account, the standard oxidation potential of a given species $\text{MX}_N^{+z - Na}$ (where z is the oxidation number of the central atom M and $-a$ is the charge of each of the N ligands X) and the standard oxidation potential of the reduced species $\text{MX}_N^{+z - Na - 1}$ differ by the difference between the ionization energy and the electron affinity. Outside the transition groups, this difference is large because of the accessible one-electron orbital energies. It is quite clear-cut that Al(III) loses a very strongly bound (by 969 kK) 2p electron if Al(IV) is formed, and no known chemical stabilization can overcome this ionization, whereas the 3s electron gained in Al(II) corresponds to an electron affinity of 229 kK of gaseous Al^{+2} which happens to be slightly less than 5% in this system.

The situation is fundamentally different in the d and f groups. Here, the ionization energy of the *same*, partly filled, shell is much larger than its electron affinity. The origin is the two-electron operator of *interelectronic repulsion*. It can be shown generally^{3, 7, 16} that the average energy of the states having a given value of the total spin quantum number S and belonging to the configuration l^q (and otherwise only closed shells) contains the contribution of interelectronic repulsion

$$\frac{q(q-1)}{2} A_* + [\langle S(S+1) \rangle - S(S+1)] D$$

where the average value of $S(S+1)$ for l^q is

$$\langle S(S+1) \rangle = \frac{3}{4} q \left[1 - \frac{q-1}{4l+1} \right] = \frac{3q(4l+2-q)}{16l+4}$$

whereas it would be $\frac{3}{4}q$ in the case of non-equivalent electrons unrestricted by PAULI's exclusion principle. Both A_* and the (about ten times smaller) spin-pairing energy parameter D are inversely proportional with the average radius $\langle r \rangle$ of the partly filled shell, or more strictly speaking, directly proportional with $\langle r^{-1} \rangle$. In the case of partly filled shells, the main contribution to the difference between the ionization energy and the electron affinity is A_* .

The effects of interelectronic repulsion are very important in transition group chemistry¹⁶. Thus, the coeffi-

¹⁶ C. K. JØRGENSEN, *Bull. Soc. Chim. France* 1968, 4745.

cient to A_* would be $(q^2/2)$ in a classical description of extended charge distributions, and the decrease of this coefficient by $(-q/2)$ in quantum mechanics counteracts the tendency (mainly caused by the kinetic energy operator) of molecular orbitals to be as delocalized as possible. The stabilization of an integral number of strongly localized electrons is particularly pronounced in the $4f$ group with small average radius of the partly filled shell, and consequently, even metallic alloys¹⁷ have magnetic moments and other physical properties corresponding either to $M(III)$ or to $M(II)$.

It can be safely predicted that the $4f$ group prefers a constant oxidation state in aqueous solution. It is not quite easy to calculate that it is necessarily $M(III)$. Unfortunately, the evidence for the hydration difference increasing from some 160 kK for $Ce(II)$ to about 180 kK for $Yb(II)$ is rather indirect⁷ but in agreement with the value $\kappa = 35$ kK for $Ce(III)$ seen in Table 1. The relative stability of the unusual oxidation states $Eu(II)$ and $Tb(IV)$ isoelectronic with $4f^7$ $Gd(III)$ is frequently described as a "half-filled shell stabilization" in textbooks. This effect can be quantitatively described by the spin-pairing energy in agreement with the parameters of interelectronic repulsion known from the absorption spectra. Actually, the treatment can be refined to a considerable extent^{17, 18} and also cover the *electron transfer spectra* which are less frequently observed in the $4f$ group than in the d group complexes.^{1, 3}

Anyhow, it is beyond doubt that the lanthanides are not trivalent because they contain three valence electrons. Actually, at least ten of the neutral lanthanide atoms are known to have groundstates belonging to $[Xe] 4f^q 6s^2$ and not, as La, Ce, Gd, to $[Xe] 4f^{q-1} 5d 6s^2$. The same problem re-appears in the $5f$ group¹⁹. Though the neutral uranium atom has the groundstate originating in $[Em] 5f^3 6d 7s^2$, this does not make $U(III)$ a common oxidation state more than the configuration $[Xe] 4f^4 6s^2$ of neodymium favours $Nd(II)$. This is a good example of the discrepancies between the chemical and the spectroscopic versions of the Periodic Table, and in particular, it demonstrates the retardation of the chemical transition groups, as seen on Fig. 1.

In the theory of electron transfer spectra¹⁸ occurs a parameter, $(E - A)$, which can be thought of as the difference between E , the stabilization of the one-electron energy per unit of increasing atomic number keeping the ionic charge constant, and A which is a parameter of interelectronic repulsion closely similar to A_* above. It is an experimental fact that $(E - A)$ is comparatively small in the case of partly filled shells having a small average radius, such as $4f$ and $3d$, and is larger in the $4d$, $5d$ and $5f$ groups. This behaviour can perhaps be rationalized by A varying more than E .

Anyhow, $(E - A)$ can also be determined from the variation of standard oxidation potentials when corrected for the influence of the spin-pairing energy mentioned above. One effect of the larger $(E - A)$ in the $4d$ group is that $Ag(I)$ is more difficult to oxidize to $Ag(II)$ than $Cu(I)$ to $Cu(II)$. Quite recently, mendelevium ($Z = 101$) and nobelium ($Z = 102$) have been shown²⁰ to be readily reduced to $Md(II)$ and $No(II)$ quite in contrast to thulium and ytterbium. This behaviour can be related²¹ to $(E - A)$ being about 5 kK in the $5f$ group but only 3 kK in the $4f$ group. The $3d$ group $M(II) \rightarrow M(III)$ standard oxidation potentials for hexa-aqua ions indicate $(E - A) = 8$ kK.

Unusual Oxidation States Stabilized by Specific Ligands

We have mainly concentrated our interest on aqua ions until this point. There is much preparative evidence¹⁵ that definite ligands are able to stabilize either unusually high or unusually low oxidation numbers. The two best known ligands in the former category are fluoride and oxide. This is easy to understand in terms of the strongly oxidizing character of elemental F_2 and O_2 and of the strong MADELUNG energy of such compounds. Definite crystal structures such as fluorite PrO_2 , TbO_2 , AmO_2 , CmO_2 , and BkO_2 are more readily prepared than $M(IV)$ in aqueous solution. Certain elements are much more stable in high oxidation states, say $Cr(VI)$, $Mn(VII)$, $Ru(VIII)$, $Os(VIII)$ and $Np(VII)$, in oxo complexes than in the corresponding fluorides, which are in part unknown. The opposite situation occurs in IrF_6 , PtF_6 and in $Nd(IV)$ and $Dy(IV)$ only observed in Cs_3MF_7 . The electron transfer spectra occur at so low wavenumbers¹ in the three latter compounds that one can extrapolate that the oxides spontaneously would reduce.

It is usually argued that the stabilization of low oxidation states is connected with *back-bonding* of the loosely bound d -electrons to empty orbitals of the ligands. There is no doubt that such back-bonding occurs in carbon monoxide complexes (with the conceivable exception of mixed halides such as $Pt(CO)Cl_3^-$ or $Ir(CO)Br_5^{2-}$ possibly only σ -bonded) and in certain cyanide complexes such as $Cr(CN)_6^{4-}$ and $Pd(CN)_4^{2-}$. A most unexpected series of low oxidation states are found by KRUCK²² in phosphorus trifluoride complexes:

$3d^8$:	$Fe(PF_3)_5$,	$Co(PF_3)_4H$,	$Co(PF_3)_4I$
$3d^{10}$:	$Fe(PF_3)_4^-$,	$Co(PF_3)_4^-$,	$Ni(PF_3)_4$
$4d^8$:	$Ru(PF_3)_5$	$Rh(PF_3)_4H$	
$4d^{10}$:	$Ru(PF_3)_4^-$,	$Rh(PF_3)_4^-$,	$Pd(PF_3)_4$
$5d^8$:	$Os(PF_3)_5$,	$Ir(PF_3)_4H$	
$5d^{10}$:	$Os(PF_3)_4^-$,	$Ir(PF_3)_4^-$,	$Pt(PF_3)_4$

¹⁷ F. HULLIGER, *Helv. Physica Acta* 41 (1968) 945.

¹⁸ C. K. JØRGENSEN, *Mol. Physics* 5 (1962) 271 and 7 (1964) 417.

¹⁹ M. HAÏSSINSKY and C. K. JØRGENSEN, *J. Chim. Physique* 63 (1966) 1135.

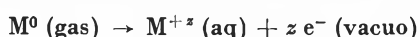
²⁰ J. MALY, T. SIKKELAND, R. SILVA and A. GHIORSO, *Science* 160 (1968) 1114.

²¹ C. K. JØRGENSEN, *Chem. Physic. Letters* 2 (1968) 549.

²² T. KRUCK, *Angew. Chem.* 79 (1967) 27.

It is worth noting that these low oxidation states differ from the monatomic entities by having all additional electrons in *d*-like and not in *s*-like orbitals. Since the time of ABEGG, it is usually argued that a given element at most can change its oxidation number by eight units, corresponding¹ to the differing occupation of one *s* and three *p* orbitals. However, ruthenium and osmium most definitely can change by ten units, from *M*(−II) to *M*(VIII), corresponding to the five *d* orbitals. A third, somewhat debatable case, is the green solid $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CO}$ which may be considered as a $3d^{10}$ system involving *Mn*(−III) and the ligand NO^+ isoelectronic with CO. At this point, it is an important argument⁷ that KRUCK's complexes are colourless; it is much easier to define spectroscopic oxidation states in compounds not having low-lying excited levels, whereas the difficulties are disastrous in dipyriddy complexes of apparently low oxidation numbers, which may as well contain reduced dipyriddy anion ligands.

From a spectroscopic point of view, it has been argued¹⁵ that the importance of back-bonding frequently has been overestimated. However, a compromise may consist in the back-bonding going to continuum orbitals^{7, 23} rather than to definite, discrete orbitals. GOLDSCHMIDT's concept of lithophilic and chalkophilic elements was generalized by PEARSON^{24, 25} to the idea of hard and soft anti-bases (J. BJERRUM's word for LEWIS acids) and bases. The features of the electronic structure producing the "softness" of central atoms and of ligands have been intensively discussed in recent years; a very simple and attractive proposal is made by AHRLAND²⁶ suggesting that the ionization energy



divided by *z* is a measure of the softness of the element *M* in the oxidation state *z*. This quantity was introduced previously¹³ of a very different reason, and is related to the absolute potential of the hydrogen electrode discussed above.

On the other hand, the *electric polarizability* does not seem to have a unique relation with the softness. The approximate additivity of the polarizability of atomic constituents in compounds and of aqua ions has been discussed recently^{27, 28} and though the chemical deformability and back-bonding to continuum orbitals obviously is somewhat similar to the electric polarizability involving excited states belonging mainly to the continuum, there is no proportionality between the two effects.

An unexplained fact is the tendency of arsenic-containing ligands both in the form of arsine ligands¹⁵ in monomeric complexes and of crystalline poly-arsenides²⁹ to stabilize high oxidation states of certain central atoms, such as Fe(IV), Co(IV) and Ni(IV). Apparently, the delicate balance between stronger covalent bonding of less electronegative ligands and their tendency to be oxidized and reduce the central atom can allow unexpected results, like the still unconfirmed report from 1857 of salts of IrI_6^- . Comparable problems frequently arise with sulphur-containing ligands.^{7, 30}

Fractional Atomic Charges and the Fallacy of One Electron-Pair per Bond

It is not necessary here to emphasize the lack of correspondence between the fractional atomic charges^{4, 5} in heteronuclear compounds and the integers indicating the oxidation states. In the case of a well-defined configuration of molecular orbitals each containing one or two electrons, it is quite evident that the delocalisation of the molecular orbitals produces an electronic density integrating to fractional charges on each atom. At the same time, the main constituents of the loosest bound molecular orbitals may allow an oxidation state (written with Roman numerals) to be defined⁷. Thus, the presence of five *d*-like electrons is *ipso facto* sufficient to characterize manganese(II) and three *d*-like electrons manganese(IV). It is quite conceivable that the fractional charge is lower on the central atom in MnF_6^- than in solid MnF_2 and KMnF_3 , and arguments can be given⁵ that it is approximately 1.5 in the former and 1.85 in the two latter cases. The five *d*-like electrons in the iron(III) complex FeF_6^{3-} are sufficiently delocalized and have expanded radial functions in such a way that the fractional charge seems to be 2.2. Without the charge separation favoured by the MADELUNG potential, these charges would have been well below +1. Though the total wave-functions are not well-defined configurations the spectroscopic oxidation state can still be defined from the *preponderant configuration* classifying correctly the energy levels.⁷

A consequence of the popularity of the hybridisation hypothesis between 1931 and 1955 is the persistent feeling that *N* orbitals are needed to explain the binding of *N* ligands. This argument is entirely unreasonable for *N* = 6 in octahedral complexes¹³ and it is by no means clear whether 3*d* orbitals play any important role of the bonding in silicon, phosphorus, sulphur and chlorine compounds^{31, 32}. If they do, it is rather in the hydrides and organic compounds with low coordination number *N* and definitely not in the fluorides and oxo complexes.

²³ C. K. JØRGENSEN, *Structure & Bonding* 3 (1967) 106.

²⁴ R. G. PEARSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 3533.

²⁵ R. G. PEARSON, *J. Chem. Educ.* 45 (1968) 581 and 643.

²⁶ S. AHRLAND, *Structure & Bonding* 5 (1968) 118.

²⁷ J. J. SALZMANN and C. K. JØRGENSEN, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 1276.

²⁸ C. K. JØRGENSEN, *Rev. Chim. Min. (Paris)* 6 (1969) 183.

²⁹ F. HULLIGER, *Structure & Bonding* 4 (1968) 83.

³⁰ C. K. JØRGENSEN, *Inorg. Chim. Acta Rev. (Padova)* 2 (1968) 65.

³¹ E. A. C. LUCKEN, *Structure & Bonding* 6 (1969).

³² C. K. JØRGENSEN, *Structure & Bonding* 6 (1969) 94.

However, this problem is related to our subject because the relative sign of electronegativity of M and X in many molecules MX_N may determine an increase of the oxidation state of M by $2N$ units. It is possible to discuss³³ the relative *plausibility* of the distribution of oxidation states in such cases. Certain central atoms, such as tellurium (II)³⁴ and iodine (III) tend to form bent species XXM which can be considered as limiting cases of *cis*-quadratic MX_2Y_2 . The quadratic species ICl_4^- and XeF_4 do not show such a distortion. These $5p^2$ -systems have a certain similarity with quadratic $4d^8$ -complexes formed by palladium (II), and actually, the absorption band

intensities³⁵ suggest comparable deviations on a instantaneous picture, as are definitely present in *cis*-Pd- $(NH_3)_2(H_2O)_2^{++}$. The plausibility of H_2Te being described as a protonic adduct of tellurium (—II) or as a hydride of Te (II) are about equivalent. In compounds containing chemical bonds between identical atoms, such as yellow $(OC)_5MnMn(CO)_5$ or perhaps even in RSSR (the oxidized dimer of RS^-) it is tempting⁷ to introduce *conditional oxidation states*, reserving an electron pair for the bonding between two Mn (I) or two S (II) in the examples. However, it is far from a general rule that bonds always correspond to one electron pair, and the oxidation states may become impossible to define for this reason.

³³ C. K. JØRGENSEN, *Chem. Physic. Letters* 3 (1969) 380.

³⁴ O. FOSS, in *Selected Topics in Structure Chemistry* (P. ANDERSEN, O. BASTIANSEN and S. FURBERG, editors) p. 145, Universitetsforlaget, Oslo 1967.

³⁵ L. RASMUSSEN and C. K. JØRGENSEN, *Acta Chem. Scand.* 22 (1968) 2313.

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

Tert.-Butyloxycarbonylazid Physiologische Eigenschaften und Destillation*

Der säurelabile tert.-Butyloxycarbonyl-Rest (Boc-Rest)^{1,2} wird in der Peptidchemie oft als Amin-Schutzgruppe verwendet^{3,4}. Für die Synthese der Boc-Aminosäuren^{5,6} wird heute allgemein Boc-Azid eingesetzt, das zum erstenmal von CARPINO⁷ synthetisiert wurde. Die Azidierung des tert.-Butylesters der Carbazinsäure zum Boc-Azid ist schon deshalb gefährlich, weil Boc-Azid «physiologisch nicht unbedenklich»⁷ sein soll. Außerdem kommt es bei der Destillation von Boc-Azid nach den in der Literatur angegebenen Vorschriften häufig zu Explosionen⁸.

Physiologische Eigenschaften des Boc-Azids: Spuren von Boc-Azid werden schon durch dessen charakteristischen aromatischen Geruch wahrgenommen. Wird mit Boc-Azid unvorsichtig gearbeitet, kommt es schon nach kurzer Zeit zu folgenden Symptomen: Augenbindehaut-

entzündung, Entzündung der Nasenschleimhaut, Kopfschmerzen und Atemnot.

Die Darstellung des Boc-Azids sowie der Boc-Aminosäuren erfordert deshalb als besondere Vorsichtsmaßnahmen:

- a) die Durchführung sämtlicher Arbeiten in einem gut ziehenden Abzug,
- b) möglichst die Verwendung einer Gasmaske mit den Filtereinsätzen der chemischen Fabrik Stoltzenberg, Hamburg: Transparentfilter A (braun) oder ELA (braun; doppelte Breite, gelb-rot).

Destillation des Boc-Azids: Die Destillation des Boc-Azids nach Literaturangaben bei 73 bis 74°C und 70 Torr muß als gefährlich angesehen werden. Bei dieser Temperatur kam es auch in unserem Labor öfter zu heftigen Explosionen. Man konnte daher immer nur kleine Mengen Azid destillieren. Wir haben die Destillationsbedingungen geändert und gewinnen jetzt reines Boc-Azid in Mengen bis zu 500 ml ohne Gefahr: Man destilliert bei 36,5 bis 37,5°C und 10 Torr und verwendet zum Erhitzen ein Wasserbad von 45°C. Unter diesen Bedingungen haben wir bisher 20 Destillationen ohne Zwischenfall durchführen können.

K. P. POLZHOFFER

Unilever Forschungslaboratorium Hamburg
Behringstraße 154, D-2000 Hamburg 50

* Eingegangen am 4. Juli 1969

¹ E. SCHRÖDER und K. LÜBKE, *The Peptides*, Academic Press, New York 1965, Band 1, S. 3.

² J. L. BAILEY, *Techniques in Protein Chemistry*, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam/London/New York 1967, S. 361.

³ R. SCHWYZER und P. SIEBER, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 134.

⁴ R. B. MERRIFIELD, *Biochemistry* 3 (1964) 1385.

⁵ R. SCHWYZER, P. SIEBER und H. KAPPELER, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 2622.

⁶ E. SCHNABEL, *Liebigs Ann. Chem.* 702 (1967) 188.

⁷ L. A. CARPINO, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 4427.

⁸ P. G. KATSOYANNIS und K. HOFMANN, *The Proteins*, Academic Press, New York 1963, Band 1, S. 67.

Dünnschichtchromatographische Untersuchungen von Dibenz[b,f]azepinen*

Summary

Thin layer chromatographic purity determination of commercial desipramine hydrochloride (active ingredient of Pertofran®) and clomipramine hydrochloride (active ingredient of Anafranil®) shows the presence of some impurities, the identity and quantity of which are investigated. With the exception of imipramine and dichloroimipramine none of the contaminants exceeds 0,1%. For desipramine the artifact nature of a TLC side spot is demonstrated and elucidated. One of the trace contaminants (4-methyl-desipramine) found in desipramine originates from an analogous and also identified compound in imipramine hydrochloride (active ingredient of Tofranil®). Pharmacological studies give no indications for a possible cause of unfavourable side effects by these trace impurities.

In einer früheren Mitteilung haben wir über die Dünnschichtchromatographie von Imipramin-Hydrochlorid** und über die durch diese Analysenmethode nachweisbaren Spuren von Begleitsubstanzen berichtet¹. Wir haben unsere Untersuchungen zum dünnschichtchromatographischen Nachweis und zur quantitativen Erfassung von Spurenverunreinigungen in Psychopharmaka der Dibenz[b,f]azepin-Reihe auch auf Desipramin-Hydrochlorid*** und Clomipramin-Hydrochlorid*** ausgedehnt. Erwartungsgemäß sind hier ganz analoge Verhältnisse wie bei Imipramin anzutreffen, obwohl auch einige substanzspezifische Unterschiede festzustellen sind.

Im folgenden berichten wir über die Ergebnisse dieser Untersuchungen.

Experimentelles zur Dünnschichtchromatographie

Bedingungen:	Standardisiert nach E. STAHL ²
Schicht:	Kieselgel G (Merck) neutral
Mobile Phase:	A) Eisessig – Essigester – Wasser – konz. Salzsäure (35 – 55 – 5 – 5) B) Benzol – Essigester – Äthanol – konz. Ammoniak (50 – 50 – 10 – 5)
Kammersättigung:	2 Stunden mit Filterpapier-Einlage
Untersuchungslösung:	0,5- bis 4,0 prozentige, frisch hergestellte Lösung der Wirksubstanzen in Äthanol. Auftragsmenge: 5 µl, entsprechend 25 bis 200 µg Wirksubstanz

* Eingegangen am 16. Juli 1969

** Imipramin = 5-(3-Dimethylamino-propyl)-10,11-dihydro-5 H-dibenz[b,f]azepin. Das Hydrochlorid ist die Wirksubstanz von Tofranil® (registrierte Marke der J.R. Geigy AG, Basel).

*** Desipramin = 5-(3-Methylamino-propyl)-10,11-dihydro-5 H-dibenz[b,f]azepin. Das Hydrochlorid ist die Wirksubstanz von Pertofran® (registrierte Marke der J.R. Geigy AG, Basel).

Clomipramin = 3-Chlor-5-(3-dimethylamino-propyl)-10,11-dihydro-5 H-dibenz[b,f]azepin. Das Hydrochlorid ist die Wirksubstanz von Anafranil® (registrierte Marke der J.R. Geigy AG, Basel).

¹ K. ADANK und W. HAMMERSCHMIDT, *Chimia* 18 (1964) 361–3.

² E. STAHL, *Z. anal. Chem.* 234 (1968) 1–10.

Nachweis:

1. UV-Licht (366 nm)
2. Ansprühen mit Bichromat-Schwefelsäure (0,5% K₂Cr₂O₇ in 20 prozentiger H₂SO₄)
Auswertung im sichtbaren Licht
3. Nach Ansprühen Auswertung im UV-Licht (366 nm)

Die halbquantitative Abschätzung der Begleitsubstanzen erfolgte visuell gegen eine Eichreihe der entsprechenden, zum Teil eigens zu diesem Zweck hergestellten Vergleichsubstanzen.

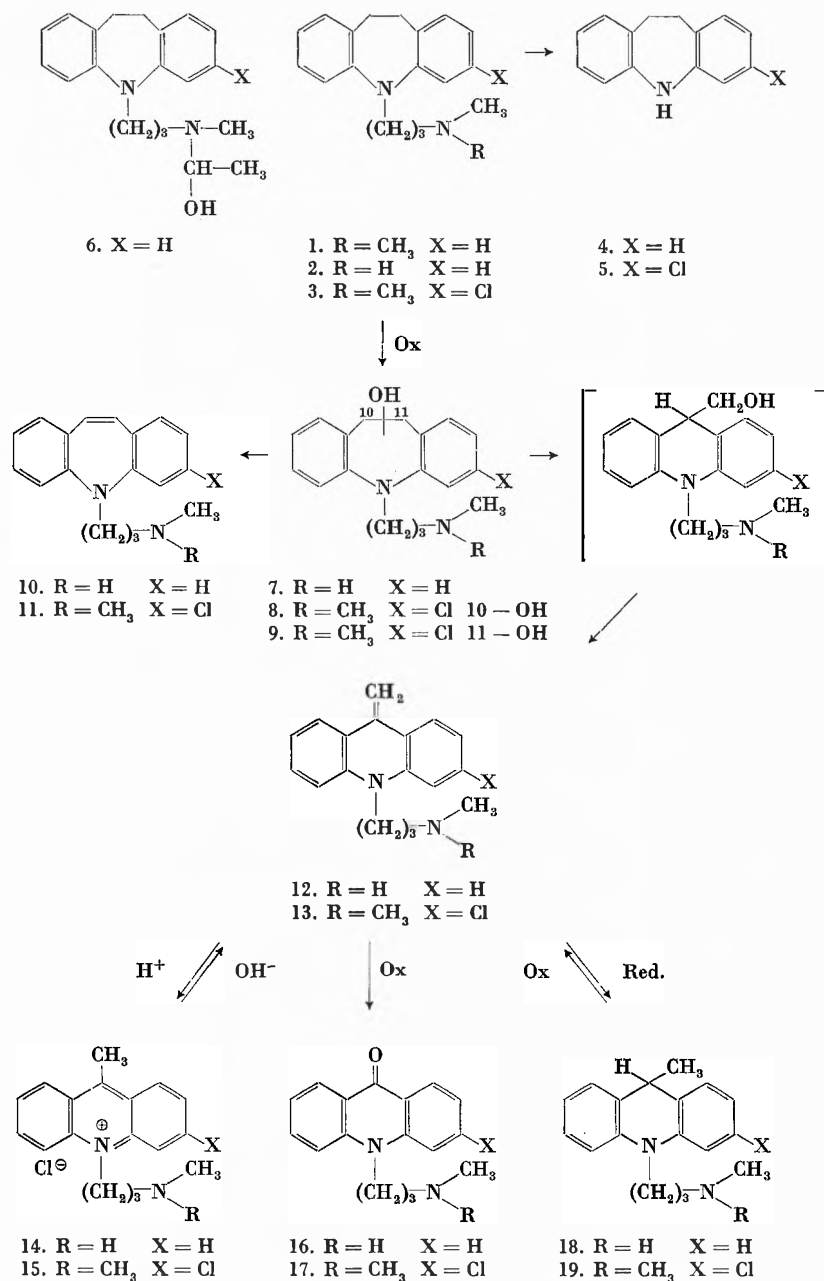
Resultate und Diskussion

In Tabelle 1 bzw. Tabelle 2 sind die Befunde der Dünnschichtchromatographie der Hydrochloride von Desipramin und Clomipramin zusammengefaßt. Die nahe chemische Verwandtschaft beider Wirksubstanzen zu Imipramin zeigt sich auch in ihrem dünnschichtchromatographischen Verhalten. Auch bei ihnen lassen sich neben dem Hauptfleck verschiedene blau anfärbbare oder im UV fluoreszierende Nebenflecken feststellen. Ebenso ist es nur durch vorsichtigste Säulenchromatographie möglich, Desipramin und Clomipramin als chromatographische «einfleckige» Produkte zu erhalten; wie im Falle von Imipramin sind so gereinigte Proben in Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit nicht lange beständig und zeigen im DC erneut fluoreszierende Nebenflecken.

Die chromatographische Anreicherung und Isolierung der Neben- und Folgeprodukte von Desipramin und Clomipramin und der Vergleich mit zum Teil bekannten, zum Teil eigens hergestellten Verbindungen ermöglichte auch hier die Identifizierung der Spurenverunreinigungen. Dabei war uns die Kenntnis der Umwandlungsprodukte des Imipramins von großem Nutzen. Allerdings sind wir uns dessen bewußt, damit keineswegs alle in den untersuchten Dibenzazepinderivaten vorhandenen Spurenverunreinigungen erfaßt zu haben. Vielmehr ist damit zu rechnen, daß verfeinerte Nachweistekniken weitere Spuren und Ultraspurten von Verunreinigungen zum Vorschein kommen lassen werden. Hierfür bestehen bereits jetzt gewisse Anhaltspunkte. Es scheint uns jedoch gegenwärtig keine zwingende Notwendigkeit dafür zu bestehen, die jetzt erreichte Grenze zu überschreiten, ganz abgesehen von den erheblichen praktischen Schwierigkeiten, die mit der Isolierung und Identifizierung von immer kleineren Quantitäten verbunden sind.

A. Desipramin und seine Begleitsubstanzen (Tabelle 1)

Die Hydroxyverbindung 7, das Dehydroderivat 10, das Acridiniumsalz 14, das stark blau fluoreszierende Acridonderivat 16 und die entalkylierte Verbindung 4



Formelschema 1: Umwandlungsprodukte von 10,11-Dihydro-5 H-dibenz[b,f]azepinen

sind eigentliche Umwandlungsprodukte der Wirksubstanz und zeigen eine genaue Analogie zu Imipramin 1 (siehe Formelschema 1). Auch das chemische Verhalten dieser Substanzen ist übereinstimmend mit den entsprechenden Imipramin-Derivaten unserer früheren Mitteilung¹.

Dagegen ist jedoch das Acridanderivat 18 in Desipramin-Hydrochlorid nicht nachweisbar. Daß Imipramin 1 als Nebenprodukt auftritt, ist durch die Synthese von Desipramin 2 bedingt³ (Formelschema 2). Imipramin

wird durch Chlorameisensäureesterentmethyliert, und da⁸ dabei entstehende Urethan wird anschließend zum Desipramin verseift. Dabei gelangen auch Spuren von nicht umgesetztem Ausgangsmaterial ins Endprodukt.

Eine weitere aus der Synthese stammende Begleitsubstanz wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel und durch Vergleich mit synthetischem Material als 4-Methyl-desipramin 22 identifiziert. Auch in Imipramin konnte in der Folge die 4-Methyl-Verbindung 24 als ein Nebenprodukt erkannt und nachgewiesen werden.

³ J.R.Geigy AG, Schweiz. Pat. 385 851.

Tabelle 1. DC von Desipramin-Hydrochlorid und Begleitsubstanzen

Substanz Nr.	R _f -Werte in A	Nachweis 1	2	3	Erfassungsgrenze in g	Gehalt in Pertofran® Wirksubstanz (in %)
1	0,20	—	blau	dunkel**	10 ⁻⁸	0,05
2	0,30	—	blau	dunkel**	10 ⁻⁸	Wirksubstanz
4	0,82	—	blau	dunkel**	10 ⁻⁸	< 0,05
6	0,13	—	blau	dunkel**	10 ⁻⁸	Artefakt
7	0,60	—	—	gelb	10 ⁻⁸	0,02
10	0,21	—	—	gelb	10 ⁻¹⁰	0,02
14	0,03	gelbgrün	—	gelbgrün	10 ⁻⁹	0,002
16	0,22	blau	—	blau	10 ⁻⁹	< 0,005
22	0,63	—	blau	dunkel**	10 ⁻⁸	0,1
28	0,35	gelbgrün	—	gelbgrün	10 ⁻⁹	« 0,001
29	0,70	blau	—	blau	10 ⁻⁸	« 0,01
24**	0,49	—	blau	dunkel	10 ⁻⁸	0,02***

* Mittelwert einer größeren Anzahl Muster

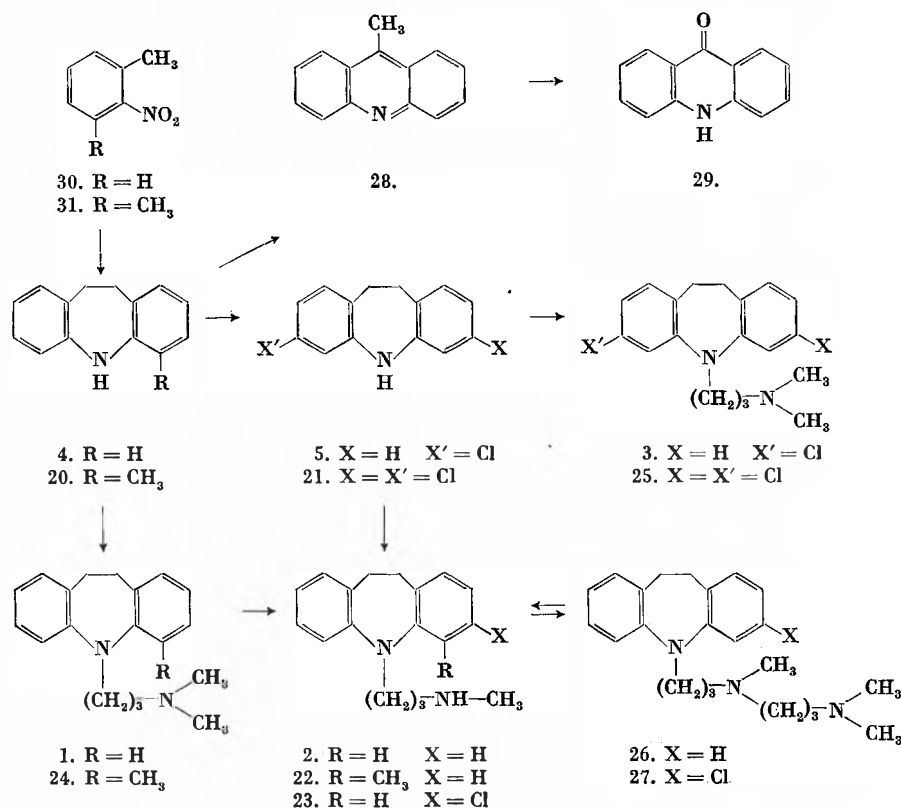
** später gelb

*** nur in Imipramin

Das zur Herstellung⁴ von 10,11-Dihydro-5 H-dibenz-[b,f]azepin 4 verwendete *o*-Nitro-toluol 30 enthält als Nebenprodukt das Nitro-xylol 31, das Anlaß gibt zur Bildung des 4-Methyl-Derivats 20. Bei der anschließenden Alkylierung zur Einführung der basischen Seitenkette werden deshalb auch Spuren von 4-Methyl-imipramin 24 und 4-Methyl-desipramin 22 erhalten.

⁴ W. SCHINDLER und F. HÄFLIGER, US Pat. 2764580.

Im Gegensatz zu Imipramin ist in Desipramin kein Nebenprodukt mit zwei basischen Zentren in der Seitenkette nachweisbar. Da die Verbindung 26 als synthesebedingte Begleitsubstanz vom Imipramin bekannt ist¹, wäre ein entsprechendes Produkt auch bei Desipramin zu erwarten. Wie jedoch Versuche an 26 gezeigt haben, wird bei dieser Verbindung durch Chlorameisensäure-ester der Dimethyl-aminopropyl-Rest rascher abgebaut als die Methylgruppe.



Formelschema 2: Synthesebedingte Nebenprodukte von 10,11-Dihydro-5 H-dibenz[b,f]azepinen

Tabelle 2. DC von Clomipramin und Begleitsubstanzen

Substanz Nr.	R _F -Wert in A	B	Nachweis 1	2	3	Erfassungsgrenze in g	Gehalt in Anafranil®/ Wirksubstanz (in %) *
1	0,21	0,65	—	blau	dunkel**	10 ⁻⁸	0,5
3	0,40	0,70	—	blau	dunkel**	10 ⁻⁸	Wirksubstanz
5	0,82	0,82	—	blau	gelb	3 · 10 ⁻⁸	0,05
8/9	0,44	—	gelb	—	gelb	5 · 10 ⁻⁹	0,07
11	0,17	0,67	—	—	gelb	10 ⁻⁹	0,1
15	0,03	0,75	gelb	—	gelb	10 ⁻⁹	0,0005
17	0,17	—	blau	—	blau	10 ⁻⁹	***
25	0,46	0,74	—	gelbbraun	—	10 ⁻⁶	0,2
27	0,11	0,23	—	blau	gelb	10 ⁻⁸	0,015
23	0,52	0,37	—	blau	gelb	10 ⁻⁸	0,05

* Mittelwert einer größeren Anzahl Muster

** später gelb

*** nur ausnahmsweise nachweisbar

Die als Umwandlungsprodukte von 4 auftretenden Verbindungen 9-Methyl-acridin 28 und Acridon 29 sind nur in belasteten Desipramin-Mustern deutlich nachweisbar, d. h. in Mustern, die Luft und Feuchtigkeit oder erhöhter Temperatur ausgesetzt waren. Sie liegen bei normaler Qualität unter der Nachweisgrenze.

Der mit R_F-Wert 0,13 auftretende Nebenfleck konnte als DC-Artefakt charakterisiert und identifiziert werden. Wird die Platte vor dem Auftragen der Wirksubstanz-Lösungen für kurze Zeit Salzsäure- oder Fließmittel-Dämpfen ausgesetzt, so kann die Bildung dieses Flecks unterdrückt werden. Wird jedoch versucht, die gebildete Zone von der Platte zu eluieren und erneut zu chromatographieren, so wandelt sich die Substanz in Desipramin um; andererseits ist es möglich, durch einen Trocken-transfer⁵ von einer entwickelten Platte auf eine andere die Zone ohne Veränderung zu rechromatographieren. Dieses DC-Verhalten deutet auf eine labile Verbindung, die unter den Bedingungen der DC entsteht und sich leicht wieder in Desipramin zurückverwandelt. Als Ursache dieser Artefaktbildung konnte schließlich eine Spurenverunreinigung im Essigester der mobilen Phase eruiert werden, die sich auch durch Destillation nicht entfernen ließ; nur bei Verwendung von Essigester reiner Qualität trat keine Artefaktbildung auf.

Wie die gaschromatographische Analyse des Essigesters ergab, handelt es sich bei dieser Verunreinigung um Acetaldehyd-diäthylacetal. Im sauren Fließmittel wird daraus Acetaldehyd freigesetzt, der mit der sekundären Aminogruppe von Desipramin das Addukt 6 bildet. Synthetische Versuche mit Acetaldehyd und dessen Acetal haben diese Annahme bestätigt. Es muß angenommen werden, daß die erwähnte Additionsreaktion nur beim Durchfließen der noch neutralen Primärfront des Fließmittelgemisches durch den Startpunkt eintreten kann, da eine mit Säuredämpfen beladene Schicht die Bildung des Addukts verhindert. Die erwähnte Additionsverbindung 6 kann auf der Dünnschichtplatte als

stärkster Nebenfleck von Desipramin in Erscheinung treten. Die Bildung dieses DC-Artefakts ist ein Beispiel dafür, wie problematisch DC-Verfahren sein können, wenn durch experimentelle Zufälligkeiten unzuverlässige bzw. irreführende Resultate entstehen.

B. Clomipramin und seine Begleitsubstanzen (Tabelle 2)

Auch im Falle von Clomipramin 3 sind in erster Linie die dem Imipramin¹ entsprechenden Umwandlungsprodukte nachgewiesen worden (Formelschema 1). Sowohl die entalkylierte Verbindung 5 wie auch das Hydroxyderivat 8/9, die Dehydroverbindung 11 und das Acridiniumsalz 15 sind als Abbauprodukte in Spuren nachweisbar. Das Acridonderivat 17 ist nur in Ausnahmefällen zu finden, das Acridan 19 tritt nicht auf. Im Falle der Hydroxyverbindung 8/9 konnte durch DC-Vergleich mit den durch Synthese erhaltenen beiden Isomeren 8 und 9 nicht entschieden werden, ob 8 oder 9 bevorzugt bei der Oxydation von Clomipramin entsteht. Beide Isomeren zeigen auf der Platte gleiches Verhalten. Die 11-Hydroxy-Verbindung 9 wäre bei einem Radikalmechanismus wohl das bevorzugte Produkt.

Die übrigen bekannten Begleitsubstanzen von Clomipramin-Hydrochlorid stammen aus der Synthese (Formelschema 2). Ausgangsmaterial ist das 10,11-Dihydro-5H-dibenz[b,f]azepin 4, das nach N-Acetylierung in 3-Stellung nitriert und dann via Reduktion und Diazotierung in die 3-Chlor-Verbindung 5 umgewandelt wird⁶. Alkylierung von 5 liefert Clomipramin 3⁷. Da bei der erwähnten Nitrierung das Ausgangsmaterial nicht vollständig umgesetzt wird und zudem eine 3,7-Disubstitution in geringem Ausmaß auftritt, sind als die mengenmäßig bedeutendsten Begleitstoffe der Wirksubstanz Imipramin 1 und 3,7-Dichlor-imipramin 25 zu finden.

Das Auftreten der Nor-Verbindung 23 und deren Folgeprodukt 27 ist erklärt durch eine geringe Beimengung

⁵ G. SZÉKELY, J. Chromatogr. 42 (1969) 543-4.⁶ J. R. Geigy AG, Schweiz. Pat. 390257.⁷ J. R. Geigy AG, Schweiz. Pat. 371800.

von 3-Methylamino-propylchlorid in der zur Synthese verwendeten Alkylierungskomponente¹. Daneben erscheint eine Entmethylierung des Clomipramins durch Belastung ebenfalls möglich.

Alle in ihrer Struktur bekannten Begleitsubstanzen der Hydrochloride von Desipramin und Clomipramin wurden einzeln pharmakologisch geprüft. Es ergaben sich keine Hinweise darauf, daß durch die im Dünn-

schichtchromatogramm nachgewiesenen Spuren dieser Verbindungen ungünstige Nebenwirkungen ausgelöst werden könnten.

Wir danken den Herren Dr. W. HAMMERSCHMIDT, Dr. H. J. LUTZ und G. SZÉKELY für ihre Mitarbeit an dieser Arbeit.

K. ADANK und T. SCHMIDT

Zentrale Forschung der J.R. Geigy AG, Basel

Synthese und Eigenschaften eines neuen heterozyklischen Systems, des Imidazo[2.1-c]-as-triazins*

Summary

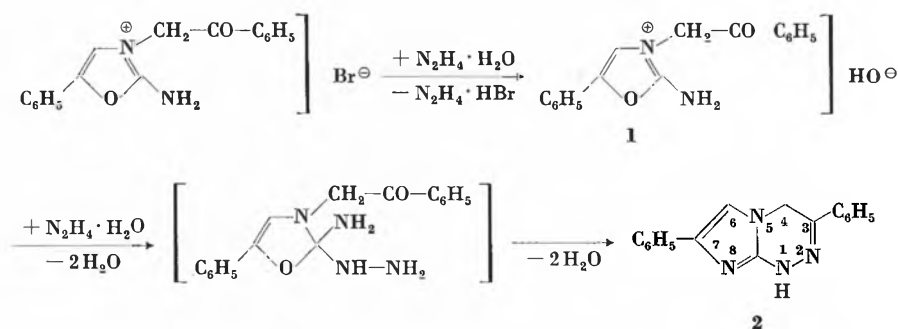
By ring fission of 2-amino-3-phenacyl-oxazoliumhalogenides with hydrazines produces in a fast reaction the new system of 1.4-dihydroimidazo[2.1-c]-as-triazines. The reactivity and characteristic fluorescence properties of these compounds are described.

Unsere Untersuchungen über nucleophile Ringspaltungen von 2-Amino-3-phenacyl-1.3.4-oxadiazoliumhalogeniden und 2-Amino-3-phenacyl-oxazoliumhalogeniden eröffneten neue und elegante Synthesewege von N-Heterozyklen. So erhält man beim Erhitzen substituierter 2-Amino-3-phenacyl-oxazoliumbromide mit Natronlauge durch Ringschluß zum Imidazol und Öffnung des Oxazolrings 1-substituierte Imidazolone-(2)¹.

Läßt man auf 2-Amino-3-phenacyl-5-phenyl-oxazoliumbromid Hydrazinhydrat als nucleophiles Agens einwirken, bildet sich das 1.4-Dihydro-3.7-diphenylimidazo

dauer erheblich, und man kann durch Versetzen mit Wasser als erstes Zwischenprodukt das 2-Amino-3-phenacyl-5-phenyl-oxazoliumhydroxid (1) isolieren, das mit authentischem Material^{1,2} identifiziert wurde (Identität der IR-Spektren). Die gleiche Verbindung erhält man beim Versetzen der wäßrigen Lösung des Oxazoliumbromids mit Hydrazinhydrat bei Zimmertemperatur. 1 reagiert mit Hydrazinhydrat entsprechend dem 2-Amino-3-phenacyl-5-phenyl-oxazoliumbromid sowohl in DMF als auch in Äthanol zu 2 weiter, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit durch Zusatz von Hydrazinium- bzw. Ammoniumhalogeniden wesentlich erhöht wird.

Wie bei der kinetisch untersuchten Umlagerung von 2-Amino-3-phenacyl-1.3.4-oxadiazoliumbromiden mit Hydroxid-Ionen³ sollte auch hier eine S_N2-Reaktion, die über die folgenden Stufen abläuft, vorliegen.



[2.1-c]-as-triazin (2). Diese Verbindung kristallisiert bereits innerhalb von 2 bis 3 Minuten nach Zugabe von 2,3 Mol 80prozentigen Hydrazinhydrat zu einer Lösung des Oxazoliumbromids in DMF in gelben Prismen aus (Ausbeute 91%). Verwendet man dagegen Äthanol anstelle von DMF als Lösungsmittel, verzögert sich die Reaktions-

Die Struktur von 2 wurde IR-spektroskopisch belegt.

Setzt man anstelle von Hydrazinhydrat substituierte Hydrazine ein, verläuft die Reaktion analog. Auf diesem Wege läßt sich mit Methylhydrazin das 1-Methyl-3.7-diphenyl-imidazo[2.1-c]-as-triazin (3) darstellen.

Zur gleichen Verbindung gelangt man durch Methylierung von 2 mit Dimethylsulfat.

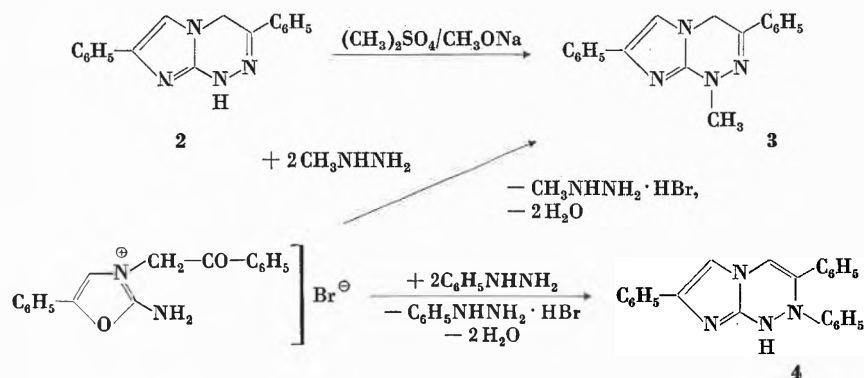
* Eingegangen am 17. Juli 1969.

4. Mitteilung über Ringspaltungen von O,N-Heterozyklen; 3. Mitteilung: *Chem. Ber.*, im Druck (1969).

¹ A. HETZHEIM, G. KÖHLER und H. BEYER, *Z. Chem.* 1967, 186.

² A. HETZHEIM, J. FRENZ und H. HETZHEIM, zur Veröffentlichung vorgesehen.

³ A. HETZHEIM und H. WALZEL, unveröffentlicht.

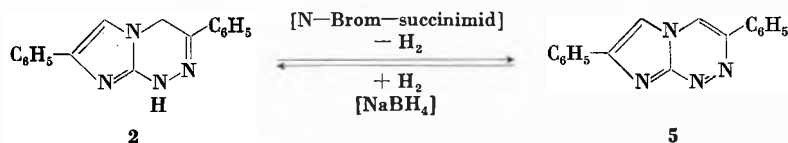


Mit Phenylhydrazin sollte der nucleophile Angriff von seiten der NH_2 -Gruppe erfolgen und 4 dementsprechend die oben formulierte Struktur zukommen, zumal das IR-Spektrum die gleichen charakteristischen Banden wie 3 aufweist, was bei der Bildung eines isomeren Ring-systems nicht der Fall ist.

Hinsichtlich des reaktiven Verhaltens des neuen Ring-systems ist zu bemerken, daß 2 sich leicht in das Hydrochlorid überführen läßt, unter energischeren Versuchsbedingungen monoacyliert wird und mit Phenylisocyanat und Phenylsenfölm Monophenylureido- bzw. Monophenylthioureido-Derivate bildet. Mit N-Bromsuccinimid konnte 2 in DMF-Lösung zum 3,7-Diphenylimidazo [2.1-c]-as-triazin (5) dehydriert werden.

Dehydrierung zur gleichen Verbindung beobachtet man auch beim Versuch, 2 in Eisessig zu bromieren. Diese Substanz zersetzt sich bei 344 bis 345° und löst sich kaum in organischen Lösungsmitteln. Mit NaBH_4 in DMF/Pyridin kann man 5 wieder zu 2 reduzieren.

Außer dem Phenylthioureido-Derivat von 2 fluoreszieren die synthetisierten 1,4-Dihydro-imidazo [2.1-c]-as-triazine relativ stark bei UV-Bestrahlung. Die Intensität der Fluoreszenz entspricht etwa der industriell angewandter anorganischer Luminophore. Die Fluoreszenz bleibt auch in einer Lösung von DMF bzw. Dioxan unverändert erhalten, wird aber bei Zusatz von Pyridin, Äthanol oder Wasser gelöscht. In der untenstehenden Tabelle sind die Fluoreszenzfarben der synthetisierten Verbin-



Nr.	Schmp.	Fluoreszenzfarbe (λ_{max})
2	295–297° (Zers.)	gelbgrün (480 nm)
2 · HCl	264–265° (Zers.)	violett (421 nm)
Acetyl-Derivat von 2	195°	blau (440 nm)
Propionyl-Derivat von 2	218–219°	blau
Benzoyl-Derivat von 2	219–220°	blaugrün
Phenylureido-Derivat von 2	289–291° (Zers.)	blau (460 nm)
3	160°	gelbgrün
4	184–185°	stark orangegelb

dungen und, soweit die Fluoreszenzspektren aufgenommen wurden, die Lage der Emissionsmaxima angegeben.

Die Messung erfolgte mit einem Fluoreszenzspektrometer (Eigenbau)*, die UV-Anregung mit einer Wasserstofflampe unter Verwendung eines Bäckström-Filters (λ des Anregungsmaximums = 260 nm). Die Festsubstanzen wurden nach dem Auftragen einer dünnen Schicht auf mattierte Glasplatten gemessen.

A. HETZHEIM und H. PUSCH

Sektion Chemie, Universität Greifswald (DDR)

* Für die Unterstützung bei den Messungen danken wir Herrn Dr. W. TREICHLER, Sektion Chemie, Universität Greifswald.

Versamlungsberichte

Berner Chemische Gesellschaft

9. Mai 1969

Dr. J. W. SCHULTZE (Institut für Physikalische Chemie der Freien Universität Berlin), *Die Adsorption von Wasser an Metallen und Metalloxiden*

Eine Vielzahl von Meßverfahren ist bisher eingesetzt worden, um thermodynamische und kinetische Probleme der Wasseradsorption zu untersuchen. Die Mehrzahl der Verfahren ist aber auf Substanzen mit großer Oberfläche von einigen m^2/g beschränkt. Demgegenüber gestattet die Verwendung tritiummarkierten Wassers den radiochemischen Nachweis kleinster Wassermengen bis zu 10^{-11} Mol, so daß auch noch Bruchteile einer monomolekularen Schicht auf glatten Oberflächen nachgewiesen werden können. Desgleichen können Hydratationsgrade geringer Oxidmengen, insbesondere der elektrolytischen Passivschichten, bestimmt werden. Der Nachweis des am Metall oder an der Oxidschicht gebundenen HTO erfolgt entweder direkt im Methandurchflußzähler oder nach der Desorption im Flüssigszintillator.

Der Vorteil der radioaktiven Methode besteht außer in der hohen Empfindlichkeit darin, daß die Kinetik bimolekularer und protolytischer Reaktionen untersucht werden kann, die sonst nur spektroskopisch zu erfassen sind. Aus dem Ablauf dieser Reaktionen können Rückschlüsse auf die Adsorptionsisotherme, die Bindungsfestigkeit und die Orientierung der Wassermolekel gezogen werden. Andererseits besteht ein Nachteil darin, daß Messungen an kleinen Flächen von einigen cm^2 *in situ* nur bei Wasserkonzentrationen von weniger als 10^{-6} Mol/l bzw. Dampfdrücken von weniger als 10^{-2} Torr möglich sind. In den praktisch interessierenden Fällen höherer Wasserkonzentration ist stets eine Abtrennung des zur Markierung verwandten flüssigen oder gasförmigen HTO notwendig, daher sind Messungen unter Gleichgewichtsbedingungen nicht möglich. Auf thermodynamische Daten kann nur geschlossen werden, wenn die Einstellung des Gleichgewichts so stark gehemmt ist, daß in den zur Abtrennung des nicht adsorbierten HTO experimentell erforderlichen Zeiten keine Desorption erfolgt. Aus kinetischen Betrachtungen läßt sich abschätzen, daß ein einwandfreier Nachweis des adsorbierten Wassers nur dann möglich ist, wenn die Aktivierungsenergie der monomolekularen Desorption des HTO größer als rund 20 kcal ist. Das ist bei vielen Oxiden, wie Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 oder ZnO mit Adsorptionsenthalpien von 20 bis 30 kcal der Fall, daher ist die radioaktive Methode hier anwendbar. Dagegen kann eine Mehrschichtenadsorption nicht erfaßt werden, da die Bindungsenthalpie dieser Wassermoleküle nur 10 bis 11 kcal beträgt.

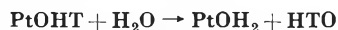
Ferner kann die Markierung bei der Abtrennung des flüssigen HTO durch einen nachträglichen bimolekularen oder protolytischen Austausch herabgesetzt werden. Wie jedoch Experimente am Platin¹, am passiven Eisen² und am Zinkoxid zeigen, läßt sich dieser Austausch durch Wahl geeigneter wasserfreier Lösungsmittel bzw. Gase vermeiden.

Die bisherigen Untersuchungen über die Wasseradsorption an Metallen beschränken sich auf die Edelmetalle Platin¹ und Gold³, da bei den unedleren Metallen eine Oberflächenreaktion des Wassers unter Oxid- bzw. Hydroxidbildung eintritt. Am oxidfreien Platin wird sowohl in der Gasphase als auch in Elektrolyten ($1-n \text{ H}_2\text{SO}_4$) eine etwa monomolekulare Wasserschicht unabhängig vom Potential gebunden. Es ergibt sich bei Annahme einer monomolekularen Bedeckung ein Flächenbedarf von $10,4 \text{ \AA}^2/\text{Wassermolekel}$. Auf Grund bindungstheo-

retischer und kinetischer Überlegungen ist anzunehmen, daß das Wassermolekül über den Sauerstoff an das Platin gebunden ist, wobei die Bindung durch Wechselwirkung des einsamen Elektronenpaares des Sauerstoffs mit einem unbesetzten 5d-Niveau des Platins zustande kommt. Bei positiven Potentialen ist das zugleich die energetisch günstigste Orientierung des Wasserdipols im elektrischen Feld.

Am Gold, dessen 5d-Band aufgefüllt ist, ist eine schwächere Metall-Sauerstoffbindung zu erwarten. Die radiochemisch nachweisbare Wasseradsorption ist am Gold geringer als am Platin und von der Vorbehandlung abhängig. An Goldblechen wurden nur etwa $5 \cdot 10^{-10}$ Mol Wasser/ cm^2 nachgewiesen, die einem Bedeckungsgrad von 0,3 entsprechen³. Das übrige Wasser ist locker gebunden und wird bereits bei der Abtrennung des flüssigen Wassers desorbiert. Dagegen wird das Wasser an aufgedampften Goldfilmen fester gebunden⁴. Das Elektrodenpotential hat auf die Wasseradsorption am Gold in wäßriger Lösung keinen Einfluß³. Ähnliche Ergebnisse liegen am Quecksilber⁵ vor.

Die Geschwindigkeit des Austausches des am Platin adsorbierten HTO gegen inaktives H_2O ist in der Gasphase insbesondere vom jeweiligen Bedeckungsgrad an HTO sowie dem Wasserdampfpartialdruck abhängig. In Elektrolytlösungen kann außer der Wasserkonzentration auch noch der pH-Wert eine gewisse Rolle spielen. Aus der kinetischen Analyse folgt, daß in sauren und neutralen ungepufferten Lösungen von Kaliumsulfat, Natriumchlorat oder anderen wenig adsorbierbaren Substanzen der HTO-Austausch überwiegend über die bimolekulare Verdrängungsreaktion



läuft. Die hohe Aktivierungsenergie von 13 kcal ist durch die feste Adsorptionsbindung bedingt. In alkalischen Lösungen ist die protolytische Austauschreaktion



geschwindigkeitsbestimmend. Deren Aktivierungsenergie ist wesentlich niedriger, da die Metall-Sauerstoffbindung hierbei nicht gelöst zu werden braucht. Die entsprechende protolytische Reaktion unter Beteiligung der H_3O^+ -Ionen findet aus sterischen Gründen dagegen selbst in stark sauren Lösungen nicht statt. Ähnliche Verhältnisse liegen am Gold vor. Auch hier scheinen im Sauren und Neutralen der bimolekulare Wasseraustausch und im Alkalischen der protolytische Austausch unter Beteiligung der OH^- -Ionen geschwindigkeitsbestimmend zu sein.

Untersuchungen an Zinkoxid-Einkristallen sowie an Quarz zeigten, daß auch hier das fest gebundene Wasser mit der radiochemischen Methode nachgewiesen werden kann. Die adsorbierte Wassermenge liegt am ZnO in der Größenordnung von $0,8 \cdot 10^{-9}$ Mol $\text{H}_2\text{O}/\text{cm}^2$ entsprechend einer oberflächlichen etwa monomolekularen ZnOH -Schicht. Die Ausbildung dieser Schicht erfolgt langsam im Verlauf eines Tages, wie an im Hochvakuum ausgeheizten ZnO -Einkristallen gezeigt werden kann. Die Hemmung dieser Reaktion dürfte auf die erforderliche Spaltung der ZnO -Bindung bzw. auf die langsame Dissoziation der Wassermolekel zurückzuführen sein. Ähnlich langsame Hydratisierungsreaktionen wurden in Übereinstimmung mit der Literatur⁶ am Quarz gefunden.

Bei der elektrolytischen Bildung von Passivschichten in HTO-Lösungen ist außer der Adsorption von Wasser auf dem

¹ J. W. SCHULTZE, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 1969, Heft 5.

² H. VON TIPPESKIRCH, Diplomarbeit, Freie Universität, 1969.

³ J. W. SCHULTZE, Veröffentlichung in Vorbereitung.

⁴ W. HERMEL und K. SCHWABE, *Abh. dtsh. Akad. Berlin* 1967, 87.

⁵ W. LEONHARD, persönliche Mitteilung.

⁶ O. JÄNZTSCH, *J. Physic. Chem. Solids* 26 (1965) 1233.

jeweiligen Oxid auch eine Bindung des HTO im Innern der Oxidschicht möglich. Der Hydratationsgrad des Oxids ist aus dem Vergleich der elektrochemisch bestimmten Menge des Oxids und der durch Markierung bestimmten Menge des Wasserstoffs zugänglich. Voraussetzung dieser Messungen ist eine hinreichende Stabilität der Passivschicht, d.h. nach der Markierung darf während der Messung keine chemische Umsetzung – Zersetzung oder Weiteroxydation – und kein Austausch mit dem Wassergehalt der Luft stattfinden.

Bisher wurden die Passivschichten von Platin¹, Eisen² und Gold³ untersucht. Die Oxidschichten erwiesen sich als hinreichend stabil. Nur bei den bei niedrigen Potentialen gebildeten Passivschichten des Eisens findet an der Luft noch ein weiteres Schichtwachstum bzw. eine Weiteroxydation der

niederwertigen Eisenoxide statt, während sich umgekehrt die Passiv- bzw. Chemisorptionsschicht des Goldes allmählich zersetzt, so wie die Elektrode aus dem Elektrolyten entfernt wird. All diese Untersuchungen ergaben wie frühere Messungen von KREMBS⁷ am Titan keine nennenswerte Hydratation der Passivschichten. Dagegen wurde am Eisen sowohl wie am Platin eine von den Bildungsbedingungen, d.h. von der Schichtdicke unabhängige etwa monomolekulare Adsorptionsschicht von Wasser gefunden. Die Austauschgeschwindigkeit ist wiederum vom Bedeckungsgrad und der Wasserkonzentration abhängig, auch hier ist der bimolekulare Austausch der adsorbierten Wassermoleküle geschwindigkeitsbestimmend. *Autoreferat*

⁷ G.M.KREMBS, *J. Electrochem. Soc.* 110 (1963) 938.

Chronik

Ehrungen

Internationaler Preis für moderne Ernährung. Der Zentralverband schweizerischer Milchproduzenten hat zum zweitenmal den mit 15000 Franken dotierten internationalen Preis für moderne Ernährung verliehen. Preisträger sind die beiden Holländer Dr. H.A. WEIJERS und Dr. J.H. VAN DE KAMER, Utrecht, die für ihre Untersuchungen über gestörte Resorptionsverhältnisse im Darm und die daraus folgenden Mangelerscheinungen, besonders bei Kindern, geehrt wurden.

Prof. Dr. OTTO JAAG, Direktor der Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz, ist zum Ehrenmitglied des Verbandes schweizerischer Abwasserfachleute ernannt worden.

Eine Hans-Pallmann-Bronzebüste. Im Auftrage der Dozentenschaft der ETH Zürich hat der Zürcher Bildhauer O.C. BÄNINGER eine Bronzebüste des 1965 verstorbenen Präsidenten des Schweizerischen Schulrates und ehemaligen Ordinarius für Agrikulturchemie an der ETH, Prof. Dr. HANS PALLMANN, geschaffen.

Universität Bern. Die Erziehungsdirektion des Kantons Bern ernannte zu Privatdozenten: Dr. ROLF GRAUER für analytische und angewandte Chemie, Dr. U. P. SCHLUNEGGER für forensische Chemie und Dr. HANS JÜRGEN HUSER für Hämatologie und Histochemie.

Universität Freiburg. ALEXANDER VON ZELEWSKY, bisher Assistenzprofessor an der ETH Zürich, ist zum Ordinarius für analytische und anorganische Chemie ernannt worden. Er wird gleichzeitig Direktor des Instituts für analytische und anorganische Chemie.

ETH Zürich. Die Konferenz der Professoren wählte Prof. Dr. P. E. MARMIER, Ordinarius für Kernphysik, zum neuen Rektor der ETH Zürich für eine Amtsdauer von zwei Jahren. – Dr. sc.nat. ARMIN FIECHTER wurde zum außerordentlichen Professor *ad personam* für Mikrobiologische Technologie gewählt. – Dr. ERIC SHELDON, Assistenzprofessor für Experimentalphysik, ist zurückgetreten.

Informationen

Internationales Symposium über Heilmittel-Gesetzgebung und pharmazeutische Industrie. Im Gottlieb-Duttweiler-Institut in Rüschlikon ZH wird am 28. und 29. August 1969 ein internationales Symposium über Heilmittelgesetzgebung und pharmazeutische Industrie abgehalten. Es soll der Förderung einer engen und positiven Zusammenarbeit zwischen Staat, Wissenschaft, Industrie und Verbraucher über diesen vielschichtigen Problembereich dienen. Auskunft erteilt das Gottlieb-Duttweiler-Institut, 8803 Rüschlikon.

3. Internationales Symposium über Süßwasser aus dem Meer. Die Arbeitsgruppe «Süßwasser aus dem Meer» der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen veranstaltet in Zusammenarbeit mit der Jugoslawenska Akademija Znanostii Umjetnosti, Zagreb, und Savez Hemicara-Tehnologa FNRJ, Belgrad, vom 14. bis 16. September 1970 in Dubrovnik (Jugoslawien), das 3. Internationale Symposium über «Süßwasser aus dem Meer». Es ist die 96. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen. Anfragen für Auskunft und Anmeldungen sind zu richten an das Sekretariat der Arbeitsgruppe «Süßwasser aus dem Meer», P.O.B. 1199, Athen (Griechenland).

Jahrbuch «Chemische Industrie». Im Verlag Vogt-Schild AG, Solothurn, ist die 18. Ausgabe des internationalen Jahrbuches *Chemische Industrie* erschienen, die ganz der «Pro Aqua 69»

gewidmet ist. Sie trägt den Titel «Der Kampf gegen Feinde der Menschheit» und umfaßt eine Reihe von Beiträgen namhafter Wissenschaftler. Prof. Dr. O. JAAG würdigt aus kompetenter Sicht die Verdienste der Basler Ausstellung, über deren Themenkreise «Wasser – Luft – Müll» sich Dr. H. VOGEL äußert. Prof. Dr. D. HÖGGER legt die «Rechtsgrundlagen und Rechtsanwendung bei der Bekämpfung der Luftverunreinigung» dar. Weitere Beiträge sind der Abwasserreinigung in einem Industriegebiet, der Entwicklung und dem Stand des Detergentienproblems in der Schweiz, der gemeinsamen Reinigung von häuslichen und Textilabwässern, den Abwässern eines Betriebes zur Verwertung von Schlachtnebenprodukten und Tierkörpern und der Umwelthygiene im Weltraum gewidmet. Sehr aufschlußreich sind die Darlegungen über die Schwefeldioxidmessungen in der Stadt Zürich während zweier Jahre sowie die Untersuchungen über Blei im Straßenstaub. Das über hundert Seiten starke Jahrbuch ist reich bebildert und enthält viele leichtfaßliche graphische Darstellungen.

Tätigkeitsbericht der EMPA-C. Die Hauptabteilung C der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt für Industrie, Bauwesen und Gewerbe in St. Gallen hat einen etwa 100 Seiten umfassenden Tätigkeitsbericht für das Jahr 1968 verfaßt und als Vervielfältigungsschrift herausgegeben. Sie orientiert über die Untersuchungstätigkeit der verschiedenen

Abteilungen, über technische Kommissionen, Prüfmethode, internationale Zusammenarbeit, Veranstaltungen, bauliche Arbeiten, Personelles und Fachkommissionen.

The Journal of Chemical Thermodynamics. Eine neue Zeitschrift dieses Namens erscheint seit Januar 1969 im Verlag Academic Press, und zwar sechsmal jährlich mit einem Umfang von etwa 100 Seiten pro Heft. Die Redaktion liegt in den Händen von M.L. MCGLASHAN, Exeter, H.A. SKINNER, London, und E.F. WESTRUM, Ann Arbor. Dem Kuratorium gehören zahlreiche Wissenschaftler aus Europa, den USA und Japan an. Der Abonnementspreis beträgt \$ 19.80.

Inorganic Macromolecules Reviews. The Chemistry, Physics and Technology of Macromolecular Inorganic Compounds and Materials heißt eine neue Zeitschrift der Elsevier Publishing Company, Amsterdam. Als Redaktoren zeichnen F.G.R. GIMBLETT und K.A. HODD, London. Die Beiträge werden in englischer, französischer und deutscher Sprache veröffentlicht. Das erste Heft wird Tagungsberichte über das Internationale Symposium über anorganische Polymere (9. bis 11. April 1969 in London) enthalten. Es sind vier Hefte pro Jahr vorgesehen. Der Abonnementspreis beträgt \$ 25.-.

Neuer Literaturdienst des Chemical Abstract Service. In diesem Jahr beginnt ein neuer Literaturdienst des Chemical Abstract Service. Access wertet die Bestände von über 400 führenden Forschungsbibliotheken in 28 Ländern aus und wird einen umfassenden Schlüssel zu den Quellen der Chemie- und Industriechemie-Literatur ab 1830 liefern. Access wird die vollständigen Titel in der Sprache der Originalpublikationen enthalten sowie englische Übersetzungen, falls der Titel nicht französisch, spanisch oder deutsch ist. Die erste Ausgabe vom Oktober 1969 soll ausführliche Angaben über die ausgewerteten Bibliothekenbestände enthalten. Access wird die fünfjährige Liste der von Chemical Abstract abstrahierten Periodica ablösen. Der Preis für die zwei Bände 1969 beträgt \$ 100.-, der Subskriptionspreis für vierteljährliche Supplementbände \$ 75.- pro Jahr.

Veröffentlichung von IR-Spektren in der DMS-Kartei. Die IR-Spektrenkartei der «Dokumentation der Molekülspektroskopie», eine Sammlung von zur Zeit etwa 18000 IR-Vergleichsspektren, bietet die Möglichkeit zur Veröffentlichung bisher unpublizierter Spektrendiagramme. Aus Platzmangel sind die meisten Zeitschriften kaum noch in der Lage, Spektrendiagramme wiederzugeben, und beschränken sich daher meist auf die Aufnahme der entsprechenden Daten in der Arbeit des Autors. Oft geben diese Daten einem Leser, den das Spektrum

in einem andern Zusammenhang interessiert, jedoch nicht die gleiche vollständige Information wie eine Abbildung des Diagramms. IR-Spektren können deshalb in der DMS-Kartei publiziert werden. Sie müssen nur an genügend reinen Verbindungen mit gesicherter Konstitution gemessen worden sein und mindestens den NaCl-Bereich umfassen. Die Redaktion «Arbeitsgruppe für Dokumentation der Molekülspektroskopie», Welterstraße 10/12, D-1 Berlin 30, bittet in solchen Fällen, ihr die Originalspektren kurzzeitig zur Reproduktion zu überlassen und kurze Angaben (Zustand bei der Aufnahme, gegebenenfalls Konzentration und Schichtdicke, Reinheitsgrad, Aufnahme-gerät, Bezeichnung der Quelle und aller Autoren) zu machen. Die Aufnahme erfolgt dann in die nächste erreichbare Ausgabe der DMS-Spektrenkartei.

Deutsch im technischen Sprachbereich. In einem neuen Buch *Deutsch im technischen Sprachbereich*, von HERMANN TRAUTWEIN, das soeben im VDI-Verlag, dem Verlag des Vereins Deutscher Ingenieure, erschienen ist, liegt zum erstenmal ein Buch vor, das die Unterrichtsziele des Faches Deutsch mit den Belangen der Technik in Einklang gebracht hat. Der Stoff ist in drei Teile gegliedert: Der technische Alltag – Schriftverkehr zu einem geschlossenen Betriebsvorgang – Aus technischen Grundlagenfächern. Das Lehr- und Übungsbuch beschränkt sich nicht auf Rechtschreibung und Grammatik. Besonderer Wert wurde auf die Pflege des sprachlichen Ausdrucks gelegt. Das gegen hundert Seiten umfassende, kartonierte Buch kann unter der Bestellnummer 0210 zum Preise von DM 10,80 beim VDI-Verlag GmbH, Verlag des Vereins Deutscher Ingenieure, Postfach 1139, D-4 Düsseldorf 1, bezogen werden. VDI-Mitglieder erhalten 10% Ermäßigung.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

Max Loesch, Tägernaustraße 18, 8645 Jona
Dr. M. Taube, Altwiesen 779, 8116 Würenlos

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

Wirtschaft

Schweizerische chemische Industrie

Gesamt-schweizerische Ausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Mai 1969, kumulativ für Januar bis Mai 1969 sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres (Beträge in 1000 Franken)

Warengruppen	Mai 1969	Anteil in % der Gesamt-ausfuhr	Total Jan. bis Mai 1969	Mai 1968	Anteil in % der Gesamt-ausfuhr	Total Jan. bis Mai 1968
Maschinen und Apparate	374 579	23,1	1 680 387	302 765	21,7	1 449 495
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	111 850	6,9	491 286	79 301	5,7	394 453
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	65 565	4,1	312 258	59 985	4,3	284 931
Diverse Fahrzeuge	8 085	0,5	48 956	12 777	0,9	54 920
Diverse Metalle	99 226	6,1	477 808	84 482	6,0	426 470
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	65 920	4,1	366 348	54 776	3,9	285 850
Uhren	205 888	12,7	897 260	192 478	13,8	843 467
Chemische Erzeugnisse	327 157	20,2	1 737 153	297 706	21,3	1 446 053
Textilien (ohne Position 5910.01)	141 367	8,7	726 069	118 330	8,5	611 141
Übrige Warengruppen	219 473	13,6	1 005 153	194 105	13,9	907 966
Total	1 619 110	100,0	7 742 678	1 396 705	100,0	6 704 746
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):	+ 15,9		+ 15,5	+ 16,6		+ 12,5

Einfuhr

Warengruppen	Mai 1969	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan. bis Mai 1969	Mai 1968	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan. bis Mai 1968
Maschinen und Apparate	190 404	10,4	854 944	167 485	10,4	752 818
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	104 243	5,7	468 194	84 020	5,2	388 039
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	45 870	2,5	200 093	35 891	2,2	162 672
Diverse Fahrzeuge	170 210	9,3	834 668	171 211	10,7	843 650
Diverse Metalle	197 449	10,8	974 866	148 926	9,3	774 560
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	58 483	3,2	293 997	64 502	4,0	321 845
Uhren	11 613	0,6	52 582	10 068	0,6	44 103
Chemische Erzeugnisse	216 053	11,8	1 013 438	176 050	10,9	849 542
Textilien (ohne Position 5910.01)	162 312	8,8	859 901	131 712	8,2	736 076
Übrige Warengruppen	677 133	36,9	3 128 426	619 128	38,5	2 865 766
Total	1 833 770	100,0	8 681 109	1 608 993	100,0	7 739 071
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):	+ 14,0		+ 12,2	+ 6,3		+ 6,2

Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Mai 1969, verglichen mit Mai des Vorjahres, folgende Ausfuhren / Einfuhren zu verzeichnen (Beträge in 1000 Franken)

Warenbezeichnung	Kapitel	Export		Import		Import		Import	
		Mai 1969	Total Jan. bis Mai 1969	Mai 1968	Total Jan. bis Mai 1968	Mai 1969	Total Jan. bis Mai 1969	Mai 1968	Total Jan. bis Mai 1968
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	5432	27 932	5402	23 037	20121	94 702	17207	83 861
Organische chemische Erzeugnisse	29	105 639	594 043	98 020	486 065	71 552	337 348	52 010	264 829
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	65 605	340 204	66 569	312 064	14 358	70 585	11 986	63 479
Chemische Düngemittel	31 a	68	888	161	817	5885	21 765	4749	19 211
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitten; Tinten	32	70 693	350 333	65 493	304 588	15 059	71 410	13 729	61 721
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	17 705	82 680	14 283	64 395	8431	38 808	5912	35 881
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	8547	39 768	6277	33 125	6057	28 301	5019	24 000
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	775	3885	639	3334	2379	11 072	1975	8966
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetall-Legierungen, leicht entzündliche Stoffe	36 b	525	1 602	354	1 486	580	2 685	428	2 059
Chemische Erzeugnisse für photographische Zwecke	37 c	54	280	51	276	969	3 386	979	3 512
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	26 739	173 464	18 763	116 660	10 833	61 352	9733	51 567
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39 d	19 882	97 879	17 405	79 937	40 893	188 982	32 994	151 157
Diverse Chemikalien und Rohstoffe gemäß Erläuterung	div. e	5 493	24 195	4 289	20 269	18 936	83 042	19 329	79 299
Total		327 157	1 737 153	297 706	1 446 053	216 053	1 013 438	176 050	849 542
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):		+ 9,9	+ 20,1	+ 16,0	+ 11,6	+ 22,7	+ 19,3	+ 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 1502.10, 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

Algerien. Seit anfangs April 1969 verfügt die «Pharmacie Centrale Algérienne» über ein Importmonopol für die Einfuhr von pharmazeutischen und chemischen Produkten.

Argentinien. Mit Wirkung vom 1. Juni 1969 wurde, um das bisher sehr langwierige Zollabfertungsverfahren zu beschleunigen, mit einer generellen Reform begonnen. In Zukunft soll die Abfertigung einer Ware, die bisher oft Wochen oder

sogar Monate dauerte und für deren Bearbeitung 15 bis 20 Abteilungen nötig waren, auf höchstens 48 Stunden verringert werden.

Iran. Die iranischen Handelsbanken dürfen Aufträge zur Einfuhr von veterinär-medizinischen Medikamenten erst dann registrieren, wenn eine schriftliche Genehmigung der Veterinärabteilung des Landwirtschaftsministeriums vorliegt.

Ecuador. Die ecuadorianische Zentralbank hat mit Wirkung vom 5. Juni 1969 verfügt, daß für Importe der Warenliste I nur noch Lizenzen erteilt werden, wenn ein Mindestzahlungsziel von 90 Tagen nach Anknunft der Ware eingeräumt wird. Für Waren der Liste II beträgt das Mindestzahlungsziel 180 Tage.

Indonesien. Die indonesische Regierung hat am 1. Mai 1969 beschlossen, die bisher bei der Akkreditiveröffnung geforderte Vorauszahlung von Zoll- und Einfuhrumsatzsteuern für Importe, die über den allgemeinen Exportbonus finanziert werden, fallenzulassen.

Israel. Auf Grund neuer Bestimmungen sollen die bis jetzt geltenden komplizierten und zeitraubenden Zollverfahren für Importgüter stufenweise abgebaut werden. In Zukunft können Importeure den Zoll selbst ausrechnen und unter Vorlage der von ihnen ausgefüllten Verzollungsformulare den anfallenden Betrag an der Zollkasse bezahlen und daraufhin die Importware frei bekommen.

Malawi. Die Regierung Malawis hat einen Zusatzzoll von 8 ½ % eingeführt, der auf alle Waren gleich welcher Herkunft erhoben wird. Er soll in den normalen Zollltarif eingearbeitet werden, wenn die dafür erforderliche Genehmigung des GATT vorliegt.

Tschechoslowakei. Bis jetzt war Chemapol Prag allein zuständig für den Außenhandel mit Chemikalien. Mit Wirkung vom 1. Januar 1969 wurde ein zweites Außenhandelsunternehmen dieser Branche in Bratislava errichtet, und zwar Chemapol Bratislava.

Tunesien. Die «Direction du commerce» hat, um sich rechtzeitig eine Übersicht zu verschaffen, beschlossen, daß in Zukunft sämtliche Industrieunternehmen, Handelsvertretungen und Importfirmen ihr eine Kopie aller Kaufverträge mit dem Ausland vorzulegen haben.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Bücherbesprechungen

Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe. Herausgegeben von L. ZECHMEISTER. Band XXVI. IX + 456 Seiten. Springer-Verlag, Wien/New York 1968. Gebunden DM 132,- (Subskriptionspreis DM 118,80). – Mit Befriedigung dürfen wir feststellen, daß im vorliegenden neuen Band der «Fortschritte» erneut eine Anzahl von ausgezeichnet geschriebenen Artikeln, in deutscher und englischer Sprache verfaßt, aus verschiedenen Bereichen der Naturstoffchemie zusammengekommen sind. Sehr wohltuend ist die Verwendung von arabischen Zahlen für die Bezifferung der Formeln anstelle der römischen, die oft auch dem klassisch gebildeten Leser Mühe bereitet hatten. Drei Aufsätze sind den Aminosäuren, Peptiden und Proteinen gewidmet. Über die Röntgenstrukturanalyse von kristallinen Verbindungen berichten R. B. COREY und R. E. MARSH. Der Aufsatz von E. SCHRÖDER und K. LÜBKE faßt die Synthesen von Peptiden und Peptidwirkstoffen, zu denen Hormone und Antibiotika gehören, in kompetenter Weise zusammen. Struktur, Synthese und Biosynthese des Insulins sind das Thema der Abhandlung von A. C. TRAKATELLIS und G. P. SCHWARTZ. Der gegenwärtige Stand unserer Kenntnisse über die Makrotetrolide, einer auch stereochemisch besonders interessanten Gruppe von Antibiotika, wird von W. KELLER-SCHIERLEIN und H. GERLACH umrissen. Über eine neuere Gruppe von isoprenoiden Naturstoffen, den Limonoiden, berichtet D. L. DREYER. Von N-haltigen Pflanzenstoffen, den Protoporphyrin-Alkaloiden, handelt der Bericht von K. BERNAUER und W. HOFHEINZ. Mit der Chemie der strukturell hochinteressanten Klasse der Chlorine und Porphyrine, in der die Totalsynthese des Chlorophylls einen Höhepunkt für die gesamte Chemie darstellte, setzen sich H. H. INHOFFEN, J. W. BUCHLER und P. JÄGER umfassend und kritisch auseinander. Den Abschluß des Bandes bildet ein Aufsatz über ein Thema der Molekularbiologie, in welchem D. DÜTTING die Methoden und Ergebnisse der Sequenzanalyse von Ribonukleinsäuren, vor allem der Transfer-Ribonukleinsäuren, schildert, ein Gebiet, in dem gerade jüngst große Erfolge erzielt worden sind. – Alle Artikel sind gut dokumentiert. Ein Namen- und Sachregister schließt den Band ab. Druck, Präsentation der Strukturformeln und Ausstattung sind wie gewohnt sorgfältig und gediegen, was sich auch, wahrscheinlich unvermeidlich, im relativ hohen Preis des Bandes äußert. Dennoch wird er in keiner chemischen Bibliothek oder keinem Laboratorium der Naturstoffchemie fehlen dürfen.

Ch. Tamm

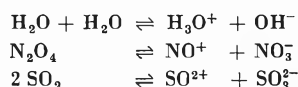
Analysis of Organoaluminium and Organozinc Compounds. Von T. R. CROMPTON. XIV + 354 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1968. Gebunden £ 6 6s. – Die Monographie bietet einen umfassenden Überblick über die Methoden zur Analyse von Organoaluminium- und Organozinkverbindungen, wobei die Literatur bis 1964 berücksichtigt ist. – Die ersten drei Kapitel (187 von insgesamt 354 Seiten) behandeln die Untersuchung der Liganden des Aluminiums (Alkyl-, Alkoxy-, Amino-, Thioalkoxygruppen) nach Hydrolyse oder Alkoholyse der ursprünglichen Verbindung, und sind damit über den im Titel angegebenen Rahmen hinaus anwendbar. – Die nächsten vier Kapitel sind speziellen Methoden zur Konzentrationsbestimmung der Organoaluminiumverbindungen gewidmet. Kapitel 4 behandelt

die elektrometrischen Methoden, wie z. B. die Messung der Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit als Folge von Komplexbildung mit Isoquinolin oder Äther. In Kapitel 5 sind spektrophotometrische Methoden beschrieben, in Kapitel 6 die iodometrische Titration (hier fehlt vielleicht ein Hinweis auf die Arbeiten von CHEN mit ¹³¹I zur Analyse von hochmolekularen Aluminiumalkylen, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 [1959] 86); Kapitel 7 behandelt die thermometrische Titration. – Sehr nützlich erscheint den Referenten die Zusammenstellung spektroskopischer Daten (Infrarot, Raman, NMR) über Organoaluminiumverbindungen in Kapitel 8. – Organozinkverbindungen werden erst im letzten Kapitel des Buches behandelt; da ein großer Teil der bei den Aluminiumverbindungen beschriebenen Methoden sich direkt übertragen läßt, werden hier nur einige spezielle Verfahren zur Analyse von Zink gegeben. – Der besonders für den praktisch arbeitenden Chemiker konzipierte Aufbau des Buches sei speziell erwähnt: in jedem Kapitel folgt auf eine allgemeine Behandlung der betreffenden Methode eine genaue Beschreibung der Experimente, unter Angabe der Reagentien, Apparaturen (sehr klare Abbildungen der benötigten Glasgeräte) und Auswerteverfahren. Viele praktische Hinweise zeigen die große Erfahrung des Autors. – Das Buch wird bei allen, die mit organometallischer Chemie beschäftigt sind, sicher großes Interesse finden.

G. Henrici-Olive und S. Olive

Chemie in flüssigem Distickstofftetroxid und Schwefeldioxid. Von C. C. ADDISON, W. KARCHER und H. HECHT. XIV + 206 Seiten. Verlag Vieweg, Braunschweig, und Pergamon Press, New York/London 1968. Gebunden DM 57,-. – Die zwei Medien, welche in diesem dritten Band der Reihe zur Sprache kommen, sind in der Terminologie der Herausgeber oxidotrope Lösungsmittel. Weil in beiden Oxiden mittlere Oxydationsstufen von N bzw. S vorliegen, ergeben sich gemeinsame Aspekte in bezug auf Disproportionierung bei Solvolysenprozessen. Es erschien wohl deshalb logisch, diese Medien in einem Band zu behandeln, und es ist auch versucht worden, in der Disposition formale Parallelen zu unterstreichen. – Über die Chemie in flüssigem N₂O₄ schreibt C. C. ADDISON, dem selber ein entscheidender Teil der gegenwärtigen Kenntnisse zu verdanken ist. Der Reihe nach werden vorerst behandelt: Das reine Lösungsmittel, Löseprozesse und Löslichkeit, molekulare Addukte mit organischen Lösungsmitteln und Eigenschaften gemischter Lösungsmittel. Im weiteren werden hauptsächlich Umsetzungen von Metallen mit N₂O₄, das Verhalten der Produkte sowie Reaktionen von gelösten Metallverbindungen bei Zugabe von sogenannten Solvosäuren (NO⁺-Lieferanten) und Solvobasen (NO₂⁻-Lieferanten) diskutiert. Auf eine umfassende Besprechung der wasserfreien Nitrate wird verzichtet. Nach ähnlicher Disposition klassifizieren auch KARCHER und HECHT ihre umfangreichere Darstellung der Chemie in flüssigem SO₂, welches Medium ja in den letzten Jahren auch steigendes Interesse in der präparativen organischen Chemie findet. Sowohl Solvate anorganischer wie organischer Verbindungen (z. B. Amine) wie das Studium von Säure-Base-Reaktionen mit Farbindikatoren erfahren Berücksichtigung. – Es kann kein Zweifel bestehen, daß auch dieser Band eine äußerst nütz-

liche und zuverlässige Zusammenfassung von Tatsachen und Literatur darstellt. Die Beurteilung über die allfällige Benützung solcher nichtwässriger Medien wird damit zweifellos erleichtert. Was nun gerade die Chemie in diesen Lösungsmitteln anbetrifft, so scheint die gewollte Betonung von formalen Aspekten das Bild oft eher zu trüben als zu klären. Wenn beispielsweise wiederholt auf formale Analogien wie



hingewiesen wird, somit Proton mit NO^+ bzw. SO^{2+} und OH^- mit NO_3^- bzw. SO_3^{2-} in Parallele gesetzt werden, so geraten die viel bemerkenswerteren Unterschiede ins Hintertreffen. Irgendwie kommt die Natur der ins Medium eingebrachten Systeme gegenüber dem Medium an sich in der Darstellung etwas zu kurz. Womit dem Leser ganz einfach die Aufgabe zugewiesen wird, für Ausgleich zu sorgen.

W. Schneider

Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions. Von V. GUTMANN. VIII + 174 Seiten. Springer-Verlag, Wien/New York 1968. Gebunden DM 48,-. – Die Besonderheit nichtwässriger Medien hat in den letzten Jahren eingehende Behandlung in der Literatur gefunden. Dies ist jedoch m.W. die erste Monographie, welche auf koordinationschemische Phänomene ausgerichtet ist. In den ersten zwei Kapiteln werden Konzepte resümiert, welche zur Klassifizierung von Lösungsmitteln und von koordinativen Änderungen dienen. In diesem Zusammenhang wird der sogenannten Donor-Zahl viel Gewicht gegeben, einer von GUTMANN eingeführten Kenngröße für ein Lösungsmittel, die aus der Enthalpie der Reaktion von ShCl_5 mit einem Donor hervorgeht. Im weiteren läßt der Autor einzelne Lösungssysteme Revue passieren, die im wesentlichen in zwei Gruppen, nämlich protonenhaltige und protonenfreie, eingeteilt erscheinen, welche ihrerseits nach Donor- und Akzeptorfunktion auseinandergehalten werden. Besonders viele Tatsachen erfährt man in bezug auf das Verhalten wasserfreier Metallhalogenide in Oxyhalogenidlösungsmitteln sowie über Metallhalogenide und -pseudohalogenide in Lösungsmitteln, welche dem Metall Sauerstoff als Ligandatom anbieten. Das letzte Kapitel befaßt sich ausschließlich mit Übergangsmetallionen in verschiedenen Medien. Die Monographie führt auf angenehm beschränktem Raum zur repräsentativen Originalliteratur in diesem Gebiet und zeigt auch deutlich auf, daß die Koordinationschemie in nichtwässrigen Medien nun in ein Stadium gelangt ist, wo die qualitativen Aspekte im wesentlichen erfaßt sind, hingegen ein breiteres quantitatives Datenmaterial noch der Ermittlung harret.

W. Schneider

The Computer and Chemistry. An Introduction to Programming and Numerical Methods. By T. S. DICKSON. XII + 216 pages. Freeman, San Francisco/London 1968. Bound 48 s. – This book is divided into two parts: Part I "The Fortran Language" and Part II "Numerical Methods and Computer Applications". – After a general introduction to the structure and mode of operation of a Digital Computer and also to flow diagrams, the characteristics of the Fortran language are explained in detail in Part I. Although this part is written in detail, it is essentially elementary and introduces all the instructions, including input-output, in Chapter 2. The control or action methods follow in Chapter 3. Part I concludes with a description of subroutines, ranging from the single cases, e.g. trigonometric functions, to simple subprogrammes. – Part II opens with a description of the processes involved in writing a complete Fortran programme. Illustrations include simple programmes for pH-concentration values and the calculation of statistical linear correlation coefficients. Chapter 6 describes the evaluation of algebraic functions with the aid of the digital computer, and Chapter 7 explains methods, especially iterative techniques, for solving algebraic equations. Chapter 8 considers numerical integration procedures, especially the trapezoidal and Simpson's rules. Matrix algebra is reviewed briefly in Chapter 9, although the main topic here is the solution of simultaneous, linear equations. The Gauss-Jordan, Gauss-Seidel and matrix inversion methods are given, together with brief references to the determinant method (Cramer's rule) and also iterative techniques for nonlinear, simultaneous equations. A matrix inversion subroutine is included. Chapter 10 describes how to fit an equation to experimental data, based upon the least squares criterion. The eigenvalue and eigenvector properties are reviewed in Chapter 11, followed by the LCAO method of MO calculation. An eigenvalue subroutine (Jacobi method) is included. Chapter 12 gives miscellaneous applications, including NMR, MS and X-ray diffraction. – Appendices, considering further aspects of

Fortran, and two lists of bibliography are also included. – This book gives a good introduction to programming in Fortran, with applications selected mainly from chemistry. It contains a large number of chemically oriented problems for the reader to solve in Part II. It is not always deep, e.g. the iterative solution of non-linear equations is superficial, but within some 200 pages and a moderate price, it can certainly be recommended.

J. R. Bourne

Computer Programs for Chemistry, Vol. I and II. By D. F. DETAR. Benjamin, New York/Amsterdam 1968. Bound \$ 14.75 per Volume. – These volumes contain full details of computer programs for specific applications in chemistry. The concept behind this publication is that the high cost of time and effort needed to write, generalise and test large programs can be offset by pooling and publication. Two forms of publication are used: a) the books; b) magnetic tapes. In the books each author gives the theoretical basis of the method of calculation, a description of the program—general structure, input-output details and a copy of the program—and some guidance on the accuracy and interpretation of the results. In addition the Publishers are prepared to sell the programs on magnetic tape. They are written in Fortran IV and have been tested on IBM and CDC 6400 machines. Test data are included with these tapes. – Volume 1 contains four programs for NMR calculations, two for first order reaction kinetics and one as a plotting subroutine. Volume 2 contains two programs for reaction mechanism—reaction kinetics calculations. – The series of Volumes is open-ended and is administered by an editorial board under the direction of a non-profit making organisation Computer Programs for Chemistry Inc. Professor DETAR estimates the cost of writing, developing and testing the programs in a single volume to be in the range \$ 50000 to 100000. The reader is not informed about the price of the magnetic tapes (containing the programs, test data etc.), but it seems likely that these general programs will offer a cost advantage to a purchaser. Assuming that the editorial board will continue to attract further well proved programs so widening the range of topics, this series should prove very successful.

J. R. Bourne

Principles of Modern Heterocyclic Chemistry. Von L. A. PAQUETTE. XIV + 401 Seiten. Verlag Benjamin, New York/Amsterdam 1968. Gebunden \$ 11.95. – In den letzten Jahren sind laufend neue, zum Teil gute Lehrbücher über heterozyklische Chemie erschienen. Einen bemerkenswerten Beitrag scheint uns unter diesen PAQUETTE geliefert zu haben. Eine kritische Durchsicht des handlichen 390 Seiten umfassenden Werkes zeigt, daß es sich zwar um keinen neuartigen Versuch, jedoch um eine gekonnte, originelle Präsentation des gegenwärtigen «state of error» handelt. So haben wir bis jetzt kaum eine Darstellung dieser Materie gefunden, die in ihrer knappen, auf das Wesentliche beschränkten Form an den vorliegenden Versuch heranreicht. Im Laufe von mancherlei Testen haben wir kaum größere Lücken feststellen können; eine kleinere wird weiter unten erwähnt. – Der Aufbau folgt konventionellen Wegen: ein großes Kapitel über Dreiringe mit 1 Hetero-Atom, ein kleineres über Dreiringe mit 2 Hetero-Atomen. Diese Unterteilung wird im weiteren Fortgang fallen gelassen: 4-Ring-Heterozyklen; Furan, Pyrrol, Thiophen; kondensierte heterozyklische 5-Ringe; ein Kapitel über Azole; die Pyridingruppe; Chinolin und Isochinolin; Diazine und Triazine. Daß die heterozyklischen 7- und 8-Ringe nicht behandelt werden, dürfte eines der wenigen, nicht sehr schwer wiegenden Mankos dieser Darstellung sein. Eine konzentrierte Zusammenstellung «weiterer Prinzipien heterozyklischer Synthese» schließt diese Lücke zum Teil. Das letzte Kapitel jedoch über «some heterocycles of biological interest» hätte ruhig weggelassen werden können. Warum muß man mit einem billigen Werbeblick auf die pharmazeutische Chemie einige Antibiotika, einige Porphyrine und einige Alkaloide in ein separates Kapitel einfügen, das gar nicht zu dem Werk paßt, sondern als heterogenes Anhängsel empfunden wird? Sind die Stoffe interessant genug, so können sie als Beispiele unter den besprochenen Heterozyklen angeführt werden. Ausgesprochen wertvoll finden wir hingegen die an jedes Kapitel anschließenden, mitunter recht anspruchsvollen Übungsfragen. Bleibt uns noch festzuhalten, daß das Verhältnis zwischen theoretischen Betrachtungen, Synthesewegen und Reaktionen recht wohl abgewogen erscheint. Wie gesagt: alles in allem ein erfreulicher Versuch und daher zu empfehlen.

A. Marxer

Chimie générale appliquée. Par H. WAHL. 374 pages. Masson, Paris 1968. Cartonné toile demi-souple F. 58,-. – Cet ouvrage est plus particulièrement destiné aux étudiants du Conservatoire National français des Arts et Métiers. – Grâce à des démonstrations simplifiées et suggestives, l'auteur s'adresse plus à la réflexion, à l'observation et à la déduction qu'à la mémoire et ce livre rendra service à tous ceux qui désirent acquérir des bases solides en chimie générale. D'autant

plus que la plupart des chapitres sont accompagnés d'exercices et de problèmes bien choisis qui en facilitent la compréhension. – Les parties principales de ce livre sont: l'Atomistique qui comprend la structure des atomes, les électrons, l'atome d'hydrogène, l'édification des atomes, la liaison chimique. En seconde partie, la thermodynamique chimique avec, comme chapitres principaux: l'étude des gaz – les premier et second principes de thermodynamique – les équilibres chimiques – l'étude des corps purs. – Vient ensuite l'étude des solutions et l'électrochimie et, pour terminer, les éléments de cinétique chimique. – Tout en recommandant chaudement cet ouvrage, nous ferons quelques légères critiques. Tout d'abord il nous semble que la théorie classique des acides et des bases doit être définitivement abandonnée; elle ne présente aucun avantage sur celle de BRÖNSTED. Elle est inutilisable en milieu non aqueux. – D'autre part, dans le chapitre d'électrochimie, il y a souvent confusion entre les ions et leur concentration. Tantôt, celle-ci est donnée entre parenthèses, tantôt celles-ci fait défaut. L'auteur utilise divers symboles pour les logarithmes décimaux et pour l'électron. – Dans le chapitre traitant de la précipitation, l'auteur donne l'exemple du chlorure d'argent, mais ne fait pas mention du complexe AgCl_2^- qui modifie sensiblement la solubilité. Or, cette formation de complexes solubles est très fréquente et modifie souvent beaucoup la solubilité. Il faudrait en outre tenir compte de celle de la molécule qui parfois n'est pas négligeable. Et pourquoi n'avoir pas introduit les unités recommandées par l'Union Internationale de Chimie pure et appliquée qui ont été adoptées après une étude approfondie?

D. Monnier

Thermometric Titrimetry. Par L. S. BARK et S. M. BARK. International Series of Monographs in Analytical Chemistry, Vol. 33. X + 126 p. Pergamon Press, Oxford/London 1968. Relié 45 s. – Dans le cadre des méthodes titrimétriques, la mise en œuvre de la « thermométrie » pour déterminer le point final présente pour l'analyste un intérêt certain par les nombreuses applications qu'elle permet. D'autre part, comme on dispose pour la mesure de la température d'appareils extrêmement sensibles, cette méthode s'applique aussi aux dosages de traces. – Le livre qui nous est soumis présente le sujet en quelque 115 pages et met en évidence les propriétés essentielles de la méthode. A la fin de chaque chapitre, les auteurs donnent une bibliographie qui s'étend jusqu'à l'année 1967, c'est dire qu'elle est récente. – Sans s'embarasser de considérations physico-chimiques approfondies, on y trouve dans un premier chapitre les principes de base, la technique et un grand nombre d'enthalpogrammes qui mettent en évidence l'effet de la température des solutions sur le point final ainsi que les erreurs dues aux particules gênantes. On remarque aussi que la titration de systèmes de plusieurs constituants est possible. – Un second chapitre traite de l'appareillage y compris l'automatisation et les titrations différentielles. Puis vient la description de la titrimétrie acide/base, redox, des dosages par précipitation ou par formation de complexes. Suit un chapitre sur les dosages en milieux non aqueux et sur les titrations catalytiques. Puis il est question de l'utilisation du solvant comme indicateur. Enfin, un bref aperçu des analyses thermométriques industrielles termine cet ouvrage qui est fort bien fait car il est concis, bien ordonné. – Nous aurions aimé que les auteurs réservent un chapitre où seraient rassemblées toutes les remarques ayant trait à la sensibilité, à la précision, à la sélectivité et il eut peut-être été intéressant de comparer cette méthode aux autres titrimétries et d'en montrer les avantages et les inconvénients. Mais ce ne sont que remarques secondaires sur cet ouvrage qui est un remarquable instrument de travail pour le chimiste analyste.

D. Monnier

Ions minéraux condensés. Par P. SOUCHAY. 497 pages. Masson, Paris 1969. Cartonné toile demi-souple 110 F. – Cet ouvrage traite d'une manière remarquable et complète une catégorie particulière et très importante de complexes minéraux, les iso et hétéropolyions. – Après une introduction consacrée à leur classification, leur nomenclature et l'histoire de l'évolution de leur chimie, le lecteur, grâce à un exposé ordonné et au choix judicieux d'exemples caractéristiques, prendra connaissance de leur comportement en solution et se familiarisera avec le mécanisme et la complexité des équilibres de leur formation. – Il trouvera, dans les chapitres ultérieurs, accompagnées de très intéressantes applications, un nombre considérable de méthodes permettant l'étude, la résolution et la connaissance de l'état de ces systèmes, aussi bien physicochimiques – tels que l'élégante méthode de la surface potentiométrique, procédés spectrophotométriques, cryométriques, d'extraction, techniques de séparation – que physiques – conductivité, sédimentation, diffusion lumineuse, turbidimétrie, viscosimétrie, thermoanalyse différentielle, rayons X,

R.M.N. et autres. Enfin, il abordera une excellente mise au point d'études complètes sur certains polyions et trouvera une bibliographie comprenant 750 références. – Les grandes divisions de l'ouvrage sont: Généralités sur les réactions de condensation; Isopolyanions; Hétéropolyanions; Méthodes d'étude des polyanions et polycations en solution; Propriétés reliées à la masse ou la forme des ions; Méthodes d'étude à l'état solide; Polyions phosphoriques; Dérivés de substitution des polyanions; Composés de coordination de Mo, W, V, Ta; Etude des polycations et sels basiques; Compléments. – D'importants progrès ont été réalisés et ne cessent de s'amplifier en cette classe des composés minéraux et ce remarquable exposé intéressera certainement le physicochimiste, l'inorganicien, l'analyste et autres. Il rendra de très grands services au chercheur du domaine des complexes et de la chimie de coordination en général.

M. Marcantonatos

Constitution and Biosynthesis of Lignin. Von K. FREUDENBERG und A. C. NEISH. Band 2 der Reihe *Molekularbiologie, Biochemie und Biophysik*. IX + 129 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968. Gebunden DM 28,-. – Wie bereits der Titel andeutet, berichten die beiden Verfasser in zwei Abschnitten über das Thema; jeder Abschnitt schließt ab mit einem umfangreichen Literaturverzeichnis. – Im ersten Teil, *Monomeric Intermediates in the Biosynthesis of Lignin*, referiert A. C. NEISH über den heutigen Stand der Kenntnisse der Biosynthese der Ligninprecursoren. In klarer Darstellung wird die Entstehung des Cinnamylalkohols und seiner Homologen (Coniferylalkohol u. a.) aus den Aminosäuren Alanin und Tyrosin erläutert und damit die Lücke zwischen den Kohlenhydraten und dem aromatischen Lignin geschlossen. Sehr ausführlich werden die zahlreichen ^{14}C -markierten Verbindungen, die bei der Sicherstellung des Pathway eine Rolle gespielt haben, kommentiert. – Der zweite größere Abschnitt, *The Constitution and Biosynthesis of lignin*, wird von K. FREUDENBERG bestritten. Eingangs berichtet er launig über seine erste Begegnung mit dem Lignin in Form der Sulfitablauge (1916), sein frühes Eintreten für die aromatische Natur des Lignins, um dann nach einem historischen Exkurs die Arbeit von 50 Jahren Ligninforschung zusammenzufassen. Man erhält einen nachhaltigen Eindruck von den Schwierigkeiten, denen sich die Ligninforscher damals gegenüber sahen. Erst seit dem Bekanntwerden geeigneter analytischer Methoden wie Chromatographie, Einsatz ^{14}C -markierter Verbindungen usw. waren die Bemühungen, Licht in das komplizierte Ligningerüst zu bringen, von Erfolg gekrönt. Es ist das Verdienst FREUDENBERGS, die Synthese des Lignins und von Ligninvorstufen (Di- bis Hexa-Lignole) aus dem Coniferylalkohol mittels Enzymen und andern Katalysatoren zu einem analytischen Hilfsmittel entwickelt zu haben. Besondere Aufmerksamkeit schenkt er der Auswertung aller analytischen Daten, so daß die verschiedenen Lignine (auch anderer Autoren) und Ligninderivate miteinander verglichen werden können. Ihm und seinen Mitarbeitern ist es gelungen, sehr viele Zwischenverbindungen zwischen der monomeren Phenylpropaneinheit und dem Lignin zu erfassen, zu isolieren und die Konstitution dieser sogenannten Lignole zu ermitteln. Mit der peinlichen Genauigkeit eines Kriminalkommissars sammelt und überprüft FREUDENBERG alle Indizien, die Aufschluß über die Art der im Lignin vorliegenden Bindungen und Einblick in den Bau der Ligninmolekel gewähren könnten. Dieses Kapitel ist für den Ligninchemiker eine wahre Fundgrube. Zum Schluß diskutiert er sein Ligninmodell. Es zeigte sich, daß ein Modell mit 18 Phenolpropan-Einheiten noch nicht alle möglichen Gruppen und Bindungen aufweist, die beim «nativen» Lignin gefunden worden sind. Andererseits nimmt mit zunehmender Größe des Modells die Variationsmöglichkeit zu, wobei sich aber die Glaubwürdigkeit nicht entsprechend verbessert, zumal anzunehmen ist, daß beim Lignin all die verschiedenen Bauelemente dreidimensional miteinander verknüpft sind. – Die Unsumme von Geduld und Arbeit, die K. FREUDENBERG während einem halben Jahrhundert dem Rätsel Lignin gewidmet hat, flößt einem wahrhaft Respekt ein. Um so merkwürdiger mag es den Außenstehenden anmuten, daß der Schritt vom Ligninprecursor zum Lignin – der in der Natur rasch verläuft – noch nicht restlos abgeklärt ist. – Die vorliegende Monographie ist für all diejenigen Naturwissenschaftler wertvoll, die sich mit der chemischen Struktur des Lignins befassen müssen. Da K. FREUDENBERG seine Forschung ausschließlich auf das natürliche oder das von ihm entwickelte DHP-Lignin stützt, müssen seine Schlußfolgerungen nicht unbedingt auch für das technisch wichtige Sulfitablauge-Lignin zutreffen. – Als etwas störend wird die neue Seitenkettennomenklatur empfunden, die K. FREUDENBERG akzeptiert hat, nach der beim Lignin bei ein und demselben C-Atom aus z. B. einer γ -Ätherbindung ein α -Derivat entstehen kann.

E. Ammann

Weitere eingegangene und angekündigte Bücher

Besprechung vorbehalten

Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie. 3., völlig neu bearbeitete Auflage. Herausgegeben von W. FOERST. Redaktion HERTHA BUCHHOLZ-MEISENHOFER. Verlag Urban und Schwarzenberg, München/Berlin/Wien 1969. Band 19: Zement-Zwischenprodukte. X + 418 Seiten. Gebunden DM 120,-. Gesamtregister. 354 Seiten. Gebunden DM 80,-.

The Organic Compounds of Lead. Von H. SHAPIRO und F. W. FREY. XIV + 486 Seiten. Interscience/Wiley, New York/London 1969. Gebunden 170s.

Glass Microelectrodes. Von M. LAVALLEE, O. F. SCHANNE und N. C. HÉBERT. XVII + 446 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1969. Gebunden 211 s.

Oxidation. Techniques and Applications in Organic Synthesis (in two volumes), Vol. 1. Herausgegeben von R. L. AUGUSTINE. X + 368 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Gebunden \$ 18.75.

Druck von Textilien. Mechanische und Chemische Technologie. Von W. BERNARD. VII + 355 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1969. Gebunden DM 69,-.

Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation, Vol. 7. Von C. N. REILLEY und F. W. McLAFFERTY. VIII + 229 Seiten. Interscience/Wiley, New York/London 1969. Gebunden 110s.

Structure and Mechanism in Vinyl Polymerization. Von T. TSURUTA und K. F. O'DRISCOLL. XII + 540 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Gebunden \$ 29.50.

Theoretical and Experimental Biophysics. A series of advances. Vol. 2. Herausgegeben von A. COLE. XIV + 343 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Gebunden \$ 17.75.

Liquids and Liquid Mixtures. Von J. S. ROWLINSON. 2nd Edition. XIV + 371 Seiten. Verlag Butterworths, London 1969. Gebunden £ 6 10s.

Electrochimie des sels fondus. Von GENEVIEVE MORAND und J. HLADIK. Collection de monographies de chimie, publiée sous la direction de G. PANNETIER. Tome I: Propriétés de transport. VI + 199 Seiten. Tome II: Thermodynamique et cinétique aux électrodes. 177 Seiten. Verlag Masson, Paris 1969. Broschiert 80 F.

Transition Metal Chemistry. Vol. 5. Herausgegeben von R. L. CARLIN. X + 305 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Gebunden \$ 15.75.

Les principes de la chimie industrielle. Von G. NATTA und I. PASQUON. Vol. I: La thermodynamique appliquée aux réactions fondamentales de l'industrie chimique. XX + 222 Seiten. Verlag Gauthier-Villars, Paris 1969. Gebunden 45 F.

Organic Chemistry for General Degree Students. Vol. 2: Aromatic Chemistry. Von P. W. SMITH und A. R. TATCHELL. VII + 296 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1969. Broschiert 35s.

Mitteilungen aus Industrie und Handel**Neue Farbstoffe und Musterkarten****® Teracoton-Farbstoffe**

Zum Färben von Mischungen aus Polyester- und Cellulosefasern werden Kombinationen ausgewählter Dispersionsfarbstoffe mit geeigneten Küpenfarbstoffen auf den Markt gebracht. Die Teracoton-Farbstoffe lassen sich nach dem HT-Auszieh- oder nach dem Thermosol-Verfahren applizieren und erzielen sowohl auf Polyester-Baumwolle- wie auch -Viscose-Mischartikeln tongleiche Färbungen von sehr guten Allgemeinechtheiten. Das neue Farbstoffsortiment umfaßt Teracotongelb 4R, Teracotongoldgelb 2R, Teracotonorange 2R, Teracotonbraun G, Teracotonrot B, Teracotonbrillantblau R, Teracotondunkelblau 2R, Teracotonbrillantgrün B, Teracotongrün 3G, Teracotonolivegrün 6G, Teracotonolive B, Teracotongrau B, Teracotonschwarz B flüssig.

® = Registrierte Marke.

Bestimmung von Chlorwasserstoff (Salzsäuregas) nach dem Prüfröhrchenverfahren

Die Bestimmung des Chlorwasserstoffes (HCl) gehört zu den häufigsten gasanalytischen Meßaufgaben. Nicht nur die für den Arbeitsschutz Verantwortlichen, sondern auch Betriebsingenieure und Chemiker sind an einer schnellen und exakten Bestimmung des Chlorwasserstoffes interessiert. Um diese Messungen zu erleichtern, hat das Dräger-Werk, Lübeck, für das bekannte Gasspürgerät ein neues Dräger-Röhrchen entwickelt. Das Röhrchen hat die Typenbezeichnung «Salzsäure (Chlorwasserstoff) 1/a». Der Meßbereich erstreckt sich von 1 bis 10 ppm HCl; durch Verringerung der Prüfluftmenge läßt sich der Meßbereich auf 20 ppm erweitern. Als Anzeigereagens enthalten die Röhrchen Bromphenolblau. Bei der HCl-Bestimmung verfärbt sich die blaue Anzeigeschicht scharf begrenzt nach gelb. An der aufgedruckten Röhrchenskala kann dann in bekannter Weise die Konzentration des Chlorwasserstoffes in ppm abgelesen werden. Wegen seiner hohen Anzeigeempfindlichkeit ist das neue Dräger-Röhrchen HCl 1/a besonders geeignet für Messungen im Bereich der Maximalen Arbeitsplatz-Konzentration (MAK-Wert für HCl = 5 ppm).

Neuheiten im Spritzgießmaschinenprogramm der Krauß-Maffei AG

Die Krauß-Maffei AG, München, bietet auf dem Gebiet des Spritzgießverfahrens eine Anzahl von interessanten Neuheiten.

So wurde z. B. eine Spritzgießmaschine des Typs Monomat 80 mit hydraulisch gesteuertem Vierfachdüsenkopf und Vierfachwerkzeug ausgerüstet. Die Maschine stellt so mit der halben Schließkraft, die

an sich erforderlich wäre, pro Stunde über 2600 Kunststoffautomatenbecher her.

Eine weitere Neuentwicklung ist die Ausrüstung eines Monomaten 200 mit einer programmierten elektronischen Steuerung, die den gesamten Produktionsgang der Maschine vom Schließen bis zum erneuten Öffnen des Werkzeuges automatisch ablaufen läßt. Sämtliche Produktionsdaten sind auf einer Einschubplatte gespeichert. Sie werden vom elektronischen Steuerteil analog abgenommen. Maximal können über 80 Einstelldaten gespeichert werden. Bei veränderten Produktionsbedingungen läßt sich das auf dem Programmträger gespeicherte Programm leicht ändern. Ebenso kann es unter Änderung des Gesamtprogrammes für ein anderes Werkzeug neu eingesetzt werden.

Der größte Vorteil des elektronischen Programmträgersystems ist jedoch die exakte Reproduzierbarkeit der einmal gefundenen optimalen Einstelldaten. Innerhalb von etwa 3 Sekunden, nachdem die entsprechende Programmträgerplatte in den Schaltschrank gesteckt wurde, sind alle Steuer- und Sollwerte eingegeben, und die Maschine ist wieder produktionsbereit.

Bei der Verarbeitung von Kunststoffen mit gewissen Füllmaterialien wie z. B. Glasfasern oder bestimmten ABS-Typen auf Spritzgießmaschinen treten bekanntlich Abrieb- und Verschleißprobleme auf. In vielen Fällen ist nach relativ kurzer Betriebszeit ein Austausch der Plastifizierschnecken erforderlich.

Durch eine Spezialpanzerung der Schnecke, wie sie Krauß-Maffei an einem Monomaten 265 zeigt, wird die Lebensdauer der Schnecke wesentlich verlängert.

Eine weitere Spritzgießmaschine vom Typ Monomat 500 ist mit einem Eimerwerkzeug (10 Liter) ausgerüstet. Kennzeichnend für diese Maschine sind die sehr hohen Schußzahlen, wie sie heute in der Verpackungsindustrie gefordert werden.

Neue, selbstabgleichende und registrierende Wandlerprüfeinrichtung

Die neu entwickelte, selbstabgleichende und registrierende Wandlerprüfeinrichtung Typ 2771 der Firma Tettex AG in Zürich dient hauptsächlich für die serienmäßige Prüfung von Stromwandlern mit gleichen oder unterschiedlichen Übersetzungsverhältnissen. Die Anlage besteht aus der Meßbrücke, einem Nullindikator und der Einrichtung für den vollautomatischen Abgleich der Strom- und der Winkelfehler der Stromwandler in Funktion des Stromes. Darüber hinaus ist ein Büdzensatz von VDE oder ASA in das Gerät eingebaut. Die Meßwerte können unmittelbar auf zwei Digitalvoltmetern abgelesen werden, sie können als Diagramm aufgezeichnet oder in Zahlen direkt in die Prüfprotokolle eingedruckt werden. Die Messung in einem Bereich von einigen bis zu 200% des Nennstromes dauert 10 bis 20 Sekunden, dabei wird die Stromstärke automatisch reguliert. Die verschiedenen Meßbereiche umfassen Übersetzungsfehler von $\pm 0,6$ bis $\pm 12\%$ und Fehlwinkel von ± 30 Minuten ... ± 600 Minuten.

Anwendungs- und Forschungsaspekte der Organozinn-Chemie*

Von G. J. M. VAN DER KERK, J. G. A. LUIJTEN, J. G. NOLTES und H. M. J. C. CREEMERS

Institut für Organische Chemie TNO, Utrecht (Niederlande)

Summary

In the first part of this paper a brief review is given of the current manufacturing processes of organotin compounds. A new modification of the so-called direct synthesis of dialkyltin dihalides is mentioned in which an organoantimony catalyst is used. Both the well-established, and some newly developed or practical uses of the several types of organotins are discussed.

In the second part a survey is given of results of prominent recent lines of research concentrating on work done at the authors' laboratory. Addition reactions of organotin compounds containing an activated Sn-C bond, such as cyanomethyl- or acetonyl-tin derivatives, to aldehydes or ketones are mentioned. This reaction promises to become a valuable tool in organic synthesis for making β -hydroxy-substituted nitriles, ketones, esters, or amides. Further, hydrostannolysis of Group II metal-carbon bonds is discussed and the structure of the ensuing tin-metal compounds is considered. The latter research has, at last, given an entry into the field of organotin (II) compounds.

Einleitung

Auf der ersten Organozinn-Tagung (1957)¹ konnte noch in umfassender Form über Organozinn-Anwendungen und -Forschung gesprochen werden, und es war noch möglich, dies auch detailliert zu tun. Auf der zweiten Tagung (1963) war das schon äußerst schwierig und ist jetzt tatsächlich unmöglich geworden.

Zur Zeit der ersten Organozinn-Tagung 1957 waren die grundlegenden Arbeiten über die bioziden Eigenschaften der Organozinn-Verbindungen am Institut für Organische Chemie TNO, Utrecht (Niederlande), größtenteils abgeschlossen, und die Anwendung von Triphenylzinnacetat-Präparaten («Brestan») zur Bekämpfung von Pilzkrankheiten in der Landwirtschaft hatte gerade begonnen. Die aus den Utrechter Arbeiten hervorgegangenen Untersuchungen über die Verwendbarkeit von Tributylzinnoxid zum Schutz von Materialien gegen biologischen Befall und über die Entwicklung von nicht-toxischen Dioktylzinnstabilisatoren für Polyvinylchlorid hatten gleichfalls zu günstigen Resultaten geführt.

Im rein wissenschaftlichen Sektor standen insbesondere die in Utrecht gefundenen Additionsreaktionen von Organozinn-Hydriden mit mehrfachen Kohlenstoff-

Kohlenstoff-Bindungen im Mittelpunkt des Interesses, durch die zum ersten Male die planmäßige Synthese von funktionell substituierten Organozinn-Verbindungen ermöglicht wurde.

Auf der zweiten Organozinn-Tagung (1963)² wurde von der Industrie die Kombination von Triphenylzinnacetat mit Maneb (Manganäthylenbisdithiocarbamat) als neues Agrikulturfungizid bekanntgegeben, sowie die Anwendung von Tributylzinnbenzoat enthaltenden Kombinationspräparaten («Incidin») als allgemein verwendbare Oberflächendesinfektionsmittel. Inzwischen waren neben dem klassischen Grignard-Prozeß neue technische Darstellungsmethoden für Organozinn-Verbindungen entwickelt worden, wie die Synthese von Zinntetraalkylen mittels Aluminiumalkylen und die sogenannte «direkte Synthese» von Dialkylzinn-dihalogeniden aus Zinn und Alkylhalogeniden. In der Grundlagenforschung wurden noch immer die Organozinn-Hydrid-Reaktionen stark bearbeitet, wobei neben den synthetischen die mechanistischen Aspekte im Vordergrund des Interesses standen. Von mehreren Autoren wurden die ersten Organozinn-Stickstoff-Verbindungen beschrieben, womit sich ein neues, fruchtbares Forschungsgebiet eröffnete. Das in Utrecht erstmals experimentell bewiesene Konzept der Pentakoordination bei Triorganozinn-Verbindungen war allgemein angenommen und hatte zu einer bedeutsamen Erweiterung der Organozinn-Komplexchemie geführt.

In den Jahren seit 1963 haben sich sowohl die Anwendungsgebiete wie die Grundlagenforschung weiter verbreitert und vertieft. Man darf sagen, daß die Organozinn-Chemie zur Reife gelangt ist. Ihre Weiterentwicklung wird sich nun wahrscheinlich weniger sprunghaft, dafür aber stetig und kräftig gestalten. Zeichen dafür sind das ungeheure Ansteigen der wissenschaftlichen Organozinn-Literatur und der seit 1950 von etwa 50 Jahrestonnen auf über 10000 Jahrestonnen gestiegene Weltverbrauch an Organozinn-Verbindungen.

Im heutigen Vortrag werden alle Aspekte der Anwendung unter Verzicht auf technische Einzelheiten berührt. Was die reine Forschung betrifft, werden nur einige neue Ergebnisse aus den Utrechter Arbeiten besprochen.

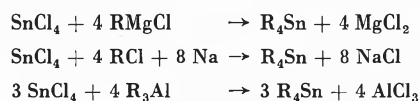
* Vortrag, vom erstgenannten Autor gehalten auf der 3. Organozinn-Tagung am 14. November 1968 in Frankfurt am Main.

¹ G. J. M. VAN DER KERK, J. G. A. LUIJTEN und J. G. NOLTES, *Angew. Chem.* 70 (1958) 298.

² Kurzfassungen der Vorträge in *Zinn u. seine Verw.* 61 (1963) 4.

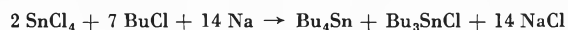
Technische Darstellung von Organozinn-Verbindungen

Für die technische Darstellung von Organozinn-Verbindungen gibt es jetzt vier verschiedene Methoden. Drei beziehen sich auf die Darstellung von R_4Sn aus $SnCl_4$ als ersten Schritt. Es sind dies die Grignard-, die Wurtz- und die Aluminiumalkyl-Methode:



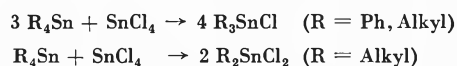
Die Grignard-Methode wird im großen Umfang verwendet zur Fabrikation von Tetrabutyl-, Tetraäthyl- und Tetraphenylzinn. Es wird jetzt stets mit den Chloriden gearbeitet. Die Darstellung von Tetrabutyl- und Tetraäthylzinn wird vorteilhaft in der Art einer Barbier-Reaktion ausgeführt, wobei ein Gemisch von Zinntetrachlorid und Alkylchlorid dem Magnesium zugesetzt wird. Hierbei sind katalytische Mengen eines Äthers erforderlich; im übrigen kann in inerten Lösungsmitteln (u. a. Toluol) gearbeitet werden^{3,4}. Im Falle des Tetraphenylzinns, wo die Grignard-Methode die einzig brauchbare ist, muß für den Umsatz von Chlorbenzol mit Magnesium Tetrahydrofuran zugegeben sein⁵.

Die Wurtz-Reaktion wird, soweit bekannt, u. a. in der DDR zur fabrikatorischen Darstellung von Tetrabutylzinn verwendet. Laut einer Publikation aus dem Forschungslabor des Elektrochemischen Kombinate Bitterfeld werden optimale Ergebnisse erhalten, wenn darauf hingewirkt wird, daß äquimolare Mengen von Tetrabutylzinn und Tributylzinnschlorid im Endprodukt entstehen⁶:

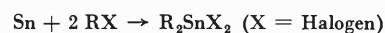


Die Aluminiumalkyl-Methode wird zur Zeit in Deutschland von Schering AG, Bergkamen, angewandt. Technische Einzelheiten sind nicht bekannt. Zur vollständigen Übertragung der am Aluminium gebundenen Alkylgruppen ist die Anwesenheit von gewissen Komplexbildnern ($NaCl$, Äthern, tert. Aminen) im Reaktionsgemisch zur Komplexbildung des gebildeten Aluminiumchlorids erforderlich^{4,7,8}.

Im Anschluß an die oben erwähnten Prozesse wird eine Komproportionierung postuliert:



Die vierte technische Darstellungsmethode führt, wenigstens im Prinzip, direkt zu den Dialkylzinndihalogeniden:



Diese Reaktion verläuft bei höheren Temperaturen ($> 150^\circ$) unter dem Einfluß von geeigneten Katalysatoren. Sie ist zuerst in Japan im Hinblick auf die technische Darstellung von Dibutylzinnverbindungen aus Zinn und Butyljodid studiert worden. Als Katalysatorsystem wird u. a. Magnesium in Kombination mit Butanol empfohlen⁹. Seit einigen Jahren werden auch von Pure Chemicals, Albright & Wilson (Großbritannien) und von der Deutschen Advance ähnliche Prozesse mit den Bromiden und, wie verlautet, sogar mit den Chloriden zur Darstellung von Oktylzinnverbindungen durchgeführt, wobei als Katalysatoren ein Metall mit einem Chelatbildner¹⁰, quaternäre Ammonium- und Phosphoniumsalzen¹¹ bzw. Arsen- und Antimontrihalogenide¹² erwähnt werden.

Auch in Utrecht wurde die Erforschung dieser Reaktion, die ökonomisch attraktiv erscheint, 1965 erneut aufgenommen. Von Anfang an wurde eine Verbesserung der Katalyse angestrebt. Es zeigte sich, daß Organoantimonverbindungen in dieser Hinsicht einen spezifischen Effekt ausüben. Sie geben im Vergleich mit anorganischen Antimonverbindungen bessere Ausbeuten.

Seitdem wurden die Untersuchungen in Zusammenarbeit mit der holländischen Firma Billiton Maatschappij N.V. weitergeführt. Im Juli 1967 wurde in Holland ein Verfahren zum Patent¹³ angemeldet, mit dem sich, ausgehend von Alkylchloriden und unter Verwendung einer bestimmten Organoantimonverbindung als Katalysator, nach anschließender Komproportionierung eine Ausbeute von 85 bis 90% an Dialkylzinndichloriden erreichen läßt. Die technische Bewertung dieses Verfahrens ist jetzt im Gange.

Die technische Umsetzung der erhaltenen Organozinnhalogenide in andere Derivate bietet keine Schwierigkeiten. Sie verläuft entweder durch direkte Umsetzung mit den entsprechenden Alkalimetallderivaten oder über intermediär dargestellte Organozinn-Hydroxyde und -Oxyde.

Der heutige Stand der Organozinn-Anwendungen

Im Gegensatz zu den meisten anderen metallorganischen Verbindungen sind die Anwendungsmöglichkeiten bei den Organozinn-Verbindungen außerordentlich vielseitig. Solche Anwendungsmöglichkeiten bestehen

³ H. E. RAMSDEN und H. DAVIDSON, U.S. Pat. 2675398 (1954) *Chem. Abstr.* 48 (1954) 12790.

⁴ W. J. CONSIDINE, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 125 (1965) 4.

⁵ H. E. RAMSDEN, U.S. Pat. 3010979 (1961); *Chem. Abstr.* 56 (1962) 9715.

⁶ R. KUSCHK, H. KALTWASSER und W. BRAUN, *Chem. Techn. (Berlin)* 17 (1965) 749; *Chem. Abstr.* 64 (1966) 9761.

⁷ Kali-Chemie, D.A.S. 1048275 (1959); *Chem. Abstr.* 54 (1960) 19486.

⁸ K. ZIEGLER, D.A.S. 1157617 (1963); *Chem. Abstr.* 60 (1964) 3008.

⁹ Japan Catalytic Chemical Industry, Japan. Pat. 7810 ('60); *Chem. Abstr.* 55 (1961) 7290.

¹⁰ Pure Chemicals, Fr. Pat. 1365901 (1964); *Chem. Abstr.* 61 (1964) 16093.

¹¹ Albright & Wilson (Mfg.), D.A.S. 1277255 (1968).

¹² Deutsche Advance Produktion, D.A.S. 1217951 (1966).

¹³ Nederlandse Centrale Organisatie voor Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek, Niederl. Patentanm. 67-09983 (1969).

bei Vertretern von jedem der vier einfachen Typen von Organozinn-Verbindungen: R_4Sn , R_3SnX , R_2SnX_2 und $RSnX_3$. Die Typen R_3SnX und R_2SnX_2 stehen im technischen Einsatz mengenmäßig an der Spitze.

Im folgenden werden die wichtigsten Anwendungen für die verschiedenen Typen von Organozinn-Verbindungen diskutiert.

Anwendungen von Organozinn-Verbindungen des Typus R_4Sn

Im Gegensatz zu der Situation bei den Organobleiverbindungen ist unter den Organozinn-Verbindungen anwendungsmäßig der Typus R_4Sn bis jetzt ganz unwichtig. Eine alte Anwendung, von der man aber jetzt kaum mehr hört, ist die Verwendung von Tetraphenylzinn als Chlorwasserstoff-Abfänger in synthetischen Transformatorölen auf Basis von chlorierten aromatischen Kohlenwasserstoffen, die sogenannten «Askarels».¹⁴

Weiter ist Tetraphenylzinn erwähnt worden als Komponente eines Katalysatorsystems zur Niederdruckpolymerisation des Äthylens. Es wird dabei mit einem Aluminiumhalogenid und einem Vanadiumhalogenid oder -oxyhalogenid kombiniert. Untersuchungen in Utrecht¹⁵ haben gezeigt, daß das Tetraphenylzinn lediglich eine Phenylierung der Aluminiumhalogenide bewirkt, und zwar in ganz spezifischer Weise. Unter den Versuchsbedingungen ist Tetraphenylzinn (und auch noch Triphenylzinhalogenid) hauptsächlich zur Monophenylierung von Aluminiumhalogeniden imstande. Die so entstandenen Monophenylaluminiumhalogenide geben besonders in Kombination mit Vanadiumhalogeniden bzw. -oxyhalogeniden optimal wirksame Katalysatorsysteme. Es sei darauf hingewiesen, daß für das klassische Titanium enthaltende Polymerisationssystem nach ZIEGLER optimale Wirksamkeit mit höherer alkyliertem oder aryliertem Aluminium verbunden ist.

Anwendungen von Organozinn-Verbindungen des Typus R_3SnX

Der Typus R_3SnX umfaßt die wichtigen, aus den Utrechter Arbeiten¹⁶ hervorgegangenen Organozinn-Biozide, die Triphenylzinn- und Tributylzinnverbindungen. Triphenylzinacetat und -hydroxyd werden besonders in Europa, aber neuerdings auch sonst überall in wachsendem Umfange als Agrikulturfungizide angewandt, vor allem im Kartoffel- und im Zuckerrübenbau¹⁷. Daneben gibt es kleinere Anwendungen im Gar-

tenbau, namentlich bei Sellerie und Zwiebeln; während der letzten Jahre werden die Triphenylzinnverbindungen auch erfolgreich gegen tropische Pflanzenkrankheiten in Kaffee-, Kakao-, Erdnuß- und Pekankulturen eingesetzt. In den meisten europäischen Ländern, mit Ausnahme von Frankreich, sind jetzt die Triphenylzinnverbindungen als Agrikulturfungizide amtlich zugelassen. Die amerikanische Food and Drug Administration hat Anfang 1968 unter bestimmten Voraussetzungen Triphenylzinn-Formulierungen im Kartoffelbau zugelassen¹⁸. Diese Entscheidung ist um so wichtiger, weil bis vor kurzem der amerikanische Markt für Agrikulturfungizide vom Triphenylzinn-Typus hermetisch abgeschlossen schien.

Das Tributylzinnoxid wurde bis jetzt insbesondere in den Vereinigten Staaten eingesetzt, und zwar in bewuchsverhindernden Schiffsfarben («antifouling»), im Holzschutz und zum Sauberhalten von Kühlwassern. Interessant erscheint eine neue Antifouling-Anwendung der Firma B. F. Goodrich (USA) für TBTO. Diese Verbindung wird in Filme aus synthetischem Kautschuk inkorporiert, mit denen man dann die Schiffswände bekleidet. Man erwartet so, eine Verlängerung der Schutzdauer über die von der üblichen Antifouling-Anstriche hinaus zu erzielen¹⁹. Eine kleine, wenn auch wichtige Anwendung von TBTO ist der Schutz von Linsen und Fenstern von Unterwasserkameras. Es gibt gute Aussichten für die künftige Anwendung von TBTO in der Bekämpfung der Bilharzia-Krankheit. Die Verbindung ist hochwirksam gegen die als Zwischenwirte für die parasitären Würmer dienenden Wasserschnecken²⁰. Auch hier wieder scheint die Firma Goodrich eine besonders wirksame Formulierung entwickelt zu haben, indem das TBTO in Kautschuckkörner eingearbeitet wird, aus denen es im Wasser langsam hindiffundiert²¹. Eine rezente Anwendung einer nicht näher angedeuteten Tributylzinnverbindung bezweckt den Schutz von elektrischen Kabeln und Telefonkabeln gegen Fraßbeschädigung durch Nagetiere. Diese Entwicklung stammt von der amerikanischen Firma «M & T Chemicals» in Zusammenarbeit mit dem Materiallaboratorium der amerikanischen Armee in Natick²². Tributylzinnoxid und -benzoat in Kombination mit anderen Bioziden werden erfolgreich eingesetzt in Desinfektionspräparaten, u. a. zur Bekämpfung von «Hospitalismus».^{23, 24}

¹⁴ F. M. CLARK, *Chem. Eng. News* 25 (1947) 2976. U.S. Pat. 2468 544 (1949); *Chem. Abstr.* 43 (1949) 5887.

¹⁵ H. J. DE LIEFDE MEIJER, J. W. G. VAN DEN HURK und G. J. M. VAN DER KERK, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 85 (1966) 1018.

¹⁶ A. KAARS SIJPESTEIJN, J. G. A. LUIJTEN und G. J. M. VAN DER KERK, *Organometallic Fungicides in Fungicides, An Advanced Treatise*, Herausgeber: F. C. TORGESON, Band II, Academic Press, New York 1968.

¹⁷ K. HÄRTEL, *Zinn u. seine Verw.* 43 (1958) 8. *Agr. Vet. Chem.* 3 (1962) 19.

¹⁸ Anon., *Zinn u. seine Verw.* 78 (1968) 1.

¹⁹ N. F. CARDARELLI, *Proceedings of the Symposium on Deep Submergence Propulsion and Marine Systems*, American Institute of Aeronautics and Astronautics, Naval Ordnance Plant, Forest Park (Illinois, U.S.A.) 1966, S. 391.

²⁰ J. P. DE VILLIERS, *S. Afric. Ind. Chem.* 19 (1965) 166; *J. Sci. Food Agr.* 17 (1966) ii-72.

²¹ B. F. GOODRICH, *Niederl. Patentanm.* 67-02629 (1967).

²² Anon., *Chem. Eng. News* 45 (1967) (52) 24.

²³ L. GRÜN und H. H. FRICKER, *Zinn u. seine Verw.* 60 (1964) 1.

²⁴ G. REES, *Zinn u. seine Verw.* 61 (1964) 14.

Anwendungen von Organozinn-Verbindungen des Typus R_2SnX_2

Beim Strukturtyp R_2SnX_2 stehen anwendungsmäßig die Organozinn-Stabilisatoren für Polyvinylchlorid an erster Stelle. Mengenmäßig bildet dies die zur Zeit noch immer wichtigste Organozinn-Anwendung. Über die allmählich klassisch gewordene Dibutylzinnsstabilisatoren läßt sich im Anwendungssektor wenig Neues sagen. Erstaunlicherweise ist der Mechanismus der stabilisierenden Wirkung von Organozinn-Verbindungen noch immer nicht vollständig geklärt.

Die aus den Utrechter Arbeiten hervorgegangenen Dioktylzinnsstabilisatoren sind jetzt wohl allgemein als nicht-toxisch anerkannt und für die Verwendung in PVC zur Verpackung von Lebensmitteln zugelassen. Im vergangenen Jahre hat sich auch die amerikanische FDA für Zulassung entschieden²⁵, und neuerdings ist auch Kanada²⁶ gefolgt. Auf Grund dieser Lage kann man erwarten, daß in den nächsten Jahren sowohl in Europa wie in Amerika der Absatz von Dioktylzinnsstabilisatoren stark zunehmen wird. Diese Erwartung bezieht sich auf die weitere Verwendung in PVC-Folien sowie auf die Entwicklung eines ganz neuen Marktes, nämlich den der PVC-Flasche²⁷.

Unter den Verbindungen R_2SnX_2 gibt es auch Vertreter, die ganz andere Anwendungen finden. Diese Anwendungen sind zwar mengenmäßig bescheiden, aber doch keineswegs unwichtig. Als Beispiel erwähne ich das Dibutylzinndilaurat, das besonders in den Vereinigten Staaten als wurmtreibendes Mittel bei Hühnern verwendet wird. Obwohl pro Tier nur ungefähr 100 mg benötigt werden, wird der Gesamtverbrauch auf nicht weniger als 150 Jahrestonnen abgeschätzt (1500 Millionen Hühner!). In gleicher Größenordnung dürfte die Anwendung von Dibutylzinnverbindungen als Katalysatoren in der kalten Aushärtung von Siliconkautschuken («cold curing») liegen. Über den Umfang von anderen katalytischen Anwendungen von Organozinn-Verbindungen, z.B. in Veresterungs- und Umesterungsprozessen, ist weniger bekannt. Dimethylzinndichlorid wird in Japan in ziemlich großem Umfang zum Kratzfestmachen von Glas verwendet.

Anwendungen von Organozinn-Verbindungen des Typus $RSnX_3$

Der letzte Strukturtyp $RSnX_3$ ist auf dem Anwendungsgebiet nur durch Monobutylzinnsulfid, $(BuSnS_{1/2})_n$, einen von den Farbwerken Hoechst vorgeschlagenen, nicht-toxischen PVC-Stabilisator, vertreten. Die Verbindung ist speziell für PVC-Folien zur Verpackung von Lebensmitteln²⁸ entwickelt worden. In

diesem Zusammenhang möchte ich erwähnen, daß es nach der Zulassung in einer Reihe anderer europäischer Länder und in den Vereinigten Staaten jetzt Anzeichen dafür gibt, daß auch Frankreich die Verwendung von Butylzinnsulfid zur Stabilisierung von PVC für die Lebensmittelverpackung zulassen wird.

Für die langsame Wandlung der Ansichten über die Organozinn-Anwendungen und für die Entwicklung dieser Anwendungen überhaupt sind die an mehreren Stellen durchgeführten, langjährigen pharmakologischen und toxikologischen Untersuchungen entscheidend gewesen. Maßgeblich beteiligt an diesen Untersuchungen war in Deutschland Prof. Dr. O. R. KLIMMER, der kürzlich zusammenfassend über seine Ergebnisse berichtet hat²⁹.

Einige rezente Forschungsergebnisse auf dem Organozinn-Gebiet

Wenn man anhand der *Annual Surveys of Organometallic Chemistry* die während der letzten vier Jahre erschienene Literatur betrachtet, fallen bei den Untersuchungen der chemischen Reaktionen von Organozinn-Verbindungen zwei Hauptlinien auf.

Erstens gibt es die *Additions-* oder *Einschiebungsreaktionen*. Über die Additionsreaktionen von Organozinnhydriden und ungesättigten Systemen wurde 1964/1965 von verschiedenen Seiten bereits umfassend berichtet^{30, 31, 32}. Das Studium solcher Additionen ist 1955 in Utrecht von NOLTES angefangen worden und wurde, nachdem die Bedeutung dieser Reaktionen erkannt war, auch anderswo fortgesetzt und erweitert. In den vergangenen Jahren hat sich das Studium auf die Additionsreaktionen anderer reaktiver Zinn-Elementbindungen ausgedehnt.

LAPPERT³³ studiert seit 1965 die Additionen der Organozinn-Stickstoffverbindungen (s. nächste Seite, oben).

Ähnliche Reaktionen wurden ab 1966 von SCHMIDT^{34, 35} für die Organozinn-Phosphorverbindungen durchgeführt (s. nächste Seite, Mitte).

Schließlich hat DAVIES³⁶ 1966 die entsprechenden Additionsreaktionen der Organozinn-Sauerstoff-Verbindungen beschrieben (s. nächste Seite, unten).

²⁵ Anon., *Zinn u. seine Verw.* 77 (1968) 14.

²⁶ Anon., *Chem. Age* (Juni 1968) 9.

²⁷ Anon., *Chem. Eng. News* 46 (1968) (30) 35.

²⁸ A. ROSS, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 125 (1965) 107.

²⁹ O. R. KLIMMER, *Arzneimittelforsch.*, 19 (1969) 934.

³⁰ H. G. KUIVILA, *Adv. Organometal. Chem.* 1 (1964) 47.

³¹ W. P. NEUMANN, *Angew. Chem.* 76 (1964) 849.

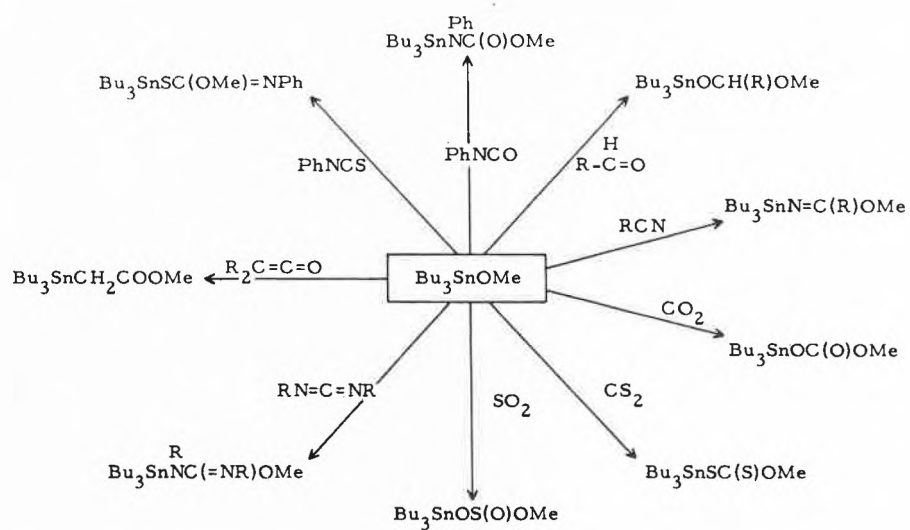
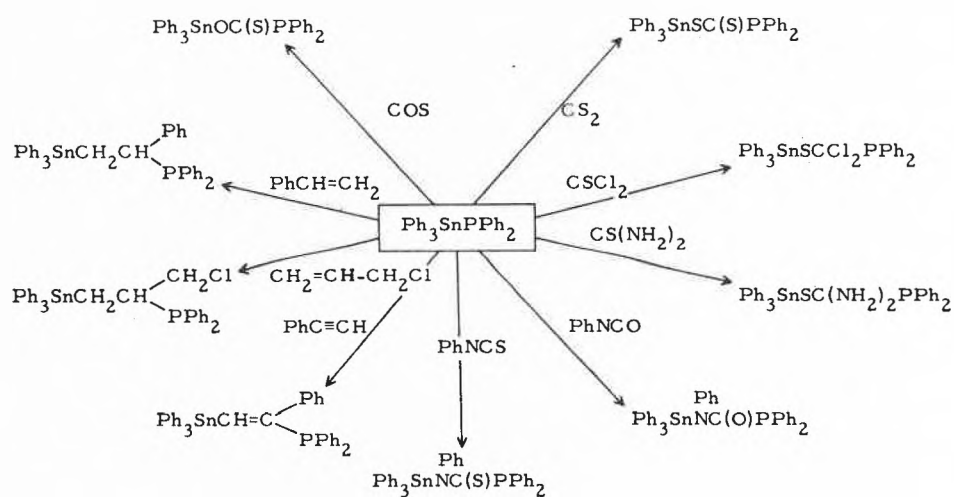
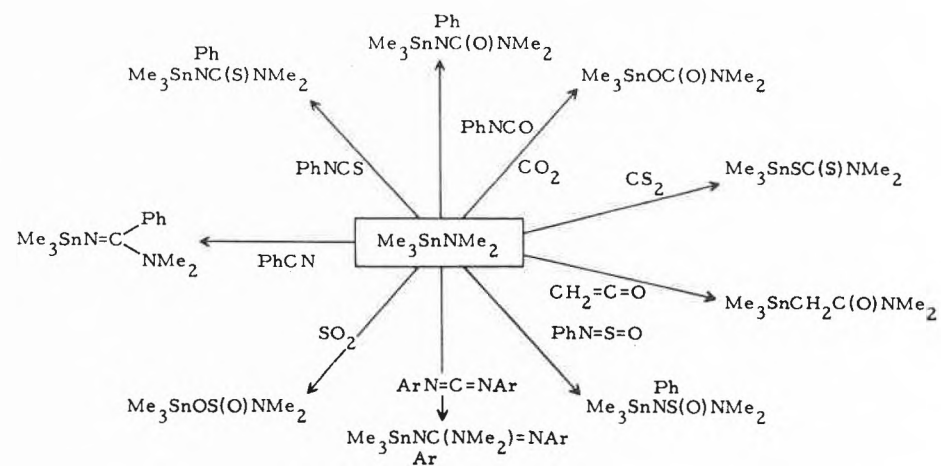
³² G. J. M. VAN DER KERK und J. G. NOLTES, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 125 (1965) 25.

³³ T. A. GEORGE, K. JONES und F. M. LAPPERT, *J. Chem. Soc.* 1965, 2157.

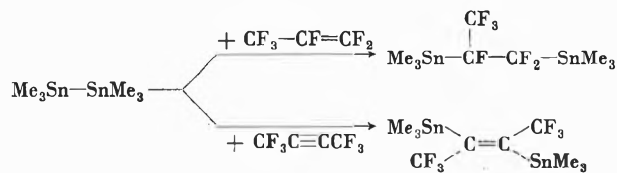
³⁴ H. SCHUMANN, P. JUTZI und M. SCHMIDT, *Angew. Chem.* 77 (1965) 812.

³⁵ H. SCHUMANN und P. JUTZI, *Chem. Ber.* 101 (1968) 24.

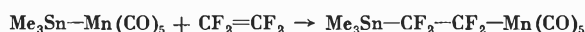
³⁶ A. J. BLOODWORTH, A. G. DAVIES und S. C. VASISHTHA, *J. Chem. Soc. C* 1967, 1309.



Auch hat man vereinzelte Beispiele von Additionsreaktionen (in diesem Falle meistens als Einschlebungreaktionen angedeutet) von Zinn-Zinn- und Zinn-Metall-Bindungen an ungesättigten Systemen gefunden, z. B.^{37,38}

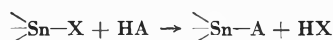


und³⁷

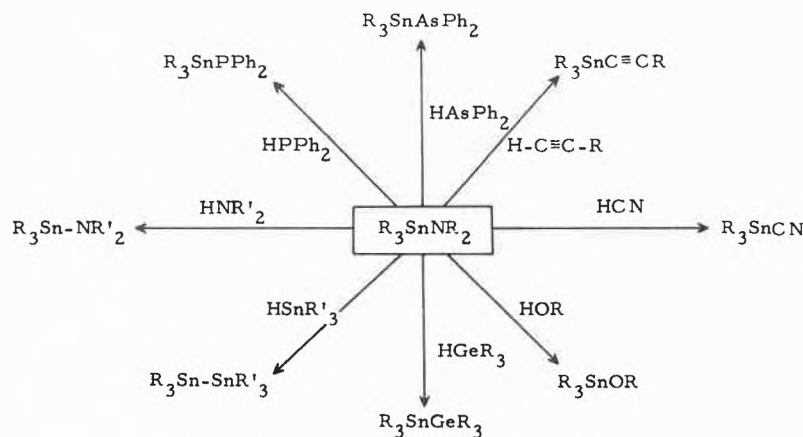


Neuestens wurden Additionsreaktionen von bestimmten Zinn-Kohlenstoff-Bindungen gefunden. Auf diese Reaktionen werde ich nachher zu sprechen kommen.

Die zweite Hauptlinie gilt dem Studium der Spaltungen von Zinn-Elementbindungen mittels protonaktiven Reagenzien:

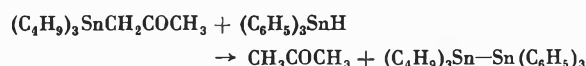


Im Endeffekt werden hierbei Substitutionen am Zinnatom erreicht. Als Beispiel seien hier einige Umsetzungen von Organozinn-Stickstoff-Verbindungen mit aciden Reagenzien erwähnt^{39, 40, 41}:



Ähnliche Reaktionen sind mit Organozinn-Sauerstoff-Verbindungen durchgeführt worden.

Kürzlich ist die Spaltung einer Zinn-Kohlenstoff-Bindung mittels Triphenylzinnhydrid beschrieben worden⁴² (VALADE, 1968):



Um genügend reaktionsfähig zu sein, benötigt die betreffende Zinn-Kohlenstoff-Bindung einer zum Kohlenstoff α -ständigen aktivierenden Gruppe $(-\text{O}-\text{C}-)$.

Hiermit einigermaßen verwandt sind die in Utrecht vor einigen Jahren gefundenen Umsetzungen von Organozinn-Hydriden mit bestimmten Metall-Kohlenstoff-Bindungen⁴³:



Über diese letzten Untersuchungen soll hier noch einiges mitgeteilt werden, zumal die erhaltenen Reaktionsprodukte besonders interessante Eigenschaften zeigen.

Additionsreaktion von aktivierten Zinn-Kohlenstoff-Bindungen

Aus den älteren Arbeiten von NOLTES⁴⁴ ging hervor, daß große Unterschiede bestehen zwischen α - und β -funktionell substituierten Organozinn-Verbindungen

³⁷ H.C. CLARK und J.H. TSAI, *Chem. Commun.* 1965, 111.

³⁸ W.R. CULLEN, D.S. DAWSON und G.E. STYAN, *J. Organometal. Chem.* 3 (1965) 406.

³⁹ K. JONES und M.F. LAPPERT, *Proc. Chem. Soc.* 1964, 22.

⁴⁰ R. SOMMER, W.P. NEUMANN und B. SCHNEIDER, *Tetrahedron Letters* 1964, 3875.

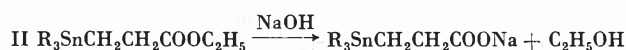
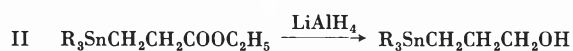
⁴¹ H.M.J.C. CREEMERS, J.C. NOLTES und G.J.M. VAN DER KERK, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 83 (1964) 1284.

⁴² M. PEREYRE, G. COLIN und J. VALADE, *Bull. Soc. Chim. France* 1968, 3358.

⁴³ F.J.A. DES TOMBE, G.J.M. VAN DER KERK, H.M.J.C. CREEMERS und J.C. NOLTES, *Chem. Commun.* 1966, 914.

⁴⁴ J.C. NOLTES und G.J.M. VAN DER KERK, *Functionally Substituted Organotin Compounds*, Tin Research Institute, Greenford (England) 1958.

philen (z. B. H^+ , Halogene) Reagenzien. Zwar reagieren Verbindungen vom Typus II auch mit solchen Reagenzien, aber dabei wird die $Sn-C$ -Bindung nicht angegriffen, und es findet nur Reaktion in der Seitenkette statt. Einige Beispiele dürften dies erläutern:



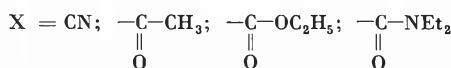
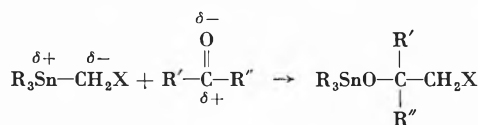
Die ionische Spaltung der $Sn-C$ -Bindung in Verbindungen vom Typus I wird erleichtert, wenn der Substituent X imstande ist, die negative Ladung auf dem nächstliegenden Kohlenstoffatom durch Delokalisierung zu stabilisieren, d. h. wenn ein durch Resonanz stabilisiertes Anion entstehen kann, z. B.:



Solche Resonanzmöglichkeiten fehlen bei Verbindungen vom Typus II.

Diese aus dem Jahre 1957 stammenden Beobachtungen haben uns zu einer systematischen Untersuchung veranlaßt. Es wurden die Reaktionen zwischen α -funktionell substituierten Organozinn-Verbindungen und organischen Substraten, welche elektrophilen Kohlenstoff erhalten, in erster Instanz Aldehyden und Ketonen, untersucht⁴⁵. Einzelbeobachtungen von MIRSKOV⁴⁶ (1966) zu den Additionsreaktionen von Triäthyl(phenyläthynyl)zinn und von NEUMANN⁴⁷ (1967) zu den Additionsreaktionen von Triäthylallylzinn an Aldehyden und Ketonen könnten vom gleichen Gesichtspunkt aus betrachtet werden. Wir fanden später, daß LUTSENKO 1964 mit dem von ihm erstmalig synthetisierten Triäthylstannylacetone auch schon eine derartige Reaktion durchgeführt hatte⁴⁸.

Für die erwähnten Reaktionen gilt die folgende allgemeine Reaktionsgleichung:

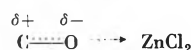


$R' = \text{Alkyl}; R'' = \text{Alkyl, Aryl, H}$

Durch Hydrolyse der entstandenen substituierten Triorganozinnalkoxyate erhält man die entsprechenden β -Hydroxynitrile, -ketone, -ester und -amide, Verbindungen, die bisher nur schwierig zugänglich waren (in beschränktem Maße nur über die Reformatsky-Reaktion).

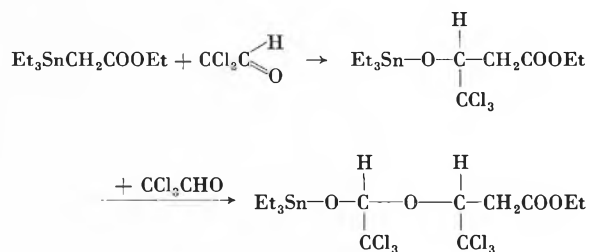
Zur Isolierung dieser β -Hydroxy-Verbindungen führt man die Hydrolyse am besten mit Oxalsäure aus, weil die gebildeten Organozinn-Oxalate sehr schwer löslich sind.

Die Additionsreaktionen verlaufen schneller mit zunehmender Elektrophilität des Carbonylkohlenstoffs in den Aldehyden und Ketonen. Sehr schnell reagieren z. B. Pentafluorbenzaldehyd und Chloral. Die Reaktionen werden katalysiert durch $ZnCl_2$, das die Polarität der Carbonylgruppe durch Koordination erhöht:

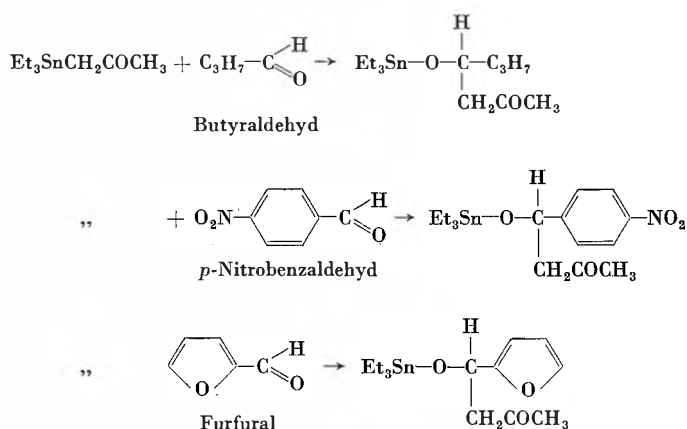


Die Untersuchungen werden mit anderen Reaktionspartnern, die stark elektrophilen Kohlenstoff enthalten, fortgesetzt.

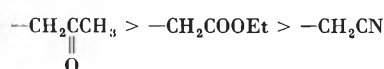
In bestimmten Fällen reagiert das entstandene 1:1-Addukt weiter zu einem 1:2-Addukt, z. B.:



Besonders leicht, und zwar exotherm, verlaufen die Reaktionen mit Triäthylstannylacetone:



Die für diese Reaktionen gefundene Reaktivitätsfolge der Zinn-Kohlenstoff-Bindung ist:



⁴⁵ J. G. NOLTES, H. M. J. C. CREEMERS und G. J. M. VAN DER KERK, *J. Organometal. Chem.* 11 (1968) P 21.

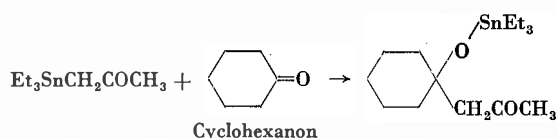
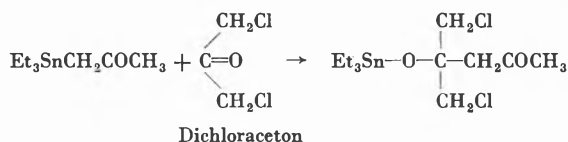
⁴⁶ R. G. MIRSKOV und V. M. VLASOV, *Zh. Obshch. Khim.* 36 (1966) 562; *Chem. Abstr.* 65 (1966) 744.

⁴⁷ K. KÖNIG und W. P. NEUMANN, *Tetrahedron Letters* 1967, 495.

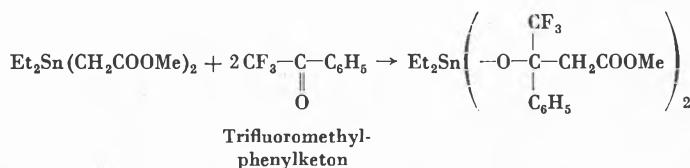
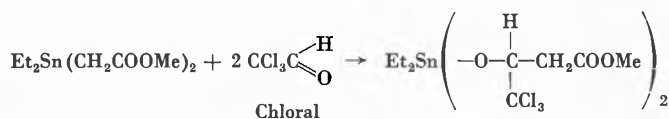
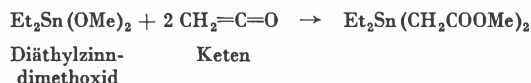
⁴⁸ S. U. PONOMAREV und J. F. LUTSENKO, *Zh. Obshch. Khim.* 34 (1964) 3450; *Chem. Abstr.* 62 (1965) 2787.

Diese Folge entspricht der aus der organischen Chemie bekannten Anion-Stabilisierung durch die betreffenden Substituenten.

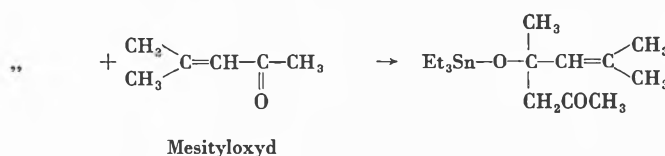
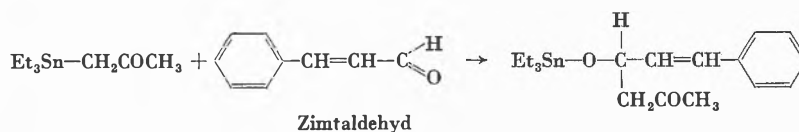
Die α -substituierten Organozinn-Verbindungen sind Ketonen gegenüber weniger reaktiv als gegenüber Aldehyden. Wirklich glatt reagieren hier nur die Stannylacetone, z. B.:



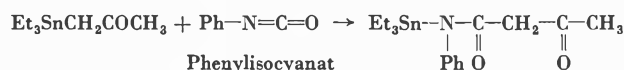
Es wurde gefunden, daß die entsprechenden *bis*funktionellen Organozinn-Verbindungen Aldehyden und Ketonen gegenüber weit reaktiver sind. Ungeachtet der etwas schwierigeren Zugänglichkeit der Organozinn-Ausgangsverbindungen bedeutete diese Beobachtung eine erhebliche Erweiterung des vorliegenden Reaktionstyps. Als Beispiele seien die folgenden Reaktionen genannt:



In Reaktionen von α -funktionell substituierten Organozinn-Verbindungen mit α,β -ungesättigten Ketonen und Aldehyden reagiert meistens nur die Carbonylfunktion, z. B.:



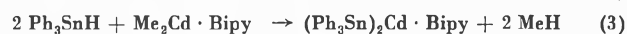
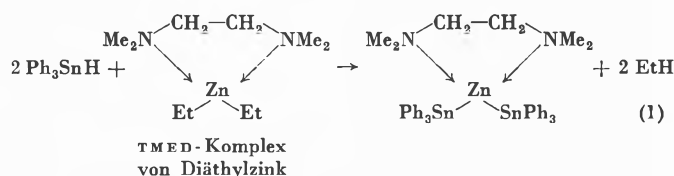
Isocyanate reagieren mit ähnlichen Organozinn-Verbindungen nicht mittels der Carbonylfunktion, sondern mittels der Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung, z. B.:



Mit diesen wenigen Beispielen sei die Besprechung dieses Themas abgeschlossen. Mit ihm dürfte wieder eine ganz neue Facette der Organozinn-Chemie geöffnet sein, nämlich die Verwendung von Organozinn-Verbindungen in der organischen Synthese.

Die Hydrostannolyse von Metall-Kohlenstoff-Bindungen und die Reaktionen der entstandenen Zinn-Metall-Verbindungen

Wenn man Triphenylzinnhydrid mit den Alkylverbindungen von Metallen aus der zweiten Gruppe reagieren läßt, tritt unter Abscheidung feinverteilter Metalle weitgehende Zersetzung ein. Bringt man dagegen bestimmte Koordinationskomplexe solcher Metallalkyle mit Triphenylzinnhydrid zusammen, dann erhält man unter Bildung der entsprechenden Kohlenwasserstoffe Triphenylzinn-Metall-Komplexe ganz definierter Zusammensetzung. Diese Reaktionen seien an einigen Beispielen erläutert:

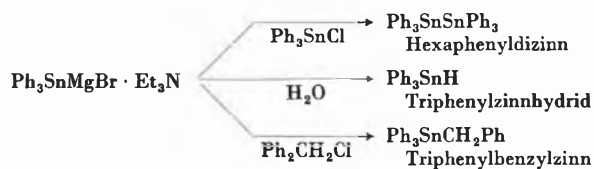


Die Reaktionen (5) und (2) sollen einer näheren Betrachtung unterzogen werden.

Wenn Triphenylzinnhydrid in Ätherlösung mit dem Äthylmagnesiumbromid-Triäthylamin-Komplex zusammengebracht wird, entsteht ein Triäthylaminkomplex des Triphenylzinnmagnesiumbromids in der Form eines in Äther unlöslichen Öles⁴⁹:

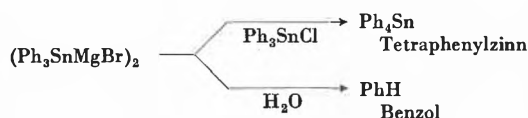


Dieses Produkt zeigt alle Reaktionen, die man von einer Verbindung der angegebenen Struktur erwartet:

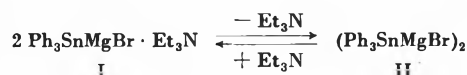


Erhitzen des flüssigen Triäthylaminkomplexes bei 60° im Hochvakuum führte nach etwa 5 Stunden zu einem festen Produkt mit der Zusammensetzung Ph_3SnMgBr , das sich bei der Molekulargewichtsbestimmung als ein Dimeres herausstellte: $(\text{Ph}_3\text{SnMgBr})_2$.

Erstaunlicherweise waren die chemischen Reaktionen dieses Triäthylamin-freien Produktes ganz verschieden von denen des Triäthylamin-Addukts:

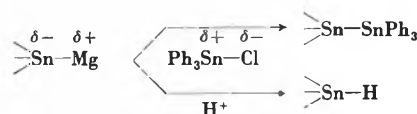


Überdies wurde gefunden, daß es sich bei der Bildung dieser beiden Organozinn-Magnesium-Verbindungen um eine umkehrbare Reaktion handelt:

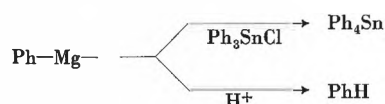


Ähnliche reversible Veränderungen geschehen, wenn Äther als komplexierender Ligand verwendet wird. Mit sehr starken Komplexbildnern, z. B. TMED, treten keine Veränderungen in der chemischen Reaktivität auf. Das TMED kann nicht aus der Verbindung entfernt werden, und diese zeigt nur die für Verbindung I charakteristischen Reaktionen.

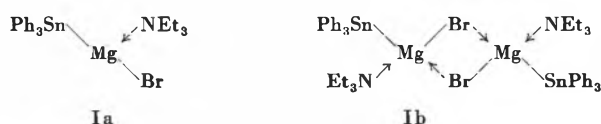
Aus den unterschiedlichen Reaktionen ist es klar, daß bei der Eliminierung des Triäthylamins aus I eine tiefgreifende Strukturänderung stattfindet. Die Reaktionen der Verbindung I deuten auf die Anwesenheit einer an Magnesium gebundenen Triphenylzinnggruppe:



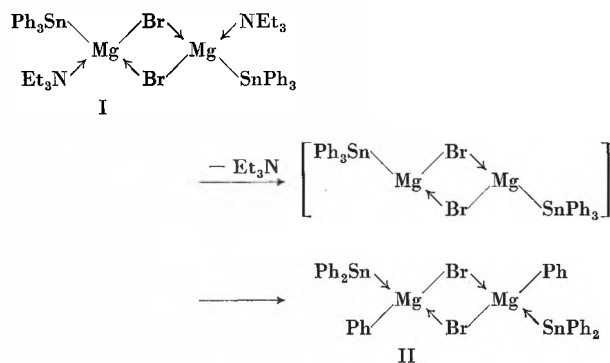
Die Reaktionen der Verbindung II erinnern an das Verhalten einer normalen Grignard-Verbindung und suggerieren die Anwesenheit einer Phenyl-Magnesium-Bindung im Molekül.



Das bedeutet aber, daß beim Übergang von I in II eine 1,2-Phenylverschiebung stattfindet, die durch die Zugabe eines Elektrodons (Triäthylamin) wieder rückgängig gemacht wird. Das Molekulargewicht von I ist noch nicht bestimmt worden. Die Verbindung dürfte ein Monomeres sein (Ia), oder, wahrscheinlicher, ein Dimeres (Ib):



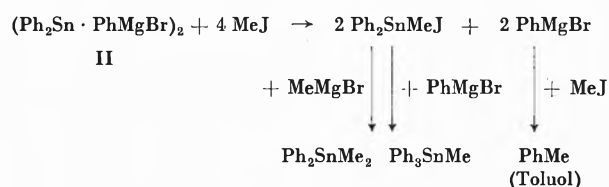
Es liegt nun auf der Hand, anzunehmen, daß die Phenylverschiebung vom Zinn zum Magnesium stattfindet, wenn letzteres durch Verlust des koordinierten Triäthylamins koordinativ ungesättigt wird. Hierbei fungiert die Phenylgruppe als Elektronendonator und verschiebt sich deshalb als Phenylanion:



⁴⁹ H. M. J. C. CREEMERS, J. G. NOLTES und G. J. M. VAN DER KERK, *J. Organometal. Chem.* 14 (1968) 217.

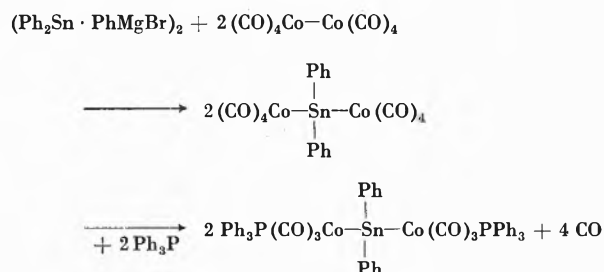
Die hierdurch entstehende Phenylmagnesiumgruppe wird für die typischen «Grignard-Reaktionen» der Verbindung II verantwortlich gehalten. Es wird angenommen, daß durch den Verlust des Phenylanions das Zinn in der entstandenen Diphenylzinngruppe vom formell 4-wertigen in den formell 2-wertigen Zustand übergeht und daß sodann das Diphenylzinn als elektronenspendendes Carben-Analoges, also als «Stannen», koordinativ am Magnesium gebunden bleibt.

Starke Hinweise dafür, daß diese Auffassung zutrifft, haben wir aus bestimmten chemischen Reaktionen der Verbindung II erhalten:



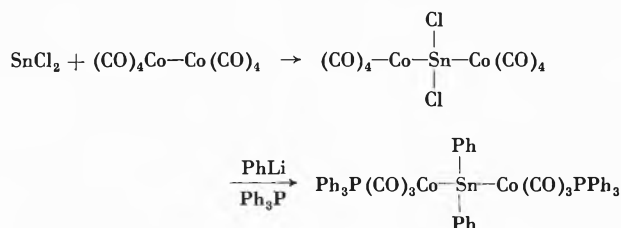
Durch gaschromatographische Analyse der Reaktionsprodukte wurden die erwarteten Verbindungen Diphenyldimethylzinn, Triphenylmethylzinn und Toluol tatsächlich gefunden.

Ein noch direkterer Hinweis ist die Reaktion von Verbindung II mit Dikobaltoktadecarbonyl:



Die weitere Umsetzung des entstandenen Bis(Kobalttetracarbonyl)diphenylzinns mit Triphenylphosphin geschah nur deswegen, weil das entsprechende Endprodukt besser zu handhaben war.

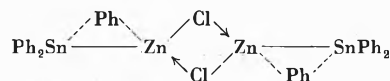
Das gleiche Endprodukt wurde nun auf folgendem Reaktionswege hergestellt:



Die Reaktion von Dikobaltoktadecarbonyl mit SnCl_2 war schon von BONATI und Mitarbeitern⁵⁰ (1965) beschrieben worden.

Bis jetzt war es nicht gelungen, Diphenylzinn in monomerer Form zu erhalten. Bekanntlich bildet es, wenn es in geeigneten Reaktionen entsteht, z. B. durch katalytische Zersetzung von Diphenylzinndihydrid, zyklische und lineare Oligomere, wie vor einigen Jahren von NEUMANN⁵¹ gezeigt wurde. Stabilisierung von monomerem Diphenylzinn mittels elektronenspendender Komplexbildner hat nicht zum Erfolg geführt. Aus unserer Arbeit geht nun hervor, das Diphenylzinn – oder vielmehr Diphenylstannen – als solches stabilisiert wird, wenn es selbst als Elektronendonator auftritt, oder, anders gesagt, wenn es mit elektrondefizienten Liganden zusammengebracht wird.

Ähnliche Reaktionen wurden für die entsprechenden Zinkverbindungen gefunden⁵². Diese Reaktionen, die teilweise einen etwas anderen Verlauf haben, werden hier nicht in Einzelheiten besprochen. Es sei hier nur erwähnt, daß aus kernmagnetischen Resonanzmessungen hervorgeht, daß bei den Zinkanalogen eine *vollständige* Übertragung einer Phenylgruppe vom Zinn zum Zink *nicht* stattfindet. Die Übertragung bleibt hier bei einer Art «three centre two electron bond»-Beziehung stehen, wenn auch, je nach Umständen, doch die für die früher genannten Strukturtypen I und II charakteristischen Reaktionen auftreten. Im Augenblick bevorzugen wir für die Triphenylzinznickhalogenide in Abwesenheit von koordinierenden Liganden folgendes Strukturbild:



Eine definitive Antwort ließe sich vielleicht mit Hilfe von Mößbauer-Spektren erzielen.

Dank

Dem «International Tin Research Council» (London) sei gedankt für die Unterstützung dieser Arbeiten und für die Erlaubnis zur Publikation.

⁵⁰ F. BONATI, S. CENINI, D. MORELLI und R. UGO, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* 1 (1965) 107; *Chem. Abstr.* 64 (1966) 13730. *J. Chem. Soc. A* 1966, 1052.

⁵¹ W. P. NEUMANN und K. KÖNIG, *Angew. Chem.* 74 (1962) 215. *Liebigs Ann. Chem.* 677 (1964) 1.

⁵² F. J. A. DES TOMBE, G. J. M. VAN DER KERK und J. G. NOLTES, *J. Organometal. Chem.* 13 (1968) P 9.

Organophosphorus Detergents*

By LUDWIG MAIER

Monsanto Research S.A., Eggbühlstrasse 36, 8050 Zürich

Summary

A survey on the use of organophosphorus compounds in the detergent field is given. In particular, the use of organophosphorus compounds as surface active agents, lime soap dispersants and deflocculating agents, stabilizers of bleaching solutions, solubilizers of water in water immiscible solvents, bacteriostates, corrosion inhibitors and sequestrants and builders is described. Methods for the syntheses of the individual compounds are also reported.

Introduction

Whereas phosphates and polyphosphates have been used since a long time in the detergent field, the application of organophosphorus compounds for this purpose has been developed only in the passed ten years. Organophosphorus compounds have been claimed to be useful as surface active agents, lime soap dispersants and deflocculating agents, stabilizers of bleaching solution, solubilizers of water in water immiscible solvents, bacteriostates, corrosion inhibitors, sequestrants and builders. It is the purpose of this review to summarize the known uses of organophosphorus compounds in the detergent field and to discuss the preparation of the individual compounds.

* Received May 2, 1969. Partially presented at the International Organophosphorus Symposium in Paris, May 1969.

Data and Discussion

A. Organophosphorus Surfactants

1. General Discussion

As the earliest surfactants (other than soap) the sulfated oils were extensively used by the textile industry. Therefore it seems reasonable to assume that simple substitution of a phosphoric acid or oxide for sulfuric acid might provide better materials since phosphates can be good water conditioners, whereas the sulfated oils were unstable towards hard water. An early attempt at reacting condensed phosphoric acid with castor oil gave a polyphosphoric acid ester which, when neutralized with ammonia was said to be useful because of high wetting power and great stability to hard water². Other less expensive phosphating agents have been used and some improvements in hard-water resistance for the phosphated compounds appear to exist as shown in Table A-1, but even this leaves much to be desired in comparison with really effective surfactants. Other phosphate derivatives have been evaluated and the most effective surfactants are those made from mixed long-chain alcohols but the choice of organic radicals must be carefully made to preserve water solubility³.

The results in Table A-1 deserve some comment. Phosphated castor oil appears to be a superior product when compared to the corresponding sulfation product

Table A-1. Surfactant Properties of Organophosphorus Compounds

Compound	Draves wetting time in sec of a 25% solution	Detergency (0.2% at 300ppm water hardness)	Calcium salt value (100 = excellent)	Surface tension dynes/cm concentration 0.25%	Literature
<i>Phosphates:</i>					
Phosphated castor oil	180	70	42	39	
Turkey red oil	180	18	3	44	
Loralkyl phosphate	180	67	2	50	
Lorol metaphosphate	180	70	100	47	1
Octyl phosphate	13.8	39	3	45	
Octyl sulfate	180	23	100	36	
Na-octyl-tripolyphosphate	15.5	67	24	26	
<i>Phosphonic acid salts:</i>					
Dodecylbenzene sodium phosphonate	180	85	1	39	
Dodecylbenzene sodium sulfonate	4.0	83	16	37	
Kerosene sodium phosphonate	14	88	26	36	
Lauryl sodium phosphonate	67	85	15	36	
Nonyl sodium phosphonate	180	84	14	30	
Oleyl sodium phosphonate		119	17	36	
<i>Phosphinates:</i>					
Dodecylbenzene sodium phosphinate	58	54	5	37	

Table 1-A continued

	Surface tension in dynes/cm Concentration in %							Literature
	0.1				0.0007			
<i>Substituted phosphonic acids and salts:</i>								
C ₁₆ H ₂₆ CH(OH)P(O)(OH) ₂ (pH 4, 50°)	32							3 a
(pH 11, 50°)	50							
R SCH ₂ P(O)(OH) ₂ R = C ₁₃ to C ₁₇					40–46			3 b
CH ₃ (CH ₂) _n CNHCH ₂ P(O)(OH) ₂ O								
n = 10	60							3 c
n = 12	54							
n = 14	46							
n = 16	37							
C ₁₂ H ₂₅ C ₆ H ₄ P(O)(OH) ₂ pH 3.3	25							3 d
7.5	47							
12.0	42							

	Concentration in %					Literature
	1	0.1	0.01	0.001	0.0005	
<i>Phosphonic acid monoesters:</i>						
Capryl-P(O)OH(OEt)	26.3					4
Lauryl-P(O)OH(OEt)	31.4					4
<i>Phosphonic acid diesters:</i>						
C ₁₂ H ₂₅ P(O)(OCH ₃) ₂		26.6	27.3	45.5		3
C ₁₄ H ₂₉ P(O)(OCH ₃) ₂		25.3	25.4	40.6		3
C ₁₂ H ₂₅ P(O)(OEt) ₂		27.7	27.8	28.7		3
<i>Diphosphonic acids:</i>						
CH ₂ [PO ₃ Na ₂] ₂			50.6	52.3		5
C ₈ H ₁₇ CH[PO ₃ Na ₂] ₂			49.2	32.3		5
C ₁₂ H ₂₅ CH[PO ₃ Na ₂] ₂			28.4	32.6		5
C ₇ H ₁₅ C(OH)[PO ₃ H ₂] ₂	28.0					4
C ₁₁ H ₂₃ C(OH)[PO ₃ H ₂] ₂	29.1					4
<i>Alkylamino bis (methylphosphonic acid) trisodium salts:</i>						
RN(CH ₂ PO ₃ Na ₂)(CH ₂ PO ₃ HNa) R = CH ₃				60	72	}
C ₆ H ₁₃				64	62	
Cyclo-C ₆ H ₁₁				61	61	
C ₈ H ₁₇				44	56	
C ₁₀ H ₂₁				40	44	
C ₁₂ H ₂₅				39	44	
C ₁₄ H ₂₉				38	44	
C ₁₆ H ₃₃				34	36	
C ₁₈ H ₃₅				44	44	
<i>Phosphine oxides:</i>						
(CH ₃) ₂ n-C ₁₂ H ₂₅ PO	25.3		25.3			7
(CH ₃) ₂ (n-C ₁₄ H ₂₉)PO	27.6		27.0			
(n-C ₄ H ₉) ₂ (n-C ₁₂ H ₂₅)PO			31.2			
(C ₂ H ₅) ₂ n-C ₁₂ H ₂₅ PO	22.3		34.0			
<i>Phosphine sulfides:</i>						
(CH ₃) ₂ (n-C ₁₄ H ₂₉)PS			35.5			7
Et ₂ (n-C ₁₂ H ₂₅)PS			36.1			
Et ₂ (n-C ₈ H ₁₇)PS			40.0			

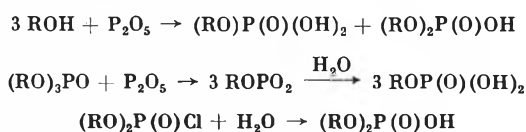
(Turkey red oil) but is more expensive. The effect of proper choice of hydrophobe chain length of optimum solubility with increased surface activity is shown by the octyl phosphate/sulfate comparison. Both are quite stable to hard water, neither possesses effective detergent properties and, although the phosphate is a better wetting agent it has a higher surface tension than the sulfate. Comparison of octyl *ortho*-phosphate with the octyl triphosphosphate shows improvement in the latter for detergency, surface tension and hard water stability. Phosphonation has given a product essentially equivalent to dodecylbenzene sodium sulfonate but the phosphonate is more expensive which has prevented its adoption. Oleyl sodium phosphonate is one of the very few organic phosphorus compounds to have outstanding detergency, but the surfactancy is not completely satisfactory. The surfactancy is markedly improved when the half-ester of phosphonates such as O-ethylesters of capryl or laurylphosphonic acids are used⁴ (see Table A-1). Substituted diphosphonic acids^{4,5} and alkylamino-bis-(methylphosphonic acid)trisodium salts⁶ do not seem to have as good surfactant properties as phosphonic acids and their esters, but show good properties as sequestering agents for Ca, Fe, and the like, ions^{4,5}, and also deflocculating and dispersing properties^{5,6} (Table 2). In addition of not only being excellent surfactants, phosphonate diesters of general formula $RP(O)(OR')_2$ ($R = C_{12}$ to C_{14} alkyl, $R' = CH_3$ or C_2H_5) are also effective bacteriostats³. The same property is shared by phosphine oxides^{9,7} and phosphine sulfides⁷ of general formula $RR'R''P=O$ (or S) ($R = C_{10}$ to C_{18} alkyl, $R', R'' = C_1$ to C_3 alkyl). Unsymmetrical tertiary phosphine oxides seem to be the most effective surfactants so far found amongst the organophosphorus compounds. Furthermore, the phosphine oxides, and in particular C_{12} - C_{14} alkyl-, dimethyl- or diethylphosphine oxides show highly desirable properties such as excellent detergency also in cold water, alkaline earth soap solubilization characteristics, resistance to hydrolysis, high thermal stability, low degree of hygroscopicity and bacteriostatic activity⁹. Heavy-duty laundering compositions are obtained which have outstanding effective-

ness in both cool and hot water detergency when these phosphine oxides are combined with water soluble inorganic alkaline builder salts or organic alkaline sequestrant builder salts in the ratio of 1:1 to 1:10. It has been claimed that in the cool water detergency effectiveness these phosphine oxides are much more effective than soap, such as coconut oil soap, and are also more effective than commonly used laundering active detergents such as alkylbenzenesulfonates⁹. Only the high cost of preparation has so far prevented commercialization of these phosphine oxides.

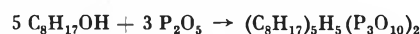
2. Preparation of Some Phosphorus Containing Surfactants

a) Phosphates:

One of the oldest and cheapest methods for the synthesis of mixtures of primary and secondary phosphates is the reaction of hydroxycompounds with P_2O_5 ^{10,11}.

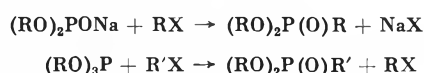


The pentaocetyl triphosphosphate is obtained in the same way.



b) Phosphonates:

Phosphonates are obtained either by the MICHAELIS-BECKER or ARBUZOV reaction^{10,11}.



c) Phosphine oxides and sulfides:

Although several methods exist for the preparation of phosphine oxides^{10,11} and sulfides¹³ good synthetic procedures for unsymmetrical phosphine oxides and sulfides have been developed only recently.

Phosphine Oxides:

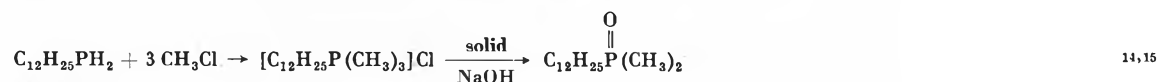
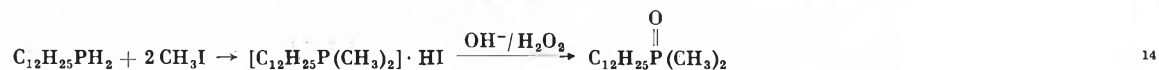
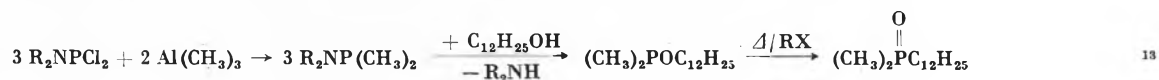
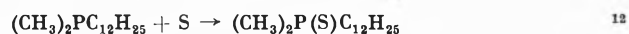
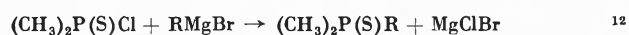
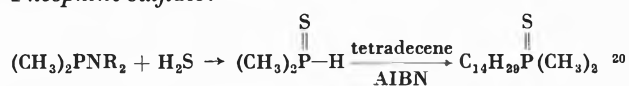
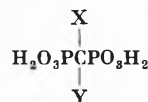


Table 2. Deflocculating Properties of Some Organophosphorus Compounds

Compound	Apparent Viscosity (Cp) at 300 rpm. Stormer at indicated weight percent of deflocculation on a dry clay basis	concentration			Ref.
		0	0.1	0.2	
RN [CH ₂ P(O)(ONa) ₂] [CH ₂ P(O)(ONa)OH]					
R = CH ₃	Plastic	180	180	180	6
C ₄ H ₉	Plastic	220	210	200	
C ₆ H ₁₃	Plastic	220	210	200	
C ₈ H ₁₇	Plastic	180	180	180	
C ₁₄ H ₂₉	Plastic	380	370	390	
C ₁₈ H ₃₅	Plastic	1400	1000	1100	
RCH[PO ₃ Na ₂] ₂					
R = H	Plastic	230	230	230	5
C ₇ H ₁₅	Plastic	270	370	270	
C ₁₂ H ₂₅	Plastic	350	350	350	
Sodium tripolyphosphate	Plastic	180	180	180	

Phosphine sulfides:**B. Organophosphorus Compounds as Lime Soap Dispersants and Deflocculating Agents***1. General Discussion*

When straight soaps are used in hard water, insoluble soaps form gummy, flocculant precipitates until the calcium and magnesium ions are essentially used up. It is only then that foaming is observed. When a good lime soap dispersant together with a soap regenerating agent is added foaming ability is immediately observed and the "bath-tub ring" is not formed. Trisodium phosphate and condensed phosphates act as lime-soap dispersants and regenerants because of their ability to complex metal ions¹. In the past few years it has been found that substituted methylenediphosphonic acids of the type^{21,5,22}



X, Y = Br, Cl, H, OH, NH₂, C₇ to C₂₀ alkyl, at least one of X or Y being other than hydrogen

alkylaminodi (methylenephosphonic acids)⁶



and organoaminopoly (methylphosphonic acids),

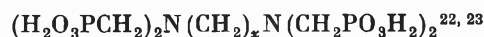
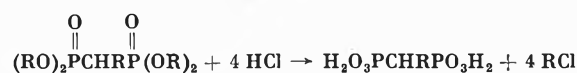
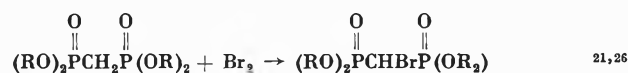
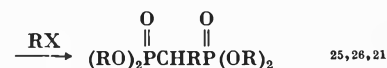
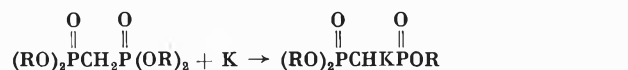


exhibit good properties as lime soap dispersants, deflocculating agents and complexing agents (Table 2). In comparison with the condensed phosphates they have the advantage of not hydrolyzing in aqueous solution. It has also been claimed that dimethyldodecylphosphine

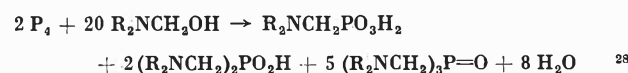
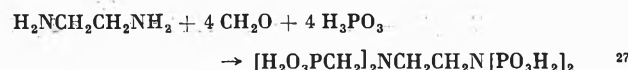
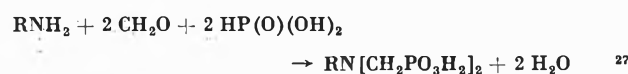
oxide is an outstanding foam stabilizer and lime soap dispersant^{9,19}. Some results are tabulated in Table 2.

2. Preparation of Some Organophosphorus Compounds Effective as Lime Soap Dispersants and Deflocculating Agents

Methylenediphosphonates are readily obtained by an ARBUZOV reaction from tri-isopropylphosphite and CH₂Br₂²⁴. Halogenation, or alkylation of methylenediphosphonates yields the substituted derivatives which on hydrolysis yield the corresponding acids



α -Aminomethylphosphonic acids and aminopolymethylphosphonic acids are readily prepared by a MANNICH type reaction with *ortho*-phosphorous acid²⁷ or directly from white phosphorus and N-hydroxymethyl dialkylamines²⁸.



C. Stabilization of Bleaching Solutions by Organophosphorus Compounds

1. General

Although bleaching processes are widely used in the textile industry bleaching compositions are universally used in laundering and frequently are accepted for their sanitizing value. Bleaching is usually achieved by either using hypochlorite or percompounds such as sodium or hydrogen peroxides of other persalts. In order to keep up the effectiveness of the bath, stabilizers such as sodium silicates or tetrasodium pyrophosphate are added.

Alkylenediphosphonic acid and salts of formula $H_2O_3P(CXY)_nPO_3H_2$ ($n = 1$ to 10, $X = H$ or lower alkyl, $Y = H, OH, NH_2$, lower alkyl)^{29,30} and aminotri (lower alkylenediphosphonic acids) or their salts of formula $N(CXYPO_3H_2)_3$ ³¹ are effective of not only stabilizing peroxide bleaching solutions but also chlorine bleaching solution. The mechanism of stabilization of these compounds is believed to involve sequestration of heavy-metal cations which catalyze bath decomposition. Perhydrates of hydroxyalkylidene diphosphonic acids, $H_2O_3PC(OH)RPO_3H_2 \cdot xH_2O_2$ have been said to be storable in solid form without addition of further stabilizers over a long period without appreciable loss of oxygen³²; they also have the property of sequestering heavy-metal cations in solution.

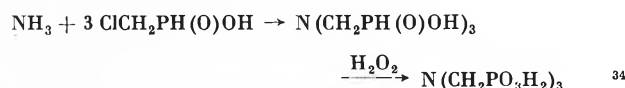
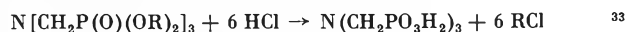
Table 3. Stabilization of Bleaching Solutions by Organophosphorus Compounds

Compound added (concentration in %)	Time in min	Residual H_2O_2 present after indicated time (in %)	
Control (no stabilizing agent)	15	0	
$N(CH_2PO_3H_2)_3$ 0.001	20	98	
	40	13	
	20	100	
0.002	40	91	
	20	100	
	40	99	
0.01	60	98	
		Residual chlorine-releasing agent (in %)	
		Na-hypo-chlorite	K-dichloro-iso-cyanurate
$N(CH_2COONa)_3 \cdot H_2O$	3.0 (pH 10)	180	0.7
$Na_2O_3PCH_2PO_3Na_2$	3.0 (pH 10)	180	98.6
$Na_2O_3PC(OH)CH_3PO_3Na_2$	3.0 (pH 10)	180	92.0
			30.4

2. Preparation of Phosphorus Containing Stabilizers for Bleaching Solutions

The preparation of methylenediphosphonic acids has been described under section B2. Nitrilotri(methylene-

phosphonic acid) may be prepared by the following three routes



D. Solubilization of Water in Water Immiscible Solvents by Organophosphorus Compounds

The ability of some organophosphorus compounds to impart a solubilizing action to water in water immiscible solvents such as hexane, CCl_4 or perchloroethylene, renders them useful as dry cleaning agents, particularly if they also show surfactancy properties.

Table 4. Gram Water Dissolved in 50 ml Hexane Containing 3 Grams of the Compound Shown

Compound	Gram H_2O dissolved
$C_{16}H_{33}N[CH_2P(O)(OC_2H_5)_2]_2$	3.0
$C_{12}H_{25}N[CH_2P(O)(OC_2H_5)_2]_2$	1.0
$C_8H_{17}N[CH_2P(O)(OC_2H_5)_2]_2$	0.7
iso- $C_4H_9N[CH_2P(O)(OC_2H_5)_2]_2$	Several drops
$CH_3N[CH_2P(O)(OC_2H_5)_2]_2$	0.0
Gram water dissolved in 50 ml hexane containing 25 ml of the esters shown	
$C_7H_{15}CH[P(O)(OC_2H_5)_2]_2$	2.5
$C_{12}H_{25}CH[P(O)(OC_2H_5)_2]_2$	12.5

The preparation of these compounds has been discussed in previous sections.

E. Bacteriostatic Properties of Some Organophosphorus Compounds

Detergents of themselves are not effective in preventing or arresting the growth or action of micro-organisms such as the *Staphylococcus aureus*. Thus, when such action is desired as is always in the detergent field, bacteriostatic agents must be incorporated. However, none

Table 5. Bacteriostatic Properties of Organophosphorus Compounds

Compound	Concentration (in ppm) required to stop multiplication of <i>Staphylococcus aureus</i>	Ref.
$C_{12}H_{25}P(O)(OC_2H_5)_2$	1 to 20	3
$C_{12}H_{25}P(O)(CH_3)_2$	17.5 to 19	9
$C_{14}H_{29}P(O)(CH_3)_2$	10	7
$C_8H_{17}P(S)(C_2H_5)_2$	10	7
$C_{12}H_{25}P(S)(C_2H_5)_2$	10	7

of the known bacteriostatic agents aids in the cleansing action. Therefore the finding that some highly active phosphorus containing surfactants also exhibit bacteriostatic properties is of importance. Among the compounds tested diethyldodecylphosphonate³ some unsymmetrical tert. phosphine oxides^{7,9} and unsymmetrical tert. phosphine sulfides⁷ exhibited the highest activity. The results are shown in Table 5.

F. Organophosphorus Containing Corrosion Inhibitors

In order to reduce corrosion of metals and erosion of vitreous enamel surfaces corrosion inhibitors such as sodium silicate are added to the detergent composition. Some organophosphorus compounds have also been found useful for this purpose and in particular phosphonic acids such as the half-ester of caprylphosphonic acid, hydroxy-alkylenediphosphonic acids, $\text{RC}(\text{OH})[\text{PO}_3\text{H}_2]_2$ ⁴ and phenylphosphinic acid $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{O})\text{H}(\text{OH})$ have been said to be highly effective as corrosion inhibitors.

G. Organophosphorus Containing Sequestrants and Builders

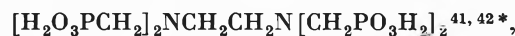
1. General

The use of builders to improve detergency levels of synthetic detergents is well known. The exact behaviour and mechanics of how builders perform their function has never been fully explained, however¹. This may be due in part to the complex nature of detergency itself and the number of factors which are involved. Among the many properties of built detergency systems on which builder materials are thought to have some effect are: stabilization of solid soil suspensions, ability to soften water, prevention of discoloration of clothes by iron, emulsification of solid particles, peptization of gums and solid particles of soil, rate of wetting of oily cloth by water, solubilization of water insoluble materials, foaming characteristics of washing solutions, neutralization of acid soil, surface activity of the aqueous detergent solution and complexing and peptization of inorganic constituents.

The major effects of the polyphate builders appear to be directly attributed to their ability to soften water. Since sodium tripolyphosphate hydrolyzes slowly in aqueous solution it is not suitable for liquid detergent formulations; therefore mainly sodium or potassium pyrophosphates are used as builders in these formulations. In recent years several organophosphorus compounds have been found which show outstanding sequestering ability not only for Ca- and Mg-ions but also for many other metal ions, and are therefore excellent detergent builders.

Since they are stable towards hydrolysis they may also be used in liquid detergent formulations. Among the many organophosphorus compounds, claimed to be useful

for this purpose, methylene and substituted methylenediphosphonic acids of formula $\text{H}_2\text{O}_3\text{PCXYPO}_3\text{H}_2$ ($\text{X}, \text{Y} = \text{H}, \text{R}, \text{OH}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{NH}_2$ ^{35, 36, 37, 21, 30}) some polyphosphonic acids^{50, 51}, nitrilotri(methylene-phosphonic acid) $\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_3$ ^{27, 38, 39, 40}, ethylenediaminetetra(methylenephosphonic acid),



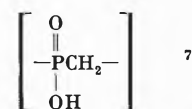
bis(phosphonylmethyl)phosphinic acid



tris(phosphonylmethyl)phosphine oxide



and a polyphosphinic acid,



have shown outstanding properties as sequestering agents. The results are summarized in Tables 6 to 9.

The results in Table 6 indicate that methylene and substituted methylenediphosphonic acids are better complexing agents than pyrophosphates. The stability constants for the Ca-complexes decrease, however, rapidly with increasing chain length between the two end-phosphonate groups.

Table 6. Dissociation Constants for Ca- and Mg-Complexes of Organophosphorus Containing Complexing Agents, Containing two Phosphorus Atoms (at 25°C)

Compound	Ionic strength	$-\log \beta \text{CaL}$	$-\log \beta \text{MgL}$	Ref.
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	0.1	5.39		45
$\text{O}_3\text{PNHPO}_3^{4-}$	0.1	5.36		40
$\text{O}_3\text{PCXYPO}_3^{4-}$				
$\text{X} = \text{Y} = \text{H}$	0.1	6.0		36
	0.5	4.70	5.78	47
$\text{X} = \text{CH}_3, \text{Y} = \text{H}$	0.5	5.21	6.26	47
$\text{X} = \text{Y} = \text{CH}_3$	0.5	6.33	6.83	47
$\text{X} = \text{CH}_3, \text{Y} = \text{OH}$	0.5	5.74	6.39	47
	0.1	7.09		40
$\text{X} = \text{CH}_3, \text{Y} = \text{NH}_2$	0.1	6.71		
$\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3^{4-}$	0.1	2.8	2.9	36

The values of the Ca-dissociation constants of complexing agents containing three phosphorus atoms decrease in the order expected upon considering the distance between the phosphorus atoms (Table 7).

* The subject of "organophosphorus Complexones" has recently been reviewed^{42a}.

Table 7. Dissociation Constants for Ca-Complexes of Organo-phosphorus Compounds Containing Three Phosphorus Atoms (at 25 °C)

Compound	Ionic strength	$-\log \beta \text{CaL}$	Ref.
$\left(\text{O}_3\text{POPOPO}_3\right)^{-5}$	0.1	6.41	45
$\left(\text{O}_3\text{PNHPNHPO}_3\right)^{-5}$	0.1	6.74	46
$\left(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{PCH}_2\text{PO}_3\right)^{-5}$	0.1	6.87	40

Table 8. Dissociation Constants for Ca- and Mg-Complexes of $\text{X}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_n(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_{3-n}$; ($\text{X} = \text{N}, \text{N-O}, \text{P-O}$) (at 25 °C). $n = 0$ to 3

Compound	Ionic strength	$-\log \beta \text{CaL}$	$-\log \beta \text{MgL}$	Ref.
$\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_3$	0.1	6.41 ^a	5.41	46, 40
$\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)$	0.1	7.18	6.28	48
$\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_2$	0.1	6.17	—	42
$\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_3$	1.0	6.68	6.49	38
$\text{ON}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_3$	1.0	5.69	8.29	39
$\text{OP}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_3$	0.1	6.83 ^b	—	40
$\text{ON}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_3$	0.1	2.46	2.83	39
$(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ $(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_2$	0.1	5.74	—	42

$a: -\log \beta \text{Ca}_2\text{L} = 3.40$; $b: -\log \beta \text{Ca}_2\text{L} = 5.70$.

Table 9. Dissociation Constants of Ca-Complexes of Polymeric Phosphorus Containing Complexing Agents (0.1 M Ionic Strength at 25 °C)

Compound	$-\log \beta \text{CaL}$	Moles of phosphorus per bond Ca ion	Ref.
$\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ -\text{POPO}- \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}\right]_n^- \text{Na}^+$	$n = 3$ 6.80	—	45
$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{PCH}_2\text{PO}- \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}\right]_n^- \text{Na}^+$	$n \sim 5$ 7.21	3.9	40
$\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ -\text{PCH}_2\text{PCH}_2- \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}\right]_n^- \text{TMA}^+$	$n \sim 5$ 7.38	4.2	40

Thus the Ca-complex of bis(phosphonylmethyl)-phosphinic acid is more stable than that of diiminotriphosphate which in turn is more stable than that of triphosphate. Since, however, the electronegativity of the groups $-\text{CH}_2-$, $-\text{NH}-$, $-\text{O}-$ increases in the same manner as the distance between the atoms, it is not possible to indicate which of these phenomena are most important in determining the Ca-complexing ability⁴⁰.

The calcium complexing behaviour of the nitrilo-methylenephosphonic acid series and the corresponding P-analogs illustrates an important feature of these

phosphonates which differentiates them from their carboxyl analogs (Table 8). Ca-complex formation by the phosphonic acid derivatives is less sensitive to the bridging substituents.

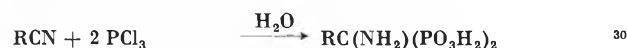
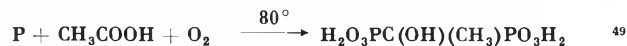
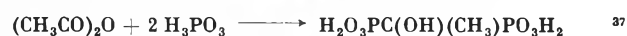
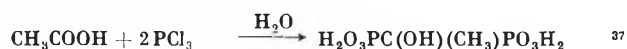
Thus the stability constant of the Ca-complex drops upon oxidation of nitrilotri(methylenephosphonic acid) to nitrilotri(methylenephosphonic acid) N-oxide from 6.68 only to 5.69, whereas that of nitrilotri(acetic acid) upon oxidation to nitrilotri(acetic acid) N-oxide decreases from 6.41 to 2.46 (Table 8). This suggests that binding of Ca- and Mg-ions in compounds containing the $\text{NCH}_2\text{PO}_3^{2-}$ -moiety is principally by the phosphonate group with little or no interaction by the tertiary nitrogen³⁸. The most striking feature is the ability of tris-(dihydroxyphosphonylmethyl) phosphine oxide (II) to form Ca_2L -complexes under conditions where nitrilotri-(methylenephosphonic acid) does not⁴⁰ (Table 8).

And finally in comparing the dissociation constants of calcium-complexes of polymeric phosphorus containing complexing agents one again observes an order which is expected upon considering the distance between the phosphorus atoms (Table 9). Thus the Ca-complex of the polyphosphinic acid is more stable than that of the polyphosphonic acid, which in turn is more stable than that of the polyphosphoric acid (Table 9).

2. Preparation

The preparation of methylene- and substituted methylene diphosphonic acids (section B2) and of nitrilotri-(methylenephosphonic acid) (section C2) has been described previously.

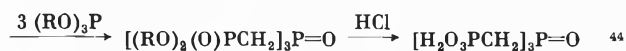
Hydroxy- and amino-ethylidenediphosphonic acid are obtained by the following routes:



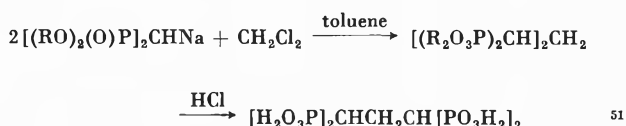
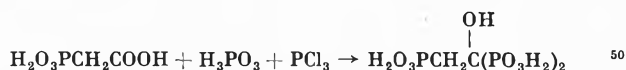
Hydrolysis of bis(phosphonylmethyl)phosphinates and tris(phosphonylmethyl) phosphine oxides, which are obtained by the ARBUZOV reaction, with concentrated HCl yields the corresponding acids.



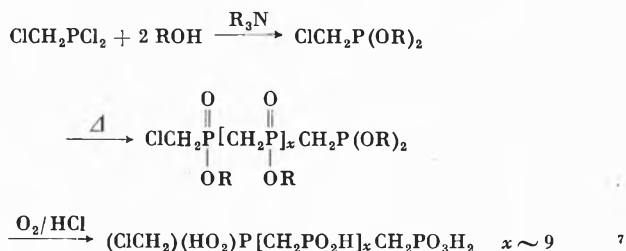
and



Some polyphosphonic acids, also claimed to be useful as Ca-sequestering agents, were synthesized by the following routes:



And finally a polyphosphinic acid is also obtained by an ARBUZOV rearrangement from chloromethylphosphonites:



Acknowledgement

I wish to thank Drs. C. F. CALLIS, A. F. KERST and J. W. LYONS (Monsanto Co.) for making available a preprint of their publication⁴⁰ on *Calcium Complexing by Phosphorus Compounds*.

References

1. J. R. VAN WAZER, *Phosphorus and its Compounds*, Vol. II, Interscience, New York 1961.
2. G. S. RANSHAW, *Chem. Age* 43 (1940) 51.
3. S. J. FITCH and R. R. IRANI, U.S. Pat. 3.312.623 (1967).
 - a) Y. OKAMOTO and H. SAKURAI, *Kogyo Kagaku Zasshi* 70 (1967) 1603; *Chem. Abstr.* 68 (1968) 22018 t.
 - b) K. HORIUCHI, Y. OKAMOTO and H. SAKURAI, *Kogyo Kagaku Zasshi* 70 (1967) 173; *Chem. Abstr.* 67 (1967) 100197 w.
 - c) Y. OKAMOTO, T. KATAKAMA and H. SAKURAI, *Kogyo Kagaku Zasshi* 70 (1967) 604; *Chem. Abstr.* 67 (1967) 82242 a.
 - d) Y. OKAMOTO, T. NITTA and H. SAKURAI, *Kogyo Kagaku Zasshi* 70 (1967) 1393; *Chem. Abstr.* 68 (1968) 29794 b.

4. B. BLASER, H. G. GERMSCHIED and K. H. WORMS, DBP 1 148 552 (1963).
5. S. J. FITCH and R. R. IRANI, U.S. Pat. 3.299.123 (1967).
6. R. R. IRANI and K. MOEDRITZER, U.S. Pat. 3.344.077 (1967).
7. L. MAIER, unpublished results.
8. L. LIGHT, *Chem. Age* 43 (1940) 55.
9. J. T. YOKE III and R. G. LAUPHLIN, U.S. Pat. 3.304.263 (1967); Belg. Pat. 615204 (1962).
10. G. M. KOSOLAPOFF, *Organophosphorus Compounds*, John Wiley & Sons, 1950.
11. K. SASSE in HOUBEN-WEYL, Band XII/1 and 2, *Phosphorverbindungen*, Verlag Thieme, Stuttgart 1964.
12. L. MAIER, in *Topics in Phosphorus Chemistry*, Interscience, New York 1965, Vol. 2, p. 43.
13. L. MAIER, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 2134.
14. H. R. HAYS, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 3817.
15. H. R. HAYS and R. G. LAUGHIN, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 1060.
16. T. H. SIDDALL and M. A. DAVIES, *J. Chem. Eng. Data* 10 (1965) 303.
17. J. J. RICHARD and C. V. BANKS, *J. Org. Chem.* 28 (1963) 123.
18. I. M. DOWNIE and G. MORRIS, *J. Chem. Soc.* 1965, 5771.
19. H. M. PRIESTLEY, *J. Chem. Eng. Data* 12 (1967) 618.
20. L. MAIER, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 1249.
21. Procter & Gamble Co., Brit. Pat. 1.026.366 (1966).
22. H. J. SCHLÜSSLER, DAS 1252838 (1967).
23. R. R. IRANI and K. MOEDRITZER, U.S. Pat. 3.298.956 (1967).
24. C. H. ROY, U.S. Pat. 3.251.907 (1966).
25. G. M. KOSOLAPOFF, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 1500.
26. O. T. QUIMBY, J. D. CURRY, D. A. NICHOLSON, J. B. PRENTICE and C. H. ROY, *J. Organomet. Chem.* 13 (1968) 199.
27. K. MOEDRITZER and R. R. IRANI, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 1603.
28. L. MAIER, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 1723; *ibid.* 51 (1968) 1608.
29. M. CRUTCHFIELD and R. R. IRANI, U.S. Pat. 3.297.578 (1967).
30. B. BLASER, H. G. GERMSCHIED and K. H. WORMS, DAS 1171401 (1964).
31. R. R. IRANI, U.S. Pat. 3.234.140 (1966).
32. J. SCHIEFER, F. WELDES and K. H. WORMS, DAS 1133726 (1962).
33. K. A. PETROV, F. L. MAKLYAEV and N. K. BLIZNUK, *J. Gen. Chem. USSR* 29 (1959) 587.
34. E. H. UHING and A. D. F. TOY, U.S. Pat. 3.160.632 (1964).
35. G. SCHWARZENBACH and J. ZURC, *Mh. Chem.* 81 (1950) 202.
36. R. R. IRANI and K. MOEDRITZER, *J. Physic. Chem.* 66 (1962) 1349.
37. B. BLASER, H. GERMSCHIED and K. WORMS, Belg. Pat. 619.620 (1962); H. GERMSCHIED and J. SCHIEFER, *Canad. Pat.* 701.850 (1965).
37. a) J. K. DYER, U.S. Pat. 3.666.675 (1968); *Chem. Abstr.* 68 (1968) 105362 b.
38. R. P. CARTER, R. L. CARROLL and R. R. IRANI, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 939.
39. R. P. CARTER, M. M. CRUTCHFIELD and R. R. IRANI, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 943.
40. C. F. CALLIS, A. F. KERST and J. W. LYONS, in press.
41. R. R. IRANI, U.S. Pat. 3.234.124 (1966).
42. S. WESTERBACK, K. S. RAJAN and A. E. MARTELL, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 2567.
42. a) M. I. KABACHNIK, T. YA. MEDVED', N. M. DYATLOVA and M. V. RUDOMINO, *Usp. Khim.* 37 (1968) 1161 (English translation).
43. L. MAIER, *Angew. Chem.* 80 (1968) 400, *Angew. Chem. Int. Ed.* 7 (1968) 384; *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 827.
44. L. MAIER, *Angew. Chem.* 80 (1968) 401, *Angew. Chem. Int. Ed.* 7 (1968) 385; *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 858.
45. R. R. IRANI and C. F. CALLIS, *J. Physic. Chem.* 64 (1960) 1398.
46. R. R. IRANI and C. F. CALLIS, *J. Physic. Chem.* 65 (1961) 296.
47. R. L. CARROLL and R. R. IRANI, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 30 (1968) 2971.
48. G. SCHWARZENBACH, H. ACKERMANN and P. RUCKSTUHL, *Helv. Chim. Acta* 32 (1949) 1175.
49. Procter & Gamble Co., *Neth. Pat.* 6.610.762 (1967).
50. O. T. QUIMBY, U.S. Pat. 3.400.148 (1968).
51. O. T. QUIMBY, U.S. Pat. 3.400.176 (1968).

Kurze Mitteilungen

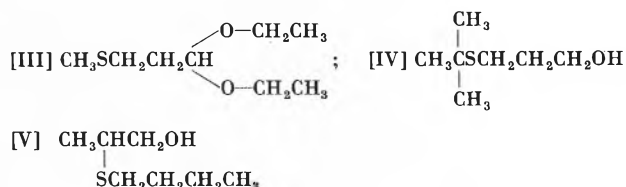
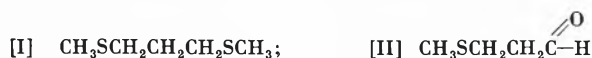
Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen

Chemistry of Sulfur Compounds. Part IV*: The Vibrational Spectroscopic Studies of Some Aliphatic Sulfur Containing Compounds**

Abstract

The infra-red spectra between 4000–400 cm^{-1} of several aliphatic sulfur containing compounds were recorded and analyzed. Assignments for the observed frequencies are proposed with special attention to the internal rotation, the CH_3 (-S) and CH_3 (-C) stretching, deformation and rocking, the C-S stretching, the CH_2 wagging, twisting and rocking, and the CH stretching and bending. The synthesis of the compounds studied is briefly described.

THOMPSON and TROTTER¹ were among the first to report on the infra-red spectra of organo-sulfur compounds. Subsequently, several investigations were undertaken to assign characteristic frequencies to C-S, S-H, and S-S links^{2,3,4}. In the past few years, the interest in the infra-red spectroscopy of organosulfur compounds was renewed by investigating the absorptions occurring in the 700–300 cm^{-1} region and numerous detailed studies of the spectra of thiols and mono or disulfides were made^{5,6,7,8,9,10}. Our study of the infrared spectra of several organosulfides was reported in a preceding paper¹¹ and the concern of this work is to extend this discussion to the infra-red spectra of the following compounds:



1,3-di (methylthio)-propane [I]

The infra-red spectrum of [I] is given in Table A. The very strong band at 2905 cm^{-1} can be assigned to the CH_2 (S) antisymmetric stretching since the same vibration in ethyl methylsulfide occurs at 2907 cm^{-1} ⁶ and in ethyl dimethylsulfonium iodide at 2909 cm^{-1} ⁵. The highest band in the spectrum (2960 cm^{-1}) must be the CH_3 (-S) antisymmetric stretch and the one below at 2935 cm^{-1} could be the CH_2 antisymmetric or CH_3 symmetric stretch. The C-H deformations are not resolved and give rise to a very strong and broad absorption with a maximum at 1425 cm^{-1} . The assignment for CH_2 wagging and twisting is made with reference to earlier studies^{6,11,12}. Thus the band at 1339 cm^{-1} is

Table A. Infra-red spectrum (4000–400 cm^{-1}) of 1,3-di (methylthio)-propane

cm^{-1}	Motions	cm^{-1}	Motions
2960 m	C-H symmetric and	1140 w	
2935 sh	antisymmetric stretching	1118–25 w	
2905 v.s		1040 sh	CH_3 (-S) rock or C-C stretching
		1020 m	Skeletal stretching
2825 s	Overlap of a CH deformation ⁵	951 s	CH_3 (-S) rock
		925 sh	CH_2 rock (trans)
1425 v.s	C-H deformation	845 m	CH_2 rock (gauche)
1339 m	CH_2 wag trans + gauche	825 m	CH_2 rock (gauche)
1312 m	CH_2 (-S) symmetric deformation	770 m	CH_2 rock (trans)
1294 s	CH_2 twist trans or wag gauche or 2×642	719 m	CH_3 -S stretching
1256 v.s	CH_2 wag trans	690 w	CH_3 -S stretching
1242 s	CH_2 twist gauche	668 w	CH_2 -S stretching
1198 m	CH_2 twist trans	642 w	CH_2 -S stretching
1178 w		555 v.w	
		430 w	

* Part III: K.S. BOUSTANY and A. JACOT-GUILLARMOD, *Chimia* 23 (1969) 1, 31.

** Received July 28, 1969.

¹ H. W. THOMPSON and I. F. TROTTER, *J. Chem. Soc.* 1946, 481.

² N. SHEPPARD, *J. Chem. Physics* 17 (1949) 79–83; D. W. SCOTT, H. L. FINKE, J. P. McCULLOUGH, M. E. GROSS, K. D. WILLIAMSON, G. WADDINGTON and H. M. HUFFMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 261.

³ N. SHEPPARD, *Trans. Faraday Soc.* 46 (1950) 229; *ibid.* 51 (1955) 1465.

⁴ D. W. SCOTT and J. P. McCULLOUGH, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 3553.

⁵ W. O. GEORGES, J. H. S. GREEN and D. J. HARRISON, *Spectrochim. Acta* 24A (1968) 367.

⁶ K. G. ALLUM, J. A. CREIGHTON, J. H. S. GREEN, G. J. MINKOFF and L. J. S. PRINCE, *Spectrochim. Acta* 24A (1968) 927; J. H. S. GREEN and D. J. HARRISON, *ibid.* 599.

⁷ J. H. S. GREEN, *Spectrochim. Acta* 18 (1962) 39; *ibid.* 24A (1968) 1627.

⁸ G. A. GROWDER and D. W. SCOTT, *J. Mol. Spectr.* 16 (1965) 122.

⁹ F. BENTLEY, L. D. SMITHSON and A. L. ROZEK, *Infra-red Spectra and Characteristic Frequencies ~700–300 cm^{-1}* , Interscience Publishers, New York 1968.

¹⁰ INGO W. MAY and E. L. PACE, *Spectrochim. Acta* 24A (1968) 1605.

¹¹ K. S. BOUSTANY and A. JACOT-GUILLARMOD, *Chimia* 23 (1969) 1, 31.

¹² N. SHEPPARD and D. M. SIMPSON, *Quart. Rev.* 7 (1953) 19.

attributed to CH_2 wagging¹², the one at 1294 cm^{-1} to CH_2 twist (*trans*) or wag (*gauche*) and the one at 1198 cm^{-1} to CH_2 twisting also. The region $1150\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ is the one of ill defined and unresolved absorptions due to skeletal modes. The band at 951 cm^{-1} is the $\text{CH}_3(\text{S})$ rocking¹¹. The intensities and positions of the four bands at 926 cm^{-1} , 845 cm^{-1} , 825 cm^{-1} and 770 cm^{-1} require their assignments to the CH_2 rocking modes. *n*-Butyl bromide and *n*-propyl bromide exhibit similar bands in this region and were assigned to the CH_2 rocking (*gauche* and *trans*)¹⁴. The two sets of absorptions, one at 719 cm^{-1} and 690 cm^{-1} and the other at 668 cm^{-1} and 642 cm^{-1} are, respectively, the $\text{CH}_3\text{--S}$ and the $\text{CH}_2\text{--S}$ stretching. They reveal also the presence of the two rotational isomers (*trans* and *gauche*).

Methylthio-3-propanal [II]

The assignments for the absorption bands in cm^{-1} of this compound are made in the light of the above and earlier discussions¹¹ and of the known motions of aldehydes^{9, 13} and alkylhalides¹⁴: 3420 m ; 2965 sh ; 2918 v.s. ; 2830 v.s. ; 2725 v.s. (CH stretching); 1720 v.s. (C=O); 1435 sh ; 1422 v.s. (CH_2 symmetric deformation, same band is present at 1423 cm^{-1} in propionaldehyde¹³, at 1430 cm^{-1} in 2-chloropropionitrile and 1415 cm^{-1} in 2-bromopropionitrile); 1405 s ; 1384 s (CH bending, same band is present at 1395 cm^{-1} in propionaldehyde); 1338 sh ; 1330 m (CH_2 wag *trans* and *gauche*); 1315 sh ($\text{CH}_3\text{--S}$ symmetric deformation); 1305 sh ; 1275 s (CH_2 wag *gauche* or twist *trans* or C--S overlap)⁵; 1200 w (CH_2 twist *gauche*, same band present at 1208 cm^{-1} and 1200 cm^{-1} in *n*-propylchloride and *n*-propylbromide respectively)¹⁴; 1170 s (CH_2 twist *trans*); 1100 w.br (C--C stretching); 1050 s ($\text{CH}_3\text{--S}$ rock or C--C stretching); 1035 sh and 1025 s (C--C stretching); 955 s ($\text{CH}_3\text{--S}$ rock); 885 m and 845 s (CH_2 rock); 808 m (CH wag, same band present at 791 cm^{-1} in propionaldehyde); 716 w and 690 v.w ($\text{CH}_3\text{--S}$ stretching); 665 sh and 656 w.br ($\text{CH}_2\text{--S}$ stretching); 612 s ; 515 s (C--C=O in plane bending). The frequency band at 2725 cm^{-1} is assigned to the aldehydic C--H stretching vibration and the higher band at 2830 cm^{-1} to the first overtone of the aldehydic in plane C--H bending vibration¹⁵. The CH_2 wag in *trans* 2-chloropropionitrile and *trans* 2-bromopropionitrile are at 1336 cm^{-1} , 1308 cm^{-1} and 1329 cm^{-1} , 1276 cm^{-1} . The CH_2 twist is at 1183 cm^{-1} and 1150 cm^{-1} , respectively, and the CH_2 rock at 919 cm^{-1} , 885 cm^{-1} and 896 cm^{-1} and 822 cm^{-1} , respectively¹⁶.

¹³ E. F. WORDEN, *Spectrochim. Acta* 18 (1962) 1125.

¹⁴ J. K. BROWN and N. SHEPPARD, *Trans. Faraday Soc.* 50 (1954) 1164 and *Faraday Soc. Disc.* 1950, 9, 144.

¹⁵ E. L. SAIER, L. R. COUSINS and M. R. BASILA, *J. Physic. Chem.* 66 (1962) 232.

¹⁶ P. KLABOE and J. GRUNDNES, *Spectrochim. Acta* 24A (1968) 1905.

Methylthio-3-propanal diethylacetal [III]

The IR spectrum shows the following maxima: 2970 v.s. ; 2915 s ; 2870 sh ; 1468 sh ; 1438 s ; 1425 sh ; 1398 sh ; 1385 sh ; 1368 s ; 1342 m (CH_2 wag); 1312 w ; 1275 m ; 1222 m ; 1150 sh ; 1130 v.s.br ; 1055 v.s.br ; 960 s ($\text{CH}_3\text{--S}$ rock); 918 w (probably $\text{CH}_3\text{--C}$ rock); 879 w ; 852 m ; 815 w ; 795 w ; 755 w.br ; 695 w ; 668 w ; 660 w ; 555 m ; 540 m .

The $\text{CH}_3\text{--C}$ symmetric deformation, the $\text{CH}_3\text{--S}$ symmetric deformation and rock, the CH_2 wag and twist and the C--S stretching are easily recognizable.

The IR of the acetal [III] differs from the IR of the corresponding aldehyde [II] by the absence of the C--H stretching at 2725 , the C=O stretching, the C--C=O in plane bending and by the presence of the strong doublet at 1130 and 1055 cm^{-1} characteristic of the C--O--C--O--C stretching¹⁷. It differs from the infrared of butanal diethylacetal [VI] by the following only: The CH deformation at around 1450 cm^{-1} are unresolved and shifted by $\sim -20\text{ cm}^{-1}$; the presence in [III] of the CH_3S symmetric deformation at 1312 cm^{-1} ; absence of the strong band present at 992 cm^{-1} in [VI]; presence in [III] of three bands at 695 cm^{-1} (C--S stretch), 555 cm^{-1} and 540 cm^{-1} .

t-Butylthio-3-propanol-1 [IV]

The IR absorptions of this compounds are given in Table B. The assignments for the *t*-butylthio group are made with reference to those of *t*-butyldisulfide⁶ and for the propanol chain by comparison with methylthio-3-propanol-1¹¹. The OH out of plane bending is present as a strong broad band with a maximum at 600 cm^{-1} .⁹

n-Butylthio-2-propanol-1 [V]

The IR spectrum of this compound is as follows: 3390 v.s.br ; 2955 v.s. ; 2925 v.s. ; 2870 s ; 2725 v.w ; $1465\text{--}55\text{ v.s.br}$; 1421 sh ; 1390 sh ; 1378 s ; 1338 v.w ; 1290 w ; 1272 m ; 1248 sh ; 1222 m ; 1198 m ; 1110 s ; 1068 m (OH deformation); 1022 v.s.br (C--O stretching α branched primary alcohol); 972 m ; 912 m (CH_3 rock) 893 w ; 875 w ; 785 w ; 741 m ; 720 sh ; 685 w ($\text{CH}_2\text{--S}$ stretching) w ; 495 w . The bands between 1338 cm^{-1} and 1198 cm^{-1} are the CH_2 wagging and twisting and the band at 912 cm^{-1} is the $\text{CH}_3\text{--C}$ rocking.

The absorptions due to the *n*-butylthio group can be recognized easily by comparison with the spectrum of *n*-butyldisulfide given in⁶ and the absorptions due to the α substituted propanol by comparison with methylthio-2-propanol-1¹¹.

¹⁷ L. J. BELLAMY, *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*, Methuen & Co., London 1958, 2nd Ed.

Table B. Infrared spectrum (4000–400) of *t*-buthylthio-3-propanol

Frequencies	Motions	Frequencies	Motions
3360–30 v.s.br	OH stretching	1265 m	CH ₂ wag or twist
2955 v.s		1208 w	CH ₂ twist
2935 sh		1162 v.s	CH ₃ rock + OH deformation
2922 sh		1050 v.s.br	C–O stretching
2985	(1471 + 1459)	1015 sh	CH ₃ rock or OH deformation
2860	(2 × 1458)	931 sh	CH ₃ rock + C–C stretching
2745			
2715	(2 × 1365)	901 sh	CH ₂ rock
1630 w.br		810 w	CH ₂ rock or
1471 s	CH ₃ asymmetric deformation		C–C stretching
1458 v.s	CH ₃ asymmetric deformation	590 m	–C–S stretching
1440 sh		480 w.br	Skeletal deformation
1389 m	CH ₃ symmetric deformation		
1365 v.s	CH ₃ symmetric deformation		
1285 w			

Starting Materials and Procedure

The spectra were recorded using a Perkin-Elmer spectrophotometer model 521. The materials were examined as liquid capillary films and 0.025 or 0.050 mm liquid mulls (Abbreviations: v.s = very strong; s = strong; m = medium; w = weak; v.w = very weak; sh = shoulder; br = broad).

[I] was obtained by addition of methane thiol to allyl chloride in presence of UV light and by reacting the adduct with sodium methylmercaptide followed by a fractional distillation. [II] and [III] were described in an earlier paper¹⁸. [IV] was obtained by free radical addition of *t*-butylmercaptan to allyl alcohol¹⁹ and [V] by addition of *n*-butyl mercaptan to allyl alcohol in presence of sulfur according to²⁰. All compounds were examined by GLC on two different columns and gave a single peak. The N.M.R. confirmed the structure of [IV] and [V]. The measured physical constants of compounds [I] → [V] are given in Table C.

Table C. Physical Properties of Compounds [I] to [V]

Compounds	b.p. °C/mm Hg	n _D ²⁰	D ₄ ²⁰
[I]	80/10	1.5180 ²³	1.009 ²²
[II]	61/14	1.4850 ²⁰	1.036 ²⁰
[III]	91/12	1.4525 ²⁰	0.960
[IV] *	47.5–49/0.5	1.4756 ²⁶	
[V] **	86–88/4	1.4793 ²³	

* % S found 21.10; % S calculated = 21.55.

** % S found 21.84; % S calculated = 21.54.

Acknowledgements: The authors thank C. GHIRARDI for the synthesis of compound [I].

By KAMEL S. BOUSTANY

Monsanto Company, Organic Chemicals Division,
Rubber Chemicals Research Laboratories, Akron (Ohio)

and ANDRÉ JACOT-GUILLARMOD

Department of Chemistry, Neuchâtel University, Switzerland

¹⁸ K. S. BOUSTANY, *J. Chem. U. A. R.* 9 (1966) 3, 317.

¹⁹ T. HOSHINO and K. YAMAGISHI, *Japan 2060* (1955); *Chem. Abstr.* 51 (1957) 8779 c.

²⁰ K. S. BOUSTANY, C. GHIRARDI and A. JACOT-GUILLARMOD, *Chimia* 22 (1968) 8, 337.

Versammlungsberichte

Chemische Gesellschaft Zürich

2. Juli 1969

Prof. Dr. J. SICHER (Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Czechoslovak Academy of Sciences, Prague, and Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *The Steric Course of Bimolecular Elimination Reactions*

For well over half a century the view has been held¹ that in bimolecular base catalyzed elimination reactions leading to olefins the preferred steric course is that in which the bonds undergoing cleavage are in the transition state arranged in an antiperiplanar fashion (anti- or *trans*-elimination). Cases in which

the elimination proceeds by the alternative syn- or *cis*-pathway were known but believed to be restricted to bicyclic molecules whose geometry is such that an antiperiplanar arrangement of the bonds to be broken cannot be attained. (It must be noted that the above statements do not apply to intramolecular elimination reactions, such as the Cope amine-oxide elimination; these are syn-eliminations, so to speak by definition.)

Recent work² has shown that the above view requires revision: it has been demonstrated that in some common bimole-

¹ D. V. BANTHORPE, *The Transition State in Olefin Forming E2 Reactions*, in *Studies on Chemical Structure and Reactivity*, ed. J. H. RIDD, Methuen, London 1966; J. F. BUNNETT, *Angew. Chem.* 74 (1962) 731; *Internat. Ed.* 1 (1962) 225.

² J. SICHER, J. ZÁVADA and J. KRUPÍČKA, *Tetrahedron Letters* 1966, 1619; J. ZÁVADA, M. SVOBODA and J. SICHER, *ibid.* 1627; J. SICHER and J. ZÁVADA, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 32 (1967) 2122; J. ZÁVADA and J. SICHER, *ibid.*, p. 3701; M. SVOBODA, J. ZÁVADA and J. SICHER, *ibid.* 33 (1968) 1415; M. PÁNKOVÁ, J. ZÁVADA and J. SICHER, *Chem. Comm.* 1968, 1142; D. S. BAILEY and W. H. SAUNDERS jr., *ibid.*, p. 1598; M. P. COOKE jr. and J. L. COKE, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 5556.

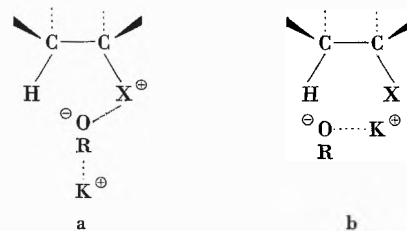
cular elimination reactions, even in simple open-chain systems, anti- and syn-elimination proceeds side by side, the former process leading preferentially to the *cis*-olefin and the latter to the *trans*-olefin. We have suggested the term syn-anti dichotomy for this phenomenon. In eliminations which can potentially give rise to a *cis-trans* isomer pair, four alternative elimination pathways must be taken into consideration: syn $\rightarrow$ *cis*, syn $\rightarrow$ *trans*, anti $\rightarrow$ *cis* and anti $\rightarrow$ *trans*.

The factors which appear to control the relative contributions of these alternative elimination modes are now in part known and, to some extent, perhaps understood. An incomplete list of these factors is given below.

- 1) *Alkyl structure of substrate.* syn-Elimination—notably the syn $\rightarrow$ *trans* reaction—is particularly favoured in medium ring systems (e.g. *trans*-cyclodecene formation almost invariably proceeds exclusively by syn-elimination) and in the open-chain compounds $R^a \cdot CH(X) \cdot CH_2 \cdot R^b$ (I) in which the group R^a is branched. Also, syn-elimination is—under comparable conditions more favoured—in the formation of di-alkylated olefins (e.g. *trans*- $R^a \cdot CH=CH \cdot R^b$ [II] from [I]) than of the corresponding tri-alkylated olefins.
- 2) *Leaving group.* Onium compounds show a much greater tendency towards syn-elimination than tosylates or halides.
- 3) *Base.* The tendency for syn-elimination is greatest when strong (bulky) bases are employed; thus, the contribution of the syn $\rightarrow$ *trans* elimination mode decreases on going from a tertiary to a secondary and primary alkoxide.
- 4) *Solvent.* Solvents which stabilize ion pairs—e.g. tert-alcohols or non-polar solvents such as benzene—favour syn-elimination.

These, and other facts, lead to the conclusion that in syn-elimination there is less double bond development and, presum-

ably, more carbanion character on C_β in the transition state, than in anti-elimination. Ion-pairing is an important feature in syn-elimination and may take on two different forms, depending on whether the leaving group is charged or not (Schemes a and b, respectively).



Scheme

The pronounced influence of alkyl structure on the steric course of the elimination reaction (i.e. choice of elimination pathway) points to the operation of powerful steric effects, particularly in the case of the 'onium compounds. Steric hindrance of anti-elimination by a branched group R^a has already been postulated; a steric acceleration of syn-elimination by the same feature, though so less securely established, also seems probable.

The stereoselectivity of the two alternative elimination modes in reactions proceeding by the dichotomy pattern (syn $\rightarrow$ *trans*; anti $\rightarrow$ *cis*) poses particularly intriguing questions; although some explanations have already been offered, the problem must be regarded as open.

The problem of the mechanism of a fundamental reaction—for long believed to be understood—has thus been re-opened. Possibly, a deeper probe into some other "simple" reactions would give rise to a similar situation.

Autoreferat

Chronik

Universität Bern. Es wurden befördert: Prof. Dr. E. F. LÜSCHER, Extraordinarius für Anwendungen der Biochemie auf medizinische Fragestellungen, zum Ordinarius *ad personam*, und Prof. Dr. H. MÜHLEMAN, Extraordinarius für Arzneiformen und Arzneizubereitungen (galenische Pharmazie), zum Ordinarius *ad personam*. – Dr. R. GIOVANELLI wurde zum Privatdozenten für Festkörperchemie, insbesondere Anwendung der Elektronenmikroskopie und Röntgenographie, ernannt.

Universität Genf. Der Genfer Staatsrat hat Dr. WERNER HÄRDI zum außerordentlichen Professor für analytische Chemie ernannt.

ETH Zürich. Der Bundesrat hat den bereits im Vorjahr vakant gewordenen Lehrstuhl für theoretische organische Chemie an der ETH Zürich in eine Professur für Chemie umbenannt und Dr. JEAN FRANÇOIS MICHEL OTH, zur Zeit Leiter einer Forschungsgruppe in Brüssel, zum ordentlichen Professor für Chemie gewählt. – Dr. GIORGIO SEMENZA, zur Zeit Assistenzprofessor für Biochemie an der Universität Zürich, wurde zum ordentlichen Professor für Biochemie an der ETH Zürich gewählt. – Dr. XAVIER PERLIA, Assistenzprofessor für Pharmazie, wurde zum Extraordinarius für das gleiche Lehrgebiet befördert. – Prof. Dr. OTTO JAAG, Ordinarius *ad personam* für Abwasserreinigung und Gewässerschutz und Direktor der Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz, tritt auf den 30. September 1970 in den Ruhestand.

EMPA. Der bisherige Direktionspräsident der Eidgenössischen Materialprüfungsanstalt für Industrie, Bauwesen und Gewerbe

(EMPA), Prof. Dr. E. AMSTUTZ, tritt zurück. Als neuen Präsidenten wählte der Bundesrat Dr. sc. techn. THEODOR ERISMANN, dipl. Maschinen-Ingenieur, zur Zeit technischer Direktor eines Privatunternehmens. Zugleich wurde Dr. ERISMANN als ordentlicher Professor für Werkstoffkunde und Materialprüfung an der ETH Zürich gewählt.

Schweizerischer Schulrat. Als weiterer Vizepräsident des Schweizerischen Schulrates wurde der Direktor der ETH Lausanne, Professor M. COSANDEY, gewählt. Damit besitzt der Schulrat zwei Vizepräsidenten. Die Stellung von Professor COSANDEY entspricht derjenigen von Vizepräsident HAURI (Chimia 22 [1968] 443).

Ehrung. Anlässlich des 50jährigen Bestehens der Mineralogical Society of America wurde Prof. Dr. W. NOWACKI, Ordinarius für Kristallographie und Strukturlehre an der Universität Bern, zum Ehrenmitglied dieser Gesellschaft ernannt.

† Dr. h. c. Julius E. Weber. Wenige Tage nach seinem 90. Geburtstag ist Dr. h. c. JULIUS E. WEBER am 27. August auf seinem Ruhesitz in Ascona gestorben. Dr. Weber hatte 1906 bei der Aluminium-Industrie AG (der jetzigen Alusuisse) seine Lebensstellung gefunden und war 1920 als Mitglied des Direktoriums an die Spitze der technischen Abteilung getreten. 1939 erfolgte sein Übertritt aus der Geschäftsleitung in den Verwaltungsrat. Im gleichen Jahr wurde ihm von der ETH in Anerkennung seiner hervorragenden Verdienste um die technische und wirtschaftliche Förderung der schweizerischen Aluminiumindustrie die Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften ehrenhalber verliehen. 1956 erfolgte sein Rücktritt aus dem Verwaltungsrat nach fünfzig Jahren Dienst am Aluminium.

† Prof. Dr. Walter Reppe. Am 26. Juli starb in Heidelberg in seinem 76. Altersjahr Prof. Dr. phil. WALTER REPPE. Er gehörte seit 1921 der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik in Ludwigshafen (BDR) an und war während vieler Jahre Leiter der Forschung. Durch seine bahnbrechenden Arbeiten, insbesondere auf dem Gebiete der Acetylenchemie, hat er der chemischen

Wissenschaft und der Technik neue Wege gewiesen. Er wurde dafür mit vielen hohen Auszeichnungen geehrt.

† Professor Otto Stern. In Berkeley (Kalifornien) ist im Alter von 81 Jahren der Physiker OTTO STERN gestorben, der 1943 für seine Entdeckung des magnetischen Moments des Protons in Atomstrahlen den Nobelpreis erhielt.

Informationen

Anwendung der Kälte in der Chemischen Industrie und Verfahrens-Technik. Der Schweizerische Verein für Kältetechnik (SVK), Zürich, veranstaltet am 16. Oktober 1969 im Hörsaal VI des Maschinenlaboratoriums der ETH, Zürich, ein Kolloquium über die Anwendung der Kälte in der chemischen Industrie und Verfahrenstechnik. Auskunft erteilt das Sekretariat des Schweizerischen Vereins für Kältetechnik, Sonneggstraße 3, 8006 Zürich.

Nuclex 69. Vom 6. bis 11. Oktober 1969 findet in den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel die Nuclex 69, Internationale Fachmesse und Fachtagungen für die kerntechnische Industrie, statt. Das detaillierte Programm mit den Unterlagen für die Anmeldung ist erschienen und kann angefordert werden unter der Adresse: Nuclex 69, 4000 Basel 21.

Reinhaltung der Luft. In Düsseldorf wird vom 13. bis 17. Oktober 1969 ein Kongreß mit Informationsschau und Industrieausstellung zum Thema «Reinhaltung der Luft» durchgeführt. Der Kongreß wird vom Verein Deutscher Ingenieure veranstaltet und behandelt in 48 technisch-wissenschaftlichen Vorträgen aktuelle Wege zur Reinhaltung der Luft. Ebenfalls vom Verein Deutscher Ingenieure wird die Informationsschau organisiert, die den Titel «Fortschritte und Erfolge der Luftreinhaltung» trägt. Die industrielle Fachausstellung schließlich bietet einen umfassenden internationalen Überblick über die Leistungsfähigkeit der Herstellerindustrie und den Entwicklungsstand der Luftreinhaltungstechnik. Auskunft über Kongreß und Informationsschau erteilt der Verein Deutscher Ingenieure, Kommission «Reinhaltung der Luft» Postfach 1139, D-4 Düsseldorf 1. Die Durchführung der Ausstellung liegt in den Händen der Düsseldorfer Messegesellschaft NOWEA, Postfach 10 203, D-4 Düsseldorf 1.

Europrotection. Vom 30. September bis 5. Oktober 1969 werden im Ausstellungspark des Pariser Flughafens Le Bourget die beiden großen Internationalen Ausstellungen «Europrotection» und «Der Mensch und das Wasser» zur gleichen Zeit stattfinden. Die Ausstellung «Europrotection», Internationale Ausstellung für Sicherheit und Schutz, wurde bereits 1967 erstmals durchgeführt und wird diesmal in größerem Rahmen vorbereitet. Insbesondere für folgende Gebiete sind technische Veranstaltungen vorgesehen: Feuersbrunst, Notdienst, Schutz am Arbeitsplatz, Strahlenschutz. Die Ausstellung «Der Mensch und das Wasser» ist die erste ihrer Art in Frankreich. Sie umfaßt die Gebiete Süß- und Brackwasser und Nutzbarmachung der Weltmeere. Kostenlose Eintrittskarten für beide Ausstellungen können bei folgender Adresse erhalten werden: 8, rue de la Michodière, F-75 Paris 2.

Jahrestreffen 1969 der Verfahreningenieure. Die Verfahrenstechnische Gesellschaft (VTG) im Verein Deutscher Ingenieure führt vom 30. September bis 2. Oktober 1969 in Bayreuth gemeinsam mit der Fachgemeinschaft Apparatebau im Verein Deutscher Maschinenbauanstalten (VDMA) und der Forschungsgesellschaft Verfahrenstechnik e.V. das Jahrestreffen 1969 der Verfahreningenieure durch. Diese Tagung ist gleichzeitig die 92. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen. Es sind 51 Fachvorträge vorgesehen. Behandelt werden unter anderem folgende Gebiete: Verfahrensplanung, Anlagen und Apparate, thermische Trennverfahren, mechanische Trennvorgänge, Grenzflächenphäno-

mene, Wärme- und Stoffübertragung, technische Reaktionsführung, Hochtemperaturtechnik, Zerkleinerungstechnik, Wirbelschichtverfahren. Interessenten erhalten auf Anfrage das ausführliche Tagungsprogramm von der Verfahrenstechnischen Gesellschaft im Verein Deutscher Ingenieure, Postfach 1139, D-4 Düsseldorf 1.

Les additifs et les auxiliaires pour les industries des caoutchoucs et des plastiques, an 1970–1980, ist das Thema eines internationalen Kongresses, der am 18./19. März 1970 in Brüssel stattfinden wird. Weitere Informationen sind in Kürze erhältlich bei International Business Contact Club (i.b./c.c.), 99, avenue Nouvelle, Bruxelles 4.

1. Internationale Konferenz über statische Elektrizität. Diese Tagung wird in der Zeit vom 3. bis 6. März 1970 in Wien von der Arbeitsgruppe «Statische Elektrizität in der Industrie» der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen in Zusammenarbeit mit dem Österreichischen Verband für Elektrotechnik veranstaltet. Sie wird gleichzeitig die 93. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen sein. Weitere Einzelheiten und Anmeldeformulare werden Interessenten vom Sekretär des vorbereitenden Komitees, Dr. W. F. DE GEEST, Lijzenstraat 24, Berchem-Antwerp (Belgien), oder vom Vorsitzenden der Arbeitsgruppe, Dipl.-Ing. E. CZEJKA, BVFA Arsenal, Objekt 221, A-1030 Wien 3 (Österreich), sobald erhältlich, zugestellt.

Mesucora 1970. Das Centre National des Industries et des Techniques veranstaltet vom 27. Mai bis 4. Juni 1970 im Palais de la Défense (C.N.I.T.) in Paris/Puteaux die «Mesucora 70», 4. internationale Ausstellung für Messung, Analyse, Kontrolle, Regelung und Automatisierung. Auskunft erteilt das Commissariat Général, 20, rue Carpeaux, F-92 Puteaux (Frankreich).

10. Fatipac-Kongreß. Vom 7. bis 13. Juni 1970 wird in Montreux der 10. Kongreß der Fatipac (Fédération d'association de techniciens des industries des peintures, vernis, émaux et encres d'imprimerie de l'Europe continentale) durchgeführt. Als Kongreßthema wurde gewählt: «Beständigkeit und Abbau moderner Anstrichfilme in Abhängigkeit von Formulierung, Herstellung, Vorbereitung des Untergrundes und Applikation.» Um auch möglichst viele Chemiker der Druckfarbenindustrie zu interessieren, wurde für sie ein separates Thema geschaffen: «Bewährung von Druckfarben in Abhängigkeit von Formulierung, Herstellung, Bedruckstoff und Druckverfahren.» Auskunft erteilt das Generalsekretariat Fatipac, Postfach 97, 1820 Montreux.

IUPAC-Symposium «Cycloadditionen». Vom 7. bis 10. September 1970 findet in München ein IUPAC-Symposium über das Thema «Cycloadditionen» statt. Interessenten, die einen Diskussionsvortrag anmelden oder an dem Symposium teilnehmen möchten, werden gebeten, Unterlagen bis zum 31. Dezember 1969 bei Herrn Dr. W. FRITSCH, Gesellschaft Deutscher Chemiker, Postfach 11 90 75, D-6000 Frankfurt am Main, anzufordern.

70 Lehrgänge des VDI-Bildungswerkes. Vom September bis Dezember 1969 veranstaltet das VDI-Bildungswerk, eine Einrichtung des Vereins Deutscher Ingenieure zur systematischen Weiterbildung technischer Führungskräfte, 70 Lehrgänge, unter anderem aus den Gebieten Kunststofftechnik, Regelungstechnik, Verfahrenstechnik, Digitaltechnik, Konstruktions-

technik, Spannungsmeßtechnik und Lüftungstechnik. Eine Übersicht über die geplanten Lehrgänge und weitere Auskunft ist erhältlich beim Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Bildungswerk, Postfach 1139, D-4 Düsseldorf 1 (Deutschland).

International Journal of Methods in Synthetic Organic Chemistry ist der Titel einer neuen Zeitschrift, die erstmals im Juli dieses Jahres erschienen ist. Herausgeber sind M. SCHLOSSER, G. SOSNOVSKY und H. ZIEGLER. Das Ziel der Zeitschrift ist es, über die neuesten Erfolge und Möglichkeiten der organischen Synthese zu berichten, und zwar durch 1. Übersichtsartikel, in denen über aktuelle Teilgebiete der organischen Synthese-Methodik berichtet wird; 2. Originalmitteilungen, die in kurzer Form und mit detaillierten Arbeitsvorschriften über neue Synthesen berichten; 3. Kurzreferate, in denen über die in der Fachliteratur der letzten Wochen und Monate veröffentlichten Neuigkeiten auf diesem Gebiet berichtet wird. Die Zeitschrift soll monatlich im Verlag Georg Thieme, Stuttgart, erscheinen und kostet jährlich DM 98,-.

Laser. Im Fachschriftenverlag Aargauer Tagblatt AG, Bahnhofstraße 39-43, 5001 Aarau, ist kürzlich das zweite Heft einer neuen Zeitschrift mit dem Titel *Laser*, der ersten deutschsprachigen Fachzeitschrift für angewandte Laser- und Strahlentechnik in Bautechnik, Medizin, Meßtechnik, Chemie, Holo-

graphie, Optik und Nachrichtentechnik, erschienen. Das reichbebilderte Heft umfaßt zahlreiche Artikel über Laser-Anwendungen in Praxis und Forschung sowie Kurznotizen über dieses zukunftsreiche neue Fachgebiet. Für die Redaktion zeichnet HANS K. KOEBER, München, als USA-Korrespondent Prof. Dr. BELA LENGYEL. Das Jahresabonnement für 4 Hefte beträgt Fr. 26.-. Das Einzelheft kostet Fr. 8.-.

Erwerb der J. J. Monaghan Company durch Sandoz. Im Rahmen ihrer Anstrengungen, sowohl in den USA als auch in Europa ihre Position auf dem Gebiet des «hospital supply» zu verstärken, hat Sandoz, Inc., Hanover, als amerikanische Tochtergesellschaft der Sandoz AG, Basel, die Firma J. J. Monaghan, Inc., Denver (Colorado) erworben. Diese Firma fabriziert und vertreibt Apparaturen für die Diagnose und vor allem für die Therapie der Atemwege. In ihrem Sortiment finden sich u. a. Nebulisatoren sowie Apparate für die Beatmung unter positivem Druck. Angesichts der zunehmenden Verunreinigung der Luft gewinnen heute Prophylaxe und Therapie der Lungenkrankheiten und Atemwege mehr und mehr an Bedeutung. Ebenso erweist sich die weitere Verbreitung der Inhalation als Methode für die Verabreichung von Medikamenten, die in den Lungenwegen ihre Wirkung entfalten sollen, von großer Wichtigkeit.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

5. Internationale Tagung über Trennmethoden:

Säulenchromatographie

7. bis 10. Oktober 1969 in Lausanne, Aula der ETH-L

Programm:

Dienstag, 7. 10. 69

9.00 Eröffnung

Vorsitzender: A. V. KISELEV, Lomonosov University of Moscow, Corpus M, Moscow (USSR)

9.30 A. J. P. MARTIN, Abbotsbury, Barnet Lane, Elstree (Hertfordshire, G.B.): *Electrophoresis and Chromatography*

11.15 J. H. VAN DIJK, AKU Research & Engineering N. V., Arnhem (The Netherlands), *Horizontal Centripetal Thin-Layer Chromatography with Continuous Elution and Collection of Separated Components*

K. MAAS, Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg (Deutschland): *Schaumchromatographie*

B. P. ENGELBRECHT, M. Woelm, Eschwege (Deutschland): *Das Oberflächenverhalten von Aluminiumoxiden für die Säulenchromatographie*

Vorsitzender: G. HESSE, Institut für organische Chemie der Universität, Erlangen (Deutschland)

14.15 S. HARA, Division of Organic Chemistry, Tokyo College of Pharmacy, Ueno-Sakuragi, Taito-ku, Tokyo, and K. MIBE, Tokyo Hospital, Printing Bureau, Ministry of Finance, Nishigahara Kita-ku, Tokyo (Japan): *Liquid Phase Column Chromatography with Presaturation of the Solvent Vapor*

R. L. MARKUS, Federal Directorate General of Customs, Monbijoustrasse 40, 3003 Berne (Switzerland): *Thermographic Monitoring of Fractionation in Liquid-Solid Chromatography. Identification of Organic Additives in Lubricating Mineral Oils*

S. G. PERRY, Esso Research Centre, Abingdon (Berkshire, England): *Displacement Chromatography of Hydrocarbons*

C. A. BURTIS, D. GERE, J. M. GILL and F. R. MACDONALD, Varian Laboratories, Walnut Creek (California) 94598 (U.S.A.): *High Resolution Liquid Chromatographic Analysis of Nucleosides*

H. SCHWEPPE, Badische Anilin- und Sodafabrik AG, 67 Ludwigshafen am Rhein (Deutschland): *Säulenchromatographische Trennung synthetischer Farbstoffe an Polyamidpulver*

16.00 J. F. K. HUBER, Laboratory of Analytical Chemistry of the University, Nieuwe Achtergracht 125, Amsterdam (The Netherlands): *Theory and Practice of Liquid Chromatography in Column*

Mittwoch, 8. 10. 69

Vorsitzender: R. P. W. SCOTT, Unilever Research Laboratory, Sharnbrook (Bedfordshire, G. B.)

- 9.00 J. VILLERMAUX, Université de Nancy, Laboratoire de génie chimique, 1, rue Grandville, 54 Nancy (France): *Essai de phénoménologie de la chromatographie du point de vue du génie chimique*
- 11.00 A. PETHŐ, Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest II (Ungarn): *Über Verweilzeit- und Ortsverteilungen und deren Asymptotik in der linearen Chromatographie*
C. CERCY, M. DUBOIS et F. BOTTER, Centre d'études nucléaires de Saclay, Boîte postale n° 2, 91 Gif-sur-Yvette (France): *Etude cinétique de l'échange ionique. Application des résultats obtenus en bécher à des expériences en colonne*
R. N. NIKOLOV, Institute of Chemical Technology, Sofia 56, Durvenitsa (Bulgaria): *Some Possibilities for a Generalized Interpretation of the Retention Effect in Gas Chromatography with Packed Columns*
- Vorsitzender: A. I. M. KEULEMANS, Technische Hogeschool te Eindhoven, Insulindelaan 2, Eindhoven (Holland)
- 14.15 G. GUIOCHON, Ecole Polytechnique, 17, rue Descartes, Paris V^e (France): *Optimization of Experimental Conditions in Analytical Gas Chromatography. II: Theoretical Approach for Isothermal, Isorheic Analysis of a Complex Mixture*
R. VAN WIJK, Central Research Institute of AKU (Algemene Kunstzijde Unie N.V.) and Affiliated Companies, Arnhem (The Netherlands): *High-Temperature (over 400 °C) Resistant Polymeric Column Packing Material*
R. NUNNIKHOFEN and G. BOSTBARGE, Girdel Gas Chromatography Department of Giravions Dorand S.à.r.l., 5, rue Jean-Macé, 92 Suresnes (France): *A High-Speed Closed-Loop-Controlled Pyrolyzer for Gas Chromatography*
- 16.00 M. BEROZA, Agricultural Research Service, Department of Agriculture, Entomology Research Division, Beltsville (Massachusetts) 20705 (U.S.A.): *Reaction Chromatography*

Donnerstag, 9. 10. 69

Vorsitzender: I. HALÁSZ, Institut für physikalische Chemie der Universität, Frankfurt am Main (Deutschland)

- 9.00 H. BENOÎT, Centre de recherches sur les macromolécules, 6, rue Boussingault, 67 Strasbourg (France): *Chromatographie sur gel*
- 11.00 W. HEITZ, F. KRAFFCZYK, K. PFITZNER und D. RANDAU, Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz, Chemische Forschung der E. MERCK AG, Darmstadt (Deutschland): *Gelchromatographie an vernetzten Kopolymeren des Vinylacetats*
J. N. LITTLE, J. L. WATERS, K. J. BOMBAUGH and W. J. PAUPLIS, Waters Associates, Inc., 61 Fountain Street, Framingham (Massachusetts) 01701 (U.S.A.): *Fast Gel Permeation Chromatography. Part II: A Study of Operational Parameters*
W. LADON and S. SANDLER, Department of Chemical Engineering, University of Toronto, Toronto 181 (Canada): *Gas-Chromatographic Retention and Molecular Structure of 2,4-Hexadienes, Calculation of "Air-Peak" Time on Capillary Columns in Gas Chromatography*
E. PALM, Heinrich-Emerich-Straße 40, 777 Ueberlingen am See (Deutschland): *Zur Berechnung der «Totzeit» bei Gas-Chromatographen*
- Vorsitzender: P. CHOVIN, Préfecture de la police, 39 bis, rue de Dantzig, F-75 Paris XV^e (France)
- 14.15 A. W. LADON, Department of Chemical Engineering, University of Toronto, Toronto 181 (Canada), and J. J. WALRAVEN, Laboratory for Instrumental Analysis, Technological University, Eindhoven (The Netherlands): *Numerical Coding Based on Structure and the Relation to Chromatographic Retention*
T. L. KWA and C. BOELHOUWER, Laboratory for Chemical Technology, University of Amsterdam, Plantage Muidersgracht 30, Amsterdam (The Netherlands): *Relation of Gas Chromatographic Behaviour and Chemical Structure. - Contribution of Rotational Energy to the Separation of Positional Isomers of Methylbenzenes*
J. TAKÁCS and L. ERDEY, Institute for General and Analytical Chemistry, Technical University, Budapest (Hungary): *New Aspects of Retention Index System in Gas Chromatography*
E. ULLRICH, Pharmazeutisches Forschungsinstitut, Szabadságharcosok 47-49, Budapest IV (Ungarn): *Theoretische Berechnung des im Retentionsindex benutzten b-Wertes*
J. C. LOEWENGUTH, Centre de Recherches de la Compagnie Française de Raffinage, 76 Harfleur BP 27 (France): *Contribution à l'étude de la répétabilité et de la reproductibilité des déterminations d'indices de rétention*
- 16.00 L. ROHRSCHEIDER, Leverkusenerstraße 5, 437 Marl (Westfalen, Deutschland): *Anwendungen chromatographischer Retentionsdaten*

Freitag, 10. 10. 69

Vorsitzender: O. PIRINGER, Institut für Atomphysik, Str. Donath 59, Klausenburg (Rumänien)

- 9.00 G. W. A. RIJNDERS, Koninklijke Shell-Laboratorium, Badhuisweg 3, Amsterdam N (The Netherlands): *Supercritical Fluid Chromatography*
- 11.00 T. BEUGELING and H. D. TER STAL, Twente University of Technology, Department of Chemical Analyses, Enschede (The Netherlands): *A Sample Injector for Supercritical Fluid Chromatography*
M. MUTTER, Unilever Research Laboratorium, Olivier van Noortlaan 120, Vlaardingen (The Netherlands): *Chromatographic Analysis of Detergents*
R. PEREGO et E. MARTINELLI, Istituto de'Angeli, Via Serio 15, Milano (Italie): *Dosage de la phénylbutazone dans le sérum de rat par chromatographie en phase gazeuse*
G. SZÁSZ, O. PAPP and A. VÉGH, Pharm. Chem. Institute of Medical University, Budapest, Puskin u. 11-13, Budapest VII (Hungary): *Gas Chromatographic Purity Test of Ethyl Alcohol*

- Vorsitzender: E. CREMER, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität, Innsbruck (Österreich)
- 14.15 D. W. GRANT, The Coal Tar Research Association, Gomersal, Cleckheaton (Yorkshire, England): *Selective Electron Capture Gas Chromatography of Phenols via their Bromomethyldimethylsilyl Ethers*
- H. PAUSCHMANN, Lehrstuhl für organische Chemie der Universität Tübingen, Nauklerstraße 37a, 7400 Tübingen (Deutschland): *Ein Verfahren zur Beschaltung von Vielwegeventilen*
- M. FATSCHER et J.-M. VERGNAUD, Département chimie, Faculté des Sciences, Alger: *Chromatographie à température programmée avec gradient longitudinal de température*
- G. WOHLLEBEN, M. Woelm, Adsorbenzien-Abteilung, 344 Eschwege (Deutschland): *Peroxid-Adsorption aus Lösungsmitteln mit superaktiven Adsorbenzien*
- F. M. ZADO and J. FABIĆ, Institute "Ruder Bošković", Zagreb (Yugoslavia), and B. ŽEMVA and J. SLIVNIK, Institute "Jožef Stefan", Ljubljana (Yugoslavia): *Volatile Xenon Fluorides: The Gas Chromatographic Elution Behaviour of XeF₂ and XeF₄*
- 16.00 H. ROTZSCHE, Institut für Silikon- und Fluorcarbon-Chemie, Radebeul, Dresden (DDR), und R. SCHOLLER, Fondation de recherche en hormonologie, 26, boulevard Brune, 75 Paris XIV^e (Frankreich): *Chromatographie labiler und aggressiver Substanzen*

Ausstellung: Im Hauptgebäude der ETH Lausanne findet während der Dauer des Symposiums eine Ausstellung von Apparaten statt, die in Beziehung zum Tagungsthema stehen. Sie wird vom Institut für physikalische Chemie organisiert und ist täglich von 8.30 bis 19.00 Uhr geöffnet.

Begrüßungsaperitif und Empfang: Die Teilnehmer und ihre Begleiter sind vom Schweizerischen Chemiker-Verband am Vorabend des Symposiums zu einem Begrüßungsaperitif eingeladen. Mittwoch abend lädt der Waadtländer Kantonsrat und der Stadtrat von Lausanne im Schloß Chillon zu einem Empfang mit Abendessen ein.

Kosten: Fr. 140.—. Mitglieder des Schweizerischen Chemiker-Verbandes bezahlen Fr. 100.—. Der Restbetrag von Fr. 40.— wird aus dem Buser-Fonds bestritten. (Bitte die Mitgliedschaft auf der Anmeldekarte und der Einzahlung vermerken.)

Anmeldung: Dem Juni-Heft der *Chimia* lag das 2. Zirkular mit der Anmeldekarte bei. Weitere Interessenten wollen sich bitte beim Sekretariat des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Falkenstrasse 12, 8008 Zürich, Telefon 051/329069, melden.

Wirtschaft

Schweizerische chemische Industrie

Schweizerische Gesamtausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Juni 1969, kumulativ für Januar bis Juni 1969, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres (Beträge in 1000 Franken)

Warengruppen	Juni 1969	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan. bis Juni 1969	Juni 1968	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan. bis Juni 1968
Maschinen und Apparate	381 750	22,8	2 061 839	309 662	22,0	1 759 157
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	107 425	6,4	598 972	92 613	6,6	486 884
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	68 447	4,1	380 701	55 407	3,9	340 338
Diverse Fahrzeuge	11 199	0,7	58 694	8 340	0,6	63 260
Diverse Metalle	103 307	6,2	581 115	80 398	5,7	506 867
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	55 338	3,3	371 861	57 651	4,1	343 436
Uhren	208 803	12,4	1 106 064	191 985	13,6	1 035 365
Chemische Erzeugnisse	377 721	22,5	2 114 878	309 513	22,0	1 755 693
Textilien (ohne Position 5910.01)	138 841	8,3	864 870	114 772	8,1	725 827
Übrige Warengruppen	223 584	13,3	1 228 265	189 101	13,4	1 097 068
Total	1 676 415	100,0	9 367 259	1 409 442	100,0	8 113 895
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):	+ 18,9		+ 15,4	+ 6,8		+ 11,4

Schweizerische Gesamteinfuhr

Warengruppen	Juni 1969	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan. bis Juni 1969	Juni 1968	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan. bis Juni 1968
Maschinen und Apparate	196 589	10,2	1 051 388	180 000	11,7	933 010
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	104 518	5,4	572 590	90 367	5,9	478 410
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	43 949	2,3	244 077	31 504	2,0	194 175
Diverse Fahrzeuge	186 717	9,7	1 021 385	130 166	8,4	973 816
Diverse Metalle	216 913	11,2	1 191 550	154 378	10,0	928 749
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	72 259	3,7	366 256	55 978	3,6	377 823
Uhren	11 978	0,6	64 560	9 048	0,6	53 151
Chemische Erzeugnisse	228 323	11,8	1 236 800	172 804	11,2	1 022 374
Textilien (ohne Position 5910.01)	160 821	8,3	1 020 709	115 353	7,5	851 400
Übrige Warengruppen	712 410	36,8	3 840 963	604 348	39,1	3 469 726
Total	1 934 477	100,0	10 610 278	1 543 946	100,0	9 282 634
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):	+ 25,3		+ 14,3	- 2,9		+ 4,5

Export/Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Juni 1969, verglichen mit Juni des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen (Beträge in 1000 Franken)

Warenbezeichnung	Kapitel	Export			Import			Juni 1968	Total Jan. bis Juni 1968
		Juni 1969	Total Jan. bis Juni 1969	Juni 1968	Total Jan. bis Juni 1968	Juni 1969	Total Jan. bis Juni 1969		
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	7450	35382	4988	28025	20389	115150	18470	102331
Organische chemische Erzeugnisse	29	125883	719926	114432	600497	64835	397312	53006	317835
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	75236	415441	65943	378007	13338	83922	11492	74971
Chemische Düngemittel	31a	249	1137	384	1201	6572	28337	5519	24730
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitten; Tinten	32	79063	429396	64122	368835	15128	86547	12374	74097
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	17136	99816	15563	79958	8200	47018	6871	42752
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	10947	50715	6156	39282	6630	34931	4327	28327
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	866	4752	691	4025	2699	13800	2065	11031
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetall-Legierungen; leicht entzündliche Stoffe	36b	334	1937	313	1799	13283	15968	442	2501
Chemische Erzeugnisse für photographische Zwecke	37c	48	329	52	328	846	4233	628	4140
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	33888	207352	15449	132109	12104	73393	8928	60521
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39d	21746	119625	17009	96947	44119	233059	32546	183703
Diverse Chemikalien und Rohstoffe gemäß Erläuterung	div. e	4875	29070	4411	24680	20180	103130	16136	95435
Total		377721	2114878	309513	1755693	228323	1236800	172804	1022374
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):		+ 22,0	+ 20,5	+ 10,6	+ 11,5	+ 32,1	+ 21,0	+ 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

Argentinien. Am 29. Mai 1969 veröffentlichte die argentinische Regierung ein neues Medikamentengesetz, nach welchem die Arzneimittelpreise auf den Stand vom 29. Februar 1968 zurückgeführt und eingefroren werden. Ausgenommen von der neuen Preisregelung sind lediglich diejenigen Medikamente, deren Preise vom 31. August 1966 bis 29. Februar 1968 um weniger als 70% gestiegen sind.

Luxemburg. Die Abgeordnetenversammlung von Luxemburg hat der Einführung der Mehrwertsteuer auf den 1. Januar zugestimmt. Der Mehrwertsteuersatz wurde auf 8% festgesetzt. Für lebenswichtige Güter gilt ein halbiertes Satz von 4%.

Peru. Vor kurzem wurden einige Bestimmungen neu gefasst, um die Wirksamkeit des Systems der Devisenzertifikate zu erhöhen. Gesetzliche Grundlage bietet das Dekret 17.710, aus

dem hervorgeht, wann ein Zwang zur Devisenabgabe an den Banco Central besteht.

Singapur. Die Gebühren für die Ausfertigung von Ein- und Ausfuhrpapieren aller Art wurden am 2. Juni 1969 erhöht. Die Gebühren wurden zum Teil verdoppelt und betragen jetzt je nach Art der amtlichen Bescheinigung zwischen 1 bis 10 Singapur-\$.

USA. Neue Verpackungsvorschriften werden auf dem US-amerikanischen Markt in Kraft treten. Diese gelten für Lebensmittel, Pharmazeutika und Kosmetika ab 1. Januar 1970, für alle andern Waren bereits ab 1. Juli 1969. Diesen Bestimmungen unterliegen alle Waren, die dem Endverbraucher angeboten werden.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Bücherbesprechungen

Ionic Crystals, Lattice Defects and Nonstoichiometry. Von N.N. GREENWOOD. VIII + 194 Seiten. Butterworths, London 1968. Broschiert 32 s. - Die sieben Kapitel dieses sehr nützlichen Buches lauten: 1. The solid state: ionic crystals, 2. Lattice energy of ionic crystals, 3. The shape of ionic crystals, 4. Lattice defects, 5. Specific defect structures in stoichiometric crystals, 6. Nonstoichiometry: structural and thermodynamic aspects, 7. Experimental investiga-

tion of nonstoichiometric phases. - In Kapitel 4 werden die grundsätzlich möglichen Gitterdefekte auseinandergesetzt und in Kapitel 5 z.B. das Problem Ordnung-Unordnung und die Spinellstrukturen erläutert. In Kapitel 6 werden Eisen- und Molybdänoxide als anschauliche Beispiele herangezogen. - Literaturangaben gestatten das tiefere Eindringen in ein Sondergebiet. Das Buch kann bestens empfohlen werden.

W. Nowacki

Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis. Editée par F. D. SNELL et C. HILTON. Vol. 7: *Benzene to Brewery Products*. XII + 712 p. Interscience-Wiley, New York/London 1969. Relié 425 s (prix de souscription 310 s). – Le volume 7 de cette vaste encyclopédie vient de paraître et s'étant du «Benzène aux produits de brasserie». Il est l'œuvre de 15 collaborateurs, spécialistes avisés des sujets traités. – Les principaux chapitres sont, outre ceux indiqués ci-dessus: l'acide benzoïque et dérivés, le béryllium, les essais biologiques, le bismuth, les agents de blanchiment, le bore (110 p.) – Examinons tout d'abord le bore qui est subdivisé en bore et alliages, composés du bore (carbure de bore, halogénure, hydrure, composés organiques, borure, oxyde, acide et borate). Détermination du bore (identification, séparation, échantillonnage, détermination en tant que constituant majeur, détermination de traces de bore. – Dans chaque cas, les auteurs proposent les méthodes les plus efficaces et renvoient aux articles originaux et à l'ASTM. On ne sait pas quels sont les périodiques consultés, ni même jusqu'à quelle date la bibliographie a été faite. Pourtant, en ce qui concerne la détermination du bore, à part un article et l'ASTM, la bibliographie ne dépasse pas 1962 ou 1963... – Il y a un chapitre très original concernant les essais biologiques, les sources d'erreur, les relations mathématiques du dosage aux résultats, la préparation et de l'usage des standards, des facteurs biologiques affectant les erreurs etc. – Sous le nom de produits de Brasserie (Brewery Products) et sur plus de 200 pages, H. E. WEISSLER donne une documentation très complète sur cette industrie, en particulier les essais et méthodes d'analyse de la bière, tant physiques que chimiques, pH, acidité, tension superficielle, viscosité, couleur, détermination des constituants et des traces métalliques et une bibliographie récente et abondante (330 articles). Ainsi, cette encyclopédie, apporte aux chimistes analystes, entre autres, une foule de renseignements, et une documentation de grande valeur. – Pourtant, étant donné le prix de cet ouvrage et le fait que la parution des divers volumes va s'étendre sur un nombre respectable d'années, il serait nécessaire que les responsables d'un tel ouvrage s'engagent à faire paraître des compléments, même succincts, afin qu'il soit utilisable pendant de longues années.

D. Monnier

Lösungsmittel-Effekte in der organischen Chemie. Von CH. REICHARDT. Chemische Taschenbücher, herausgegeben von W. FOERST und H. GRÜNEWALD, Band 4. X + 190 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1969. Broschiert DM 16,-. – Die Beeinflussung des Verlaufes chemischer Reaktionen durch das Reaktionsmedium ist sowohl von praktischer als auch theoretischer Bedeutung. Es ist deshalb zu begrüßen, wenn der Verlag Chemie diese Probleme in der Reihe der chemischen Taschenbücher unter einem einheitlichen Gesichtspunkt behandeln läßt. Aus dem komplexen Thema wird der Einfluß der gebräuchlichen Lösungsmittel auf chemische Gleichgewichte (11 Seiten), chemische Reaktionen (47 Seiten) und auf Absorptionsspektren verschiedener Art (23 Seiten) übersichtlich dargestellt. Diesen mehr auf die Praxis ausgerichteten Aspekten sind zwei Kapitel, welche die theoretischen Grundlagen des Lösungsvorganges und die Einteilung der Solventien abhandeln, vorangestellt. Es ist von verschiedenen Arbeitsgruppen versucht worden, durch Parameter die quantitativen Beziehungen zwischen Reaktivität und Reaktionsmedium zu umschreiben. Diesen Charakterisierungen der Lösungsmittelpolarität sind 17 Seiten gewidmet. – Wenn im Vorwort hervorgehoben wird, daß das Buch sich nicht nur an den Organiker, sondern ebenso sehr an den Anorganiker wendet, so wäre die Berücksichtigung der Donorzahlen von V. GUTMANN angezeigt gewesen.

O. Schindler

Quantitative Problems in the Biochemical Sciences. Von R. MONTGOMERY und C. A. SWENSON. XIII + 308 Seiten. Verlag Freeman, San Francisco, 1969. Broschiert \$ 2.95. – Ein klares, ausgezeichnetes Buch von elementaren Übungen und Berechnungen biochemischer Aufgaben. Die Erklärungen sind ausführlich und deutlich, unnötige Einzelheiten wurden vermieden, und die theoretischen Erklärungen sind auf ein Minimum beschränkt, wie es sich für ein Übungsbuch gehört. – Das Buch ist für Anfänger gemeint. Es enthält daher auch eine kurze Wiederholung elementarer mathematischer Begriffe (wie Logarithmen usw., Kapitel 1–3), die vielleicht doch nicht notwendig wäre. Es fehlen leider jegliche Übungen von Differential- und Integralrechnungen. Spätere Kapitel sind Berechnungen von Dimensionen, von Stöchiometrien, von chemischen Equilibrien, Puffern, Redox-Systemen, einfachen Berechnungen von freier Energie, Entropie und Enthalpie, Enzymkinetik, Spektrophotometrie und der Radiochemie gewidmet. Auch hier vermissen wir einiges, z. B. Übungen ultrazentrifugaler Analysen verschiedener Art und ähnliches. – Mit diesen Einschränkungen, die vielleicht subjektiver Natur sind und

möglicherweise in einer künftigen Auflage behoben werden, erreicht dieses kleine und preiswerte Buch sein Ziel vollständig. G. Semenza

Encyclopedia of Chemical Technology (KIRK-OTHMER), 2nd Edition. Vol. 17: *Radioactive Drugs and Tracers to Semiconductors*. Herausgegeben von A. STANDEN. XIV + 884 Seiten. Interscience-Wiley, New York/London 1969. Gebunden 470 s (Subskriptionspreis 350 s). – Schon wenige Monate nach dem 16. Band der Enzyklopädie liegt bereits der von 46 Autoren bearbeitete 17. Band vor, der die radioaktiven Heilmittel bis zu den Halbleitern behandelt. Neben den natürlichen radioaktiven Elementen werden die radiochemische Analyse und Tracer-Anwendungen, die radiochemische Technologie, die verschiedenen Radioisotopen und die Röntgenkontrastmittel (Radioopak) besprochen. Von weiteren Stichworten über chemische Produkte sind die Seltenen Erden, die Viskosefaser, die natürlichen und wasserlöslichen Harze, das Rhenium, Riboflavin, Naturkautschuk, Kautschukverarbeitung, Kautschukchemikalien, Rubidium, Salicylsäure und Selen zu erwähnen. Zweckmäßigerweise hätte man die Besprechung des synthetischen Kautschuks nach der des Naturkautschuks vornehmen sollen, anstatt ihn bei den synthetischen Elastomeren einzureihen. Die Bezeichnung «wasserlösliche Harze» für Produkte wie Stärke, Gelatine, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon usw. ist ungewöhnlich. In den Tabellen wird die richtige Bezeichnung «wasserlösliche Polymere» angewandt. Bei der Literatur über Naturkautschuk fehlt der Name von H. STAUDINGER, dem man die fundamentale Erkenntnis von der makromolekularen Natur des Kautschuks verdankt. Die Refraktometrie und Rheologie sind kurz, aber sehr gut dargestellt. Die feuerfesten Auskleidungs- und Überzugsmaterialien (Email usw.) sowie die hitzebeständigen künstlichen Fasern sind eingehend beschrieben. Die Kapitel über Kühleinrichtungen und die Reproduktionstechnik bringen einen guten Überblick über diese Gebiete. Bei den Dachbedeckungsmaterialien vermißt man einen Hinweis auf die glasfaserverstärkten Polyester. Sehr beachtlich sind die Ausführungen über Sicherheitsmaßnahmen in der chemischen Industrie. Das letzte Stichwort über Halbleiter gibt eine interessante Zusammenfassung unserer Kenntnisse auf diesem wichtigen Zweig der Elektrotechnik sowohl vom theoretischen wie praktischen Standpunkt. Mit seinem klaren Druck und den instruktiven Illustrationen reiht sich der vorliegende Band des «Kirk-Othmer» würdig an die bereits erschienenen Bände an. Als Nachschlagewerk ist der Enzyklopädie eine weite Verbreitung zu wünschen.

H. Hopff

Reviews in Macromolecular Chemistry, Vol. 3. Edited by G. B. BUTLER and K. F. O'DRISCOLL. VIII + 422 pages. Marcel Dekker, New York 1968. Bound \$ 16.50. – This volume is merely the book edition of the part C of the year 1968 of the *Journal of Macromolecular Science*, a semiannually published section of the journal which is dedicated to reviews in Macromolecular Chemistry. As a matter of fact, all the review articles contained in this volume appear not only in the same order but also with exactly the same page numbering as they were originally published in the journal edition, the only existing difference being provided by the two general indexes, of the authors and of the subjects respectively, which are located at the end of the volume. The publisher's intention is to make available by this volume, whose price is about the same as that of the journal edition, a complete, durable, hardbound and indexed publication. – The topics reviewed are (the contributors are indicated in brackets): Phosphorus-containing polymers (SANDER and STEININGER), Sulfur-containing polymers (GOETHALS), Polymer molecular weight distributions (AMUNDSON and LUSS), Heteroatom ring-containing polymers (DELMAN), Molecular theories of rubber-like elasticity and polymer viscoelasticity (SHEN, HALL and DEWAMES), End-group studies using dye techniques (PALIT and MANDAL) and Free-radical spin labels for macromolecules (INGHAM). – Reviews of timely topics in macromolecular science and technology are becoming increasingly useful for their immense time-saving and informative nature. For this reason the present volume, which contains reviews on some interesting areas of research, deserves a place, of course as an alternative to the journal edition, in the libraries serving the polymer scientist at the university and in the industrial research and development laboratory.

G. P. Lorenzi

Advances in Physical Organic Chemistry, Vol. 7. Herausgegeben von V. GOLD. X + 351 Seiten. Academic Press, London/New York 1969. Gebunden 90 s. – Der 7. Band der *Advances in Physical Organic Chemistry* enthält folgende Arbeiten: Z. RAPPOPORT, Nucleophilic

Vinyl Substitution; M. ANBAR, Reactions of Hydrated Electrons with Organic Compounds; D. BETHELL, Structure and Mechanism in Carbene Chemistry; M. R. CRAMPTON, Meisenheimer Complexes; V. GOLD, Protolytic Processes in H_2O - D_2O Mixtures. Es ist dem Herausgeber V. GOLD wiederum gelungen, eine Reihe von kompetenten Mitarbeitern zu gewinnen, die einerseits aktuelle Probleme und Methoden erstmalig zusammenfassend darstellen, wie z. B. die Reaktionen hydratisierter Elektronen und die kinetischen Untersuchungen in Mischungen von gewöhnlichem und schwerem Wasser, welche sich, wie ein kürzlich stattgefundenes Symposium der Chemical Society an der Universität York im Juli 1969 zeigte, zur Lösung einiger klassischer Probleme der physikalisch-organischen Chemie eignen. Andererseits haben CRAMPTON und BETHELL in ihren Kapiteln Gebiete behandelt, die in den letzten Jahren bereits durch Monographien diskutiert wurden. Beiden Autoren ist es sehr gut gelungen, bereits vorhandene Literatur nicht zu duplizieren, sondern in anregender Weise neuartig zu behandeln.

H. Zollinger

Druck von Textilien. Mechanische und Chemische Technologie. Von W. BERNARD. VII + 355 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1969. Gebunden DM 69,-. – Ähnlich wie die bereits erschienenen Bücher des gleichen Autors, *Praxis des Bleichens und Färbens von Textilien* und *Appretur der Textilien*, behandelt das vorliegende Werk den Textildruck in erster Linie von der praktischen Seite her. Die Druckverfahren und die dazu verwendeten Maschinen (Rouleaux-, Film-, Flock- und andere Verfahren) werden eingehend behandelt. Ebenso werden die Druckartenrezepte, die zum Drucken von verschiedenen natürlichen und synthetischen Fasern gebraucht werden, besprochen. Auf die recht komplexen wissenschaftlichen Grundlagen geht das Buch nicht ein. Für den Praktiker ist es ein nützliches Nachschlagewerk.

H. Zollinger

Material and Energy Balance Computations. Von E. J. HENLEY und E. M. ROSEN. XXX + 577 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1969. Gebunden 132 s. – Das Werk befaßt sich mit der Technik des Aufstellens von Material- und Energiebilanzen unter Verwendung von Stöchiometrie und Thermodynamik. Im Hinblick auf die Verwertung dieser Bilanzgleichungen sind zwei Wege eingeschlagen worden. Einerseits sind die klassischen Methoden der graphischen oder analytischen Lösung (z. B. mit Hilfe der Methoden der linearen Algebra) der Gleichungssysteme ausführlich beschrieben, daneben aber auch die modernen Lösungsmethoden mit Hilfe von elektronischen Rechnern. – Die ersten zwei Kapitel umfassen eine Einleitung sowie die Erläuterung der verschiedenen Maßsysteme. Die folgenden drei Kapitel sind den physikalischen und chemischen Grundlagen der Stöchiometrie und der Thermodynamik gewidmet. Daneben werden die verschiedenen Methoden zum Lösen von Systemen linearer oder nichtlinearer Gleichungssysteme besprochen. Kapitel 6 und 7 befassen sich mit den klassischen Methoden des Aufstellens von Material- und Energiebilanzen und Fließbildern. Die letzten beiden Kapitel (wie auch ein ausführlicher Anhang) beschreiben die Anwendung elektronischer Rechenmaschinen zum selben Zweck. – Das Buch ist reich illustriert und mit Literaturangaben sowie Übungsaufgaben versehen.

W. Richarz

Fluidization Engineering. Von D. KUNITI und O. LEVENSPIEL. XX + 534 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1969. Gebunden 132 s. – Das vorliegende Buch ist eines der ersten Werke, welches die Wirbelschichttechnik in allen ihren vielfältigen Anwendungsbereichen mit einer einheitlichen Modelltheorie (*bubbling bed model*) zu behandeln versucht. In der von LEVENSPIELs erstem Buch bekannten, leicht erfaßlichen Darstellungsart werden zuerst die immer wichtiger werdenden industriellen Anwendungsgebiete der Wirbelschichttechnik besprochen. Anschließend folgen einige Kapitel über die theoretischen Grundlagen und das Verhalten von Wirbelschichten. Der Stoff- und Wärmeaustausch sowie die in der Wirbelschicht durchgeführten chemischen Reaktionen werden ebenfalls ausführlich erläutert. Das Werk schließt mit der Besprechung der Dimensionierung von Wirbelschichtreaktoren. Jedes Kapitel ist mit vielen Zeichnungen und Diagrammen illustriert, wobei letztere praktisch alle mit metrischen Dimensionen beschriftet sind. Neben vielen Original-literaturzitaten sind auch Rechenbeispiele (praktisch vollständig im cgs-System gehalten, mit Ausnahme des Druckes [atm] und der Einheit der Wärmemenge [cal]) und Übungsaufgaben jedem Kapitel beigelegt. – Das Buch eignet sich bestens als Lehrbuch für Studenten, z. B. der Richtung Chemie-Ingenieur-Wesen, und hat den Vorteil, daß es auch die Nachteile der Wirbelschichttechnik nicht verschweigt.

W. Richarz

Fortschritte der Verfahrenstechnik, Band 8 (1966/67). Herausgegeben von W. SPRINGE. XXVII + 1243 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1969. Gebunden DM 260,-. – Die in zweijährigem Turnus erscheinenden Bände *Fortschritte der Verfahrenstechnik* gehören schon seit Jahren zu den wertvollsten Literaturquellen auf dem Gebiete der Verfahrenstechnik. Der Wert auch des nun vorliegenden 8. Bandes liegt nicht allein in der Erfassung von praktisch allen maßgeblichen Veröffentlichungen aus den Jahren 1966/67, sondern darüber hinaus in der durch Fachexperten mustergültigen Zusammenstellung und Bewertung des Schrifttums. Das als Standardwerk zu bezeichnende Buch vermittelt dem Leser einerseits eine umfassende Information über das ihn interessierende Spezialgebiet, andererseits aber zeigt es infolge der systematischen und klaren textlichen Darstellung auch den Entwicklungsstand und neue Tendenzen auf. Erwähnenswert ist die Ergänzung der sich bereits bewährten Aufteilung durch ein Kapitel «Optimierungsmethoden», in welchem der zunehmende Einsatz mathematischer Methoden in der Verfahrenstechnik Berücksichtigung findet. Zu bedauern ist dagegen, daß aus äußeren Gründen der Abschnitt «Destillieren und Rektifizieren» ausgelassen werden mußte, nicht zuletzt darum, weil es sich um eine in der chemischen Technik doch sehr weit verbreitete Grundoperation handelt und da bei der heutigen raschen Entwicklung vier Jahre zurückliegende Referate oft von ihrem Wert einbüßen. Als Ersatz mögen hier die umfangreichen Literaturzitate in der Zeitschrift *Verfahrenstechnische Berichte* dienen. Wenn das Werk dennoch über 1200 Seiten aufweist, so tritt dabei klar die stets schwerer zu bewältigende Literaturflut zutage, die ihrerseits nun aber gerade die Herausgabe solcher, durch Sachkenner geordneter Zusammenstellungen immer unentbehrlicher macht. Dem Herausgeber und seinen Mitarbeitern gebührt für den großen Dienst, den sie ihren Fachkollegen in Hochschulen und Industrie mit diesem Werk erweisen, Dank. Es bleibt zu hoffen, daß dieser Bücherreihe auch weiterhin in allen Fachkreisen die gebührende Beachtung geschenkt wird.

A. Guyer

Characterization of Organic Compounds by Chemical Methods. An Introductory Laboratory Textbook. Von T. C. OWEN. VIII + 247 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Gebunden \$ 6.75. – Der Verfasser des vorliegenden Buches betont mit Recht, daß die klassische qualitative organische Analyse das Verständnis für die organische Chemie wesentlich zu vertiefen vermag. Einerseits wird der Studierende mit der Reaktionsweise funktioneller Gruppen vertraut gemacht, andererseits ist er im allgemeinen gezwungen, mit kleinen Stoffmengen umzugehen, wobei wertvolle praktische Erfahrungen gesammelt werden können. – Vorerst werden grundlegende chemische Reaktionen behandelt, welche für den Nachweis funktioneller Gruppen und die Darstellung fester Derivate von Bedeutung sind. Anschließend folgen Hinweise für die Organisation und Ausrüstung des Arbeitsplatzes und Angaben über die Arbeitstechnik des Analytikers im Semimikro-Bereich. In diesem Zusammenhang werden insbesondere Isolierungs- und Reinigungsverfahren sowie Methoden zur Bestimmung physikalischer Eigenschaften (z. B. Schmelz- und Siedepunkt) berücksichtigt. Der nächste Abschnitt ist dem Nachweis von 13 funktionellen Gruppen gewidmet, wobei hinweisende und bestätigende Reaktionen besprochen werden. Es werden dann genaue Vorschriften zur Darstellung fester Derivate wiedergegeben. Den Abschluß des Buches bilden übersichtliche Tabellen, in welchen die Schmelz- und Siedepunkte von Vertretern wichtiger Stoffklassen und die Schmelzpunkte der gebräuchlichen Derivate zusammengestellt sind. – Obschon im englischen Sprachbereich bereits zahlreiche, zum Teil sehr ausführliche Werke dieser Art erschienen sind, kann das vorliegende Buch, dessen Einfachheit und klarer Aufbau beeindruckt, als Anleitung zur Charakterisierung organischer Verbindungen mittels chemischer Methoden empfohlen werden. Wie kürzlich vom Verlag zu erfahren war, konnte der Preis des Werkes wegen der großen Nachfrage von \$ 6.75 auf \$ 4.75 gesenkt werden.

M. Sahli

Einführung in die mathematische Statistik für die Betriebspraxis. Von R. WARTMANN, bearbeitet von G. KRAFT, H. SPITZER und Z. ZETTLER. VIII + 75 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1969. Geheftet DM 14,-. – Dieses kleine Buch ist in sieben Abschnitte unterteilt. In Abschnitt 1 werden die Konzepte von Grundgesamtheit und Stichprobe erklärt, gefolgt von Normalverteilung (Gauß-Verteilung) und logarithmischer Verteilung für die Grundgesamtheit sowie die Häufigkeits- und Wahrscheinlichkeitsnetze für Stichproben; die Berechnungen von Mittelwert und Streuung von Stichproben sind durch Beispiele illustriert. Abschnitt 2 enthält die Verteilung von Mittelwerten, die t -Verteilung (Vergleich zweier Mittelwerte und erforderlicher Stichprobenumfang zum Er-

reichen einer vorgegebenen Genauigkeit) und die *F*-Verteilung (Vergleich zweier Streuungen). *Abschnitt 3* gibt Beispiele der Streuungszerlegung mit einem, zwei und drei Faktoren sowie eine Einführung in Versuchsplanung und Teilungsfehler. *Abschnitt 4* definiert den Korrelationskoeffizienten und beschreibt dann lineare und multiple lineare Regression in einigen Details inkl. Auswahl der «besten» Konstanten für eine lineare Korrelation und signifikante Tests; kurze Beschreibungen der nichtlinearen Abhängigkeit und des Wertes von Rechenmaschinen und Computern schließen dieses Kapitel ab. *Abschnitt 5* enthält allgemeine Literaturhinweise sowie Anwendungen im Metallhüttenwesen und Bergbau, Eisenhüttenwesen und in der chemischen Industrie. Der *Anhang* enthält kurze *t*- und *F*-Tabellen, zusammen mit zehn Berechnungen, die auf den vorangehenden Abschnitten basieren. Diese Beispiele sind nicht auf praktische Situationen in der chemischen Industrie ausgerichtet, sind aber sehr wertvoll für die anschauliche Darstellung der Anwendung der allgemeinen Prinzipien. Es folgt zum Abschluß noch ein *Sachverzeichnis*. – Dieses Buch ist kurz und knapp. Der Titel ist etwas irreführend, da das Hauptgewicht auf die statistischen Methoden und nicht auf die mathematische Statistik gelegt wird. Durch die Konzentrierung auf einige wenige wichtige Methoden und ihre Anwendung vermittelt es aber doch eine schnelle Einführung in die Statistik. Dies sollte den Leser anregen, mehr über die fundamentalen Prinzipien herauszufinden und seine Kenntnisse der statistischen Methoden zu erweitern.

J. R. Bourne

* *Introduction to Mass Spectrometry. Instrumentation and Techniques.* Von J. ROBOZ. XVII + 539 Seiten. Interscience-Wiley, New York/London 1968. Gebunden 187 s. – Die Schwerpunkte des vorliegenden Werkes sind durch den Untertitel gut definiert. Es stellt sich die Aufgabe, eine Grundlagen vermittelnde Einführung in Technik und Applikation der Massenspektrometrie zu geben, und erfüllt diese Aufgabe in erfreulicher Weise. Ein erster Teil (etwas mehr als die Hälfte) behandelt in acht Kapiteln systematisch die physikalischen Grundlagen, Typen von Instrumenten, Ionenquellen, Detektoren, Vakuumtechnik und Probenzuführungssysteme und gibt eine Übersicht über Typ, Preis und Herkunft kommerzieller Instrumente sowie Richtlinien für Auswahl und Prüfung. Ein zweiter Teil ist der Applikation gewidmet und diskutiert in fünf Kapiteln zu etwa gleichen Teilen Typen von Ionen, analytische Techniken in der organischen, anorganischen, physikalischen Chemie und Anwendungen in anderen naturwissenschaftlichen Arbeitsgebieten. Jedes Kapitel ist mit einer modernen, nicht zu umfangreichen Literaturübersicht bis Anfang 1968 versehen, in einem letzten Kapitel sind Monographien und Übersichtsartikel nach Interessengebieten geordnet und Quellen für Referenzdaten angeführt. – Als Appendices sind eine Massen- und Häufigkeitstabelle der natürlichen Isotopen, atomare und molekulare Ionisationspotentiale der Elemente und eine beschränkte Auswahl von Ionisationspotentialen anorganischer und organischer Verbindungen angeschlossen. – Alle Themen sind so behandelt, daß in kurzen Zügen das Grundlegende (und nur das) herausgearbeitet wird. Ein praktisch orientierter Geist ist überall spürbar, so in der instrumentellen Hälfte, wenn Vor- und Nachteile verschiedener Systeme prägnant formuliert und verglichen, Probleme der Hochvakuumdichtung behandelt oder kommerzielle Geräte klassifiziert werden. Darin unterscheidet sich das Werk von anderen mit ähnlicher Zielsetzung. Klarheit der Diktion und Ausstattung lassen wenig Wünsche offen. – Das Buch kann allen analytisch Interessierten empfohlen werden, die sich mit den instrumentellen und anwendungstechnischen Grundlagen der Massenspektrometrie vertraut machen wollen.

J. Seibl

Gas Chromatography. Von O. E. SCHUPP III. XXII + 437 Seiten. *Technique of Organic Chemistry*, Vol. XIII. Verlag Interscience-Wiley, New York/London 1968. Gebunden 155 s. – Das Buch umfaßt 7 Kapitel: Einleitung, Theorie der Gas-Chromatographie, Arbeitsweise, Aufbau und Leistungsfähigkeit der apparativen Bestandteile, Trennsäulen, spezielle Techniken, qualitative Analyse und quantitative Analyse. Rund 1200 Literaturhinweise bis in die neueste Zeit vermitteln den Anschluß an die einschlägige Literatur. Besonders erwähnenswert sind Hinweise auf Arbeiten von BROWN zur Klassifizierung der stationären Phasen entsprechend ihrer relativen Polarität: drei Standardsubstanzen mit möglichst ähnlichem Siedepunkt, ein Elektronenakzeptor, ein Elektronendonator und eine unpolare Substanz, werden auf den zu untersuchenden stationären Phasen chromatographiert und die resultierenden Retentionsverhältnisse auf einem Dreiecksdiagramm eingetragen. Interessant ist weiter der Hinweis auf die Verwendungsmöglichkeit gemischter stationärer Phasen. Obwohl diese Methode noch nicht allgemein anerkannt wird,

erscheint sie vielversprechend und ausbaufähig. Es besteht die Möglichkeit, damit die riesige Zahl der gegenwärtig verwendeten Trennflüssigkeiten auf ein vernünftiges Maß zu reduzieren. Weiter findet man Angaben über die Derivierung nicht gas-chromatographierbarer Substanzen, wie Kohlehydrate, Steroide usw. – Daneben enthält das Buch eine große Zahl von Hinweisen, welche den versierten Praktiker verraten.

H. Arm

* *Nuclear Quadrupole Coupling Constants.* Von E. A. LUCKEN. X + 360 Seiten. Academic Press, London/New York 1969. Gebunden 100 s. – Obwohl die Kernquadrupolresonanz-Spektroskopie schon seit zwei Jahrzehnten bekannt ist, werden erst seit einigen Jahren Kernquadrupol-Kopplungskonstanten systematisch zur Erprobung der Elektronenstruktur von Molekülen verwendet. Die vorliegende Monographie gibt zum erstenmal einen vollständigen Überblick über die Interpretation der Kernquadrupol-Kopplungskonstanten im Hinblick auf chemische Anwendungen. Nach einer etwas knappen Übersicht über die Theorie der Quadrupol-Wechselwirkung und einer Zusammenstellung der experimentellen Methoden zur Bestimmung der Kernquadrupol-Kopplungskonstanten wird näher auf die Möglichkeiten der quantenchemischen Berechnung eingegangen. Dabei wird versucht, ohne die korrekte mathematische Formulierung zu verletzen, die Terminologie des Chemikers zu benutzen. So wird insbesondere der Zusammenhang zwischen Bindungscharakter und Quadrupol-Kopplungskonstanten (bzw. elektrischem Feldgradienten) hervorgehoben. Dies kommt jedoch hauptsächlich im zweiten Teil zum Ausdruck. Dieser Teil gibt eine sorgfältige Zusammenstellung der bisher bekannten Meßresultate in einer wohl verarbeiteten Form, wobei Halogenverbindungen im Vordergrund stehen. – Das Buch füllt eine bisher fühlbare Lücke. Es bietet dem theoretischen wie auch dem praktischen Chemiker eine Fülle von Material, das zum weiteren Verständnis der elektronischen Struktur und der chemischen Eigenschaften von Molekülen beitragen kann.

R. R. Ernst

Reflexionsspektroskopie. Grundlagen, Methodik, Anwendungen. Von G. KORTÜM. VIII + 378 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1969. Gebunden DM 86,-. – Die ersten zwei Drittel des Buches sind den theoretischen Grundlagen gewidmet. Diese sind vorbildlich klar und übersichtlich dargestellt. Die bei einem naturwissenschaftlich gebildeten Leser voraussetzbaren mathematischen und physikalisch-chemischen Grundlagen werden allerdings voll beansprucht. – Die verschiedenen die Ergebnisse beeinflussenden äußeren Parameter werden eingehend diskutiert, ebenso die sich daraus ergebenden Möglichkeiten und Grenzen der Methodik. Dieser äußerst wertvolle Teil des Buches wird es künftigen Benützern erleichtern, die reflexionsspektroskopischen Methoden voll auszunützen und gleichzeitig die Resultate mit der notwendigen Kritik auszuwerten, wie dies bis heute nicht in allen Fällen geschah.

T. Clerc

Structure and Mechanism in Vinyl Polymerization. Von T. TSURUTA und K. F. O'DRISCOLL. XII + 540 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Gebunden \$ 29.50. – Die beiden in Fachkreisen bestbekannten Herausgeber haben die Resultate aus einem der grundlegendsten und faszinierendsten, aber auch heikelsten Problemkreise der Polymerchemie zusammengetragen. Ihr Werk behandelt die Beziehungen zwischen der Struktur und dem Polymerisationsverhalten der Vinylverbindungen und die zu ihrer Deutung herangezogenen Theorien. 15 Autoren haben sich in der Abfassung der 12 gut dokumentierten Kapitel geteilt. Wie auch bei anderen Gemeinschaftswerken dieser Art zerfällt das ursprünglich gegebene monolithische Thema zu einer Sammlung von kompetent geschriebenen Übersichtsreferaten, deren Inhalt leider etwas zu stark den Spezialgebieten der einzelnen Bearbeiter Rechnung trägt. Um so mehr vermißt man eine klare physikalisch-chemische Beschreibung der für das Zustandekommen einer Polymerisation notwendigen Bedingungen, welche als Grundlage und Bindeglied der einzelnen Kapitel hätte dienen können. Dennoch wird jeder Chemiker, der sich für die Polymerisation von Vinylverbindungen interessiert, aus diesem Buch wertvolle Anregungen schöpfen.

H. Lüssi

Mass Spectrometry and Ion-Molecule Reactions. Von P. F. KNEWSTUBB. Cambridge Chemistry Texts. 136 Seiten. Cambridge University Press, 1969. Paperback 15 s. – Wer wie der Referent von der vorliegenden Arbeit eine mehr oder weniger erschöpfende Monographie über Ionen-Molekül-Reaktionen in der Massenspektrometrie erwartet, hat den Titel falsch interpretiert. Die erste Hälfte des Bändchens beschäftigt sich (mit Ausnahme einer eingestreuten Diskussion verschiedener Ionenquellen) mit diesem Thema, die zweite Hälfte ist der Beschreibung verschiedener Typen von Massenspektrometern und

einiger Anwendungen gewidmet. Beide Teile sind einführend, manche Themen nur streifend behandelt. Einführend nicht in dem Sinne, daß die Grundlagen für eine Einarbeitung in das Gebiet vermittelt würden, sondern so, daß verschiedene Aspekte mit Schwerpunkt auf theoretischen Voraussetzungen erläutert werden, um Hinweise zu geben oder Interesse zu wecken. Literaturhinweise gibt es als Anhang, der einen Teil der existierenden Monographien über Massenspektrometrie und eine Liste von etwa 50 spezifischen Referenzen anführt. Interessenten dürften in erster Linie physikalisch-chemisch orientierte Studenten höherer Semester sein.

J. Seibl

Chemie und Technologie cyclischer Fluorverbindungen. Von G. SCHIEMANN und B. CORNILLIS. XVI + 580 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1969. Gebunden DM 142,-. – Die Balz-Schiemann-Reaktion darf als entscheidende Pionierarbeit auf dem Gebiet der organischen Fluorchemie bezeichnet werden: Sie bildete die Grundlage der Habilitationssarbeit (1929) von G. SCHIEMANN an der Technischen Hochschule Hannover. Heute liegt eine umfassende Monographie über die zyklischen Fluorverbindungen aus der Schule von SCHIEMANN vor; SCHIEMANN selbst starb 1967, kurz nach der Fertigstellung des Manuskriptes für das vorliegende Buch. Es umfaßt deshalb die Lebensperiode desjenigen Forschers, der mit diesem Gebiet aufgewachsen ist und es entscheidend gefördert hat, obschon seine Tätigkeit in den Vorkriegs- und Kriegsjahren durch die politischen Verhältnisse in Deutschland stark eingeschränkt wurde. In zwei großen Hauptteilen umfaßt das Buch die Synthese und die Anwendung von organischen Fluorverbindungen. Der synthetische Teil wird jedem Organiker, der sich mit der Einführung von Fluor in organische Verbindungen beschäftigt, sehr nützlich sein. Trotz der Vielfalt der heutigen Methoden wird er leicht und rasch aus diesem Buch erkennen, welche Methode sich für einen speziellen Fall besonders eignet. Der Anwendungsteil zeigt unseres Erachtens am Beispiel der Fluorverbindungen, wie wenig systematische Zusammenhänge zwischen spezifischen chemischen Gruppen, die sich an irgendwelchen Grundkörpern befinden (in diesem Fall Fluor), und ihrer Wirkung (z.B. als Arzneimittel, als Farbstoff, als Schädlingsbekämpfungsmittel usw.) bestehen: eine Feststellung, wie z.B. auf Seite 279 über fluorhaltige Farbstoffe («Eine Fluorsubstitution erhöht in vielen Fällen die Licht- und Waschechtheit nicht unerheblich. Als weitere Vorteile sind vor allem die häufig sehr lebhaften Farbtöne zu nennen») ist leider sehr unspezifisch, da sie ebenso gut für die meisten anderen Substituenten angeführt werden kann. Dasselbe gilt für weitere Anwendungsgebiete. Eine systematische Applikationsforschung organischer Verbindungen ist eben nur in sehr engen Grenzen möglich.

H. Zollinger

Weitere eingegangene und angekündigte Bücher

Besprechung vorbehalten

- Elements of Stereochemistry.** Von E. L. ELIEL und F. BASOLO. VI + 98 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1969. Broschiert 27s.
- Chemische und biologische Laboratorien.** Planung, Bau, Einrichtung. Von W. SCHRAMM. 3., völlig neubearbeitete und erweiterte Auflage. 412 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1969. Gebunden DM 98,-.
- Introduction à la cinétique hétérogène.** Von B. DELMON. XVIII + 695 Seiten. Editions Technip, Paris 1969. Gebunden 130 F.
- A Programmed Introduction to Gas-Liquid Chromatography.** Von J. B. PATTISON. XVI + 303 Seiten. Verlag Heyden, London, in Zusammenarbeit mit Sadtler Research Laboratories, 1969. Broschiert 45s.
- Inorganic Crystal Chemistry.** Von I. NÁRAY-SZABÓ. 480 Seiten. Verlag der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest 1969. Gebunden \$ 20.00.

- Correlation Effects in Atoms and Molecules.** Herausgegeben von R. LEFEBVRE und C. MOSER. Advances in Chemical Physics, Vol. XIV, herausgegeben von I. PRIGOGINE und S. RICE. X + 545 Seiten. Interscience-Wiley, New York/London 1969. Gebunden 189s.
- Differentialthermoanalyse.** Von D. SCHULTZE. Physikalisch-chemische Trenn- und Meßmethoden, herausgegeben von E. KRELL, Band 14. 335 Seiten. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1969. Gebunden MDN 58,-.
- Physical Methods in Macromolecular Chemistry, Vol. 1.** Herausgegeben von B. CARROLL. XII + 385 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Gebunden \$ 17.75.
- Computer Compilation of Molecular Weights and Percentage Compositions for Organic Compounds.** Von M. J. S. DEWAR und R. JONES (Text englisch, deutsch und französisch). XXX + 476 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1969. Gebunden £ 12.
- Textile Flammability and Consumer Safety.** Vorträge der internationalen Studententagung über flammbare Textilien vom 23./24. Januar 1969 in Rüschlikon-Zürich. gdi-Schriftenreihe, Nr. 45. 206 Seiten. Verlag Gottlieb-Duttweiler-Institut, Rüschlikon-Zürich 1969. Broschiert SFr. 20,-.
- Introduction to Crystallography.** Von D. E. SANDS. XII + 165 Seiten. Verlag Benjamin, New York/Amsterdam 1969. Gebunden.
- Mathematik für Naturwissenschaftler (SIRK/DRAEGER).** 11. Auflage, herausgegeben von M. DRAEGER. XII + 110 Seiten. Verlag Steinkopff, Dresden 1969. Gebunden MDN 25,20.
- Radionuklide im Wasser.** Ihre Verbreitung und Anwendung, Messung und Entfernung. Von K. HABERER. Thiemig-Taschenbücher, Band 17. XVI + 304 Seiten. Verlag Thiemig, München 1969. Kartiert DM 19,80.
- Organic Reactions, Vol. 17.** Herausgegeben von G. DAUBEN. VIII + 337 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1969. Gebunden 98s.
- Die Grundlagen der Verfahrenstechnik in der Lebensmittelindustrie.** Von M. LONCIN. Grundlagen der chemischen Technik, herausgegeben von H. MOHLER, O. FUCHS, H. KRAUSSOLD und K. DIALER. 976 Seiten + 5 Diagramme. Verlag Sauerländer, Aarau/Frankfurt am Main 1969. Gebunden SFr. 120,-.
- Negative Ions and the Magnetron.** Von F. M. PAGE und G. C. GOODE. XIV + 156 Seiten. Interscience-Wiley, New York/London 1969. Gebunden 65 s.
- Inverse Polarographie und Voltammetrie.** Von R. NEFF. XII + 256 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1969. Gebunden DM 48,-.
- Natural Products. A Laboratory Guide.** Von R. IKAN. XVIII + 293 Seiten. Academic Press, London/New York 1969. Gebunden 70s.
- Surface and Colloid Science, Vol. 1 und 2.** Von E. MATIJEVIC und F. EIRICH. VIII + 260 und VIII + 298 Seiten. Wiley-Interscience, New York/London 1969. Je Band 140s.
- The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups, Part I.** Herausgegeben von H. FEUER. The Chemistry of Functional Groups. XII + 771 Seiten. Wiley-Interscience, New York/London 1969. Gebunden 281s.
- Reactivity of Solids.** Proceedings of the 6th International Symposium on the Reactivity of Solids, Schenectady, New York, August 1968. Herausgegeben von J. W. MITCHELL, R. C. DE VRIES, R. W. ROBERTS und P. CANNON. 852 Seiten. Wiley-Interscience, New York/London 1969. Gebunden 234s.
- Solute-Solvent Interactions.** Herausgegeben von J. F. COETZEE und C. D. RITCHIE. XIV + 653 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Gebunden \$ 29.50.
- Citric Acid Cycle. Control and Compartmentation.** Herausgegeben von J. M. LOWENSTEIN. XXII + 366 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Gebunden \$ 17.75.
- Digital Electronics for Scientists.** Von H. V. MALMSTADT und C. G. ENKE. XVIII + 545 Seiten. Verlag Benjamin, New York/Amsterdam 1969. Gebunden.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

@Sandorin- und @Graphtol-Pigmente für Lacke und Druckfarben

Eine neue Musterkarte der SANDOZ AG, Basel. Die kürzlich dem Kundenkreis vorgestellte neue Reihe der Sandorin-Pigmente bildet neben den bekannten Graphtolen das Hauptthema der neuen Muster-

karte 1497/68. Als sogenannte «Echtpigmente» genügen die Sandorine höchsten Ansprüchen der Lack- und Druckfarbenindustrie. Sie verfügen im besonderen über ausgezeichnete Licht- und Wetterechtheiten, eine sehr gute Überlackierbarkeit, Ausblüh-, Hitze- sowie Säure- und Alkalibeständigkeit. Ihre vorzügliche Benetz- und Dispergierbarkeit gewährleistet eine einfache und rasche Verarbeitung in den verschiedensten Substraten. Alle Produkte sind in Pulverform

mit speziell weicher Textur erhältlich, einzelne außerdem als Preßkuchen, als «Typ FP» (zum Einfärben von physiologisch unbedenklichen Lacken, Anstrich- und Druckfarben), als Kreideverschnitt «K20» sowie als Weichmacherpasten.

In der neuen Musterkarte sind die Sandorin- und Graphtol-Pigmente in Echtheiten und Eigenschaften eingehend beschrieben. Im Musterteil ist jedes Pigment in vier verschiedenen Farbtiefen und als metallisierte Färbung in Alkyd-/Melaminharz-Einbrennlack illustriert. Es wird außerdem als Buchdruck in Glanzdruckfärbung sowie als Tiefdruck in Nitrodruckfarbe gezeigt. Die angeführten physikalischen Daten und Echtheiten geben umfassende Auskunft über jedes einzelne Pigment.

Eine Kurzbeschreibung eines jeden Produktes hebt die besonderen Eigenschaften und das optimale Einsatzgebiet hervor.

Die großzügige Gestaltung von Text und Musterteil und der umfangreiche Inhalt auf engem, aber übersichtlichem Raum macht die neue Musterkarte zu einem wertvollen Instrument für die farbstoffverbrauchende Branche der Lack-, Anstrich- und Druckfarbenindustrie.

Pyrazol, Diazamin, ®Cuproxif-C-Direktfarbstoffe für natürliche und regenerierte Cellulosefasern

In einer neuen Musterkarte (1490/68) zusammengefaßt hat die SANDOZ AG, Basel, ihre Sortimente von Direktfarbstoffen zum Färben von Baumwolle, Zellwolle und anderen Cellulosefasern:

Pyrazol-Farbstoffe für Färbungen ohne besondere Ansprüche an die Lichtechtheit, *Diazamin- und Diazaminlicht-Farbstoffe*, deren Naßeigenschaften durch Diazotieren und Kuppeln der Färbungen mit entsprechenden Produkten deutlich verbessert werden können, und schließlich die *Cuproxif-C-Farbstoffe*, die bei Nachbehandlung ihrer Färbungen mit Kupfersulfat/Essigsäure oder Cuproxif SL hohe Naßeigenschaften und gute bis sehr gute Lichtechtheiten liefern.

Im Text der Musterkarte sind die verschiedenen Färbverfahren für diese Sortimente beschrieben, ihre Eigenschaften angeführt und jene SANDOZ-Chemikalien erwähnt, die speziell beim Färben mit Direktfarbstoffen und Ausrüsten dieser Färbungen wertvolle Dienste leisten. Das Sortiment dieser Produkte reicht von Chemikalien zum Abkochen über solche für die Hochveredlung zu den optischen Aufhellern, den ®Leukophor-Marken. Es enthält außerdem Mercerisier-, Färbereihilfs- und Nachbehandlungsmittel.

Im Musterteil – aufgeteilt in die drei erwähnten Farbstoffsortimente – ist jeder Farbstoff in zwei Tiefen illustriert und in seinen wichtigsten Eigenschaften und Echtheiten bewertet. Eignung für das ®Viconting-FB-Kaltverweilverfahren, Decken streifigfärbender Viscose und toter Baumwolle, SDC-Klassifikation, Löslichkeit und Nuance am künstlichen Licht sind einige wenige Beispiele der umfangreichen Angaben dieser neuen Musterkarte.

*®Sandolanbraun 3GL**

Ein neuer 1:2-Metallkomplexfarbstoff der SANDOZ AG, Basel, für wirtschaftliche Färbungen und Drucke auf Wolle, Seide und Polyamidfasern. Sandolanbraun 3GL* verfügt auf allen drei Fasern über ein sehr gutes Aufbauvermögen, ist unempfindlich gegen Eisen- und Chromsalze im Färbebad und ist gut löslich. Im Druck liefert das neue Produkt stabile Druckpasten. Sandolanbraun 3GL* ist mit allen Sandolan- und ®Lanasyn-Farbstoffen kombinierbar.

Unter seinen hohen Fabrikations- und Gebrauchseigenschaften sind die ausgezeichneten Licht- und sehr guten Naßeigenschaften hervorzuheben.

Sandolanbraun 3GL* wird empfohlen zum Färben von

- loser Wolle, Wollkammzug, Woll-Kreuzspulen sowie für den Vigoureuxdruck,
- Polyamid-Flocke und -Muffs in dunklen Tönen,
- Seide in Stück, Nähgarn oder Bourette.

Es kann sowohl bei Kochtemperatur als auch unter HT-Bedingungen (105°C für Wolle, 125°C für Polyamidfasern) angewendet werden. Polyamidmaterialien lassen sich außerdem nach dem Thermofixier- und dem Pad-Steam-Verfahren färben.

Im Druck eignet sich Sandolanbraun 3GL* ebenfalls für Wolle, Seide und Polyamidfasern, einschließlich texturiertem Material für Badkleiderartikel (Nachträge 4429, 4430 und 4433).

* Patentrechtlich geschützt.

®Sandorin- und ®Graphtol-PV-Pigmente für PVC

Eine neue Musterkarte der SANDOZ AG, Basel. Neben den bestbekannten Graphtol-PV-Pigmenten führt SANDOZ seit kurzem ein neues Sortiment organischer Pigmentfarbstoffe, die Sandorin-Pigmente. Sie zeichnen sich als sogenannte «Echtpigmente» durch hohe Licht- und Wetterechtheit, Hitzestabilität, Migrationsechtheit sowie Säure- und Alkalibeständigkeit aus. Sie sind unlöslich in Weichmachern und dispergierbar in allen gebräuchlichen Kunststoffen. Sie genügen somit den hohen Anforderungen der kunststoffverarbeitenden Industrie. Alle Sandorin-Pigmente sind in Pulverform mit speziell weicher Textur erhältlich, einzelne sind als Preßkuchen, gewisse Marken als «Typ FP» (zum Einfärben von Lebensmittelverpackungen) oder «Typ Vulco» (für Kautschukeinfärbungen) und schließlich eine Anzahl als Weichmacherpasten lieferbar.

Die neue Musterkarte 1508/68 befaßt sich im Text zunächst mit der Beschreibung der Sortimente und Echtheiten und gibt einen Hinweis auf die Verwendung der Sandorin- und Graphtol-PV-Sortimente in anderen thermoplastischen Kunststoffen.

Im Musterteil ist jedem Pigment ein spezielles Illustrationsblatt gewidmet: Einfärbungen in Weich- und Hart-PVC sowie in Kunstleder und ein Druck auf PVC zeigen die Nuance und Transparenz der Pigmente eindrucklich. Unter den Echtheiten und physikalischen Daten fallen die Bewertung der Dauerbelichtung im Xenotest bis 1250 h und die Löslichkeitszahlen einer ganzen Reihe von Lösungsmitteln auf.

®Cartasol, ®Carta, ®Cartacid, ®Cartaren Farbstoffe und Chemikalien für die Papierindustrie

Eine neue Musterkarte der SANDOZ AG, Basel. Den Cartasol-Farbstoffen kommt in der Reihe der übrigen SANDOZ-Produkte für die Papierindustrie ein besonderer Platz zu, handelt es sich doch um speziell für die Papierfärberei entwickelte substantiv Farbstoffe. Sie sind in flüssiger und in nichtstäubender Granulatform lieferbar und bieten gegenüber den herkömmlichen Direktfarbstoffen zahlreiche anwendungstechnische Vorteile. Ihre Färbungen verfügen über gute Allgemeineigenschaften, hinterlassen praktisch farblose Abwässer und zeigen nur eine geringe Tendenz zur Zweiseitigkeit. Das neue Sortiment besteht derzeit aus Cartasolgelb 3GF und RF, Cartasolblau 4GF und Cartasoltürkis B-GL*, welches letzteres kationischen Charakter aufweist.

Die Cartasol-Farbstoffe sind im Text der neuen Musterkarte ausführlich beschrieben und anhand zahlreicher Echtheiten bewertet. Ihre Nuance wird sowohl auf geleimten als auch auf «Tissue»-Papier gezeigt.

Weitere in der Musterkarte angeführte Farbstoffsortimente sind die Carta-Farbstoffe, die eine Auswahl direktziehender, substantiver Produkte darstellen; dann die Cartacid-Farbstoffe, die aus der Reihe der Säurefarbstoffe stammen; schließlich die Cartaren-Farbstoffe, bei denen es sich um feinstdisperse organische und anorganische Pigmente handelt.

Auch diese Gammen sind in Eigenschaften und Echtheiten eingehend behandelt. In Vervollständigung des Sortiments werden die ®Leukophor-Marken, optische Aufheller für die Papierindustrie, sowie die verschiedensten Chemikalien erwähnt und illustriert.

Die neue Musterkarte 1482/69 wird in den Händen des Papiermachers ein wertvolles Arbeitsinstrument darstellen und über Einsatz und Eigenschaften der SANDOZ-Produkte für die Papierindustrie erschöpfend Auskunft geben.

* In zahlreichen Industrieländern für die Verwendung als Papierfarbstoff patentrechtlich geschützt.

®Uvitex PNU konz. flüssig ist ein hochkonzentrierter optischer Aufheller für die Papierindustrie in flüssiger Form. Das Produkt ist universell einsetzbar und erzielt Spitzeneffekte in stark geleimten Papierqualitäten sowie in der Oberflächenleimung. Bei allen Papiersorten werden brillante Aufhelleffekte erzielt, die sich dank ihrem neutralen Ton vielseitig nuancieren lassen. Die flüssige Handelsform zeichnet sich trotz hoher Konzentration durch eine niedrige Viskosität aus und ermöglicht eine einfache Handhabung und Lagerhaltung. Wäßrige Lösungen sind stabil und neigen nicht zu Schaumbildung (Zirkular 2303).

® = Registrierte Marke.

Hochschulausbildung in Verfahrenstechnik

Von P. GRASSMANN

Institut für Kalorische Apparate, Kälte- und Verfahrenstechnik der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

1. Was ist Verfahrenstechnik?

Durch die Wissenschaft sucht der Mensch die Umwelt gedanklich zu erfassen und logisch zu ordnen, durch die Technik, sie seinem Willen gemäß zu gestalten und zu wandeln. Diesem Gestaltungs- und Wandlungswillen unterworfen wird die Energie, die Materie und die Information (Tabelle 1).

Tabelle 1

Masse	Energie	Information
Änderung der geometrischen Form	Änderung der Struktur	Umwandlung der Energieformen
Fertigungstechnik	Verfahrenstechnik	Aufnahme Übermittlung Speicherung Verwertung
		Kybernetik

Die Energietechnik erstrebt, die von der Natur gegebenen Primärenergien (Kernenergie, Brennstoffe, Wasserkraft usw.) in die für uns geeignetsten Energieformen zu wandeln.

Um die Materie für unsere Zwecke nutzbar zu machen, muß meist sowohl ihre innere Struktur wie auch ihre äußere Form geändert werden. Die erste Aufgabe führt zur Verfahrenstechnik, im weitesten Sinne verstanden; die zweite zu jenem großen Gebiet des Maschinenbaues, das sich mit den technischen Methoden befaßt, einem Werkstück die gewünschte Form aufzuzwingen.

Endlich wird in Informationstheorie und Nachrichtentechnik die Aufnahme, Speicherung, Übermittlung und Nutzbarmachung von Nachrichten aller Art untersucht.

Fast jedes dieser Gebiete greift über die an Hochschulen bisher üblichen Fakultäts- bzw. Abteilungsgrenzen hinaus. Die Energietechnik beispielsweise gehört mit rund gleichen Anteilen zum Maschinenbau (Verbrennungsmotoren, Turbinen) wie zur Elektrotechnik (Generatoren, Energieübertragung). Die Informationstechnik reicht von der Mathematik über Elektrotechnik bis in die Sprachwissenschaften hinüber.

Ziel der Verfahrenstechnik ist es also, die innere Struktur der Stoffe zu ändern. Deshalb hätte man ihr vielleicht treffender den Namen «Stoffwandlungstechnik» zugelegt. Da sich aber das Wort «Verfahrenstechnik» im deutschen Sprachgebrauch eingebürgert hat, sei es bei-

behalten. Die Fachgruppe Verfahrenstechnik des VDI definiert seinen Begriffsinhalt wie folgt:

«Verfahrenstechnik ist die ingenieurwissenschaftliche Disziplin, die sich mit der technisch-wirtschaftlichen Durchführung aller Prozesse befaßt, in denen Stoffe nach Art, Eigenschaften oder Zusammensetzung verändert werden.»

Diese Veränderungen können verschiedener Art sein:

1. Weitgehend mechanischer Art (z.B. Zerkleinerung und Agglomerieren, sowie die mechanischen Trennprozesse: Sieben und Sichten, Filtrieren, Sedimentieren usw.). Dabei sind die zu trennenden oder zu verbindenden Partikeln groß gegenüber einzelnen Molekülen.
2. Weitgehend thermodynamischer Art (Phasenumwandlungen als Selbstzweck und als Mittel zur Zerlegung molekularer Mischungen). Die zu trennenden oder zu vereinigenden Teilchen haben die Größe von Molekülen.
3. Weitgehend chemischer Art (Durchführung chemischer Reaktionen im technischen Maßstab, meist zum Zwecke der Synthese, z.B. von Kunstdünger, Farbstoffen, Pharmazeutika usw.). Hierbei werden also Molekülbestandteile getrennt oder vereinigt.
4. Gelegentlich werden als «Kernverfahrenstechnik» noch die technischen Prozesse der Kernwandlung mit einbezogen. Hierbei werden also Kernbausteine getrennt oder vereinigt.

Um diesen weitgespannten Rahmen mit Inhalt zu füllen, sind im mittleren Teil von Tabelle 2 einige Anwendungsgebiete angegeben. Um die sehr enge Verwachsung mit den beiden wichtigsten Nachbargebieten, dem Maschinenbau und der technischen Chemie, zu zeigen, ist oben eine Reihe von Gebieten angegeben, die wohl am besten vom Maschineningenieur, unten solche, die vom technischen Chemiker zu bearbeiten sind. Gezeigt werden soll durch diese Darstellung vor allem, daß es eine praktisch lückenlose Reihe von Problemen gibt, bei denen sich das Gewicht mehr und mehr vom Maschinenbau zur technischen Chemie verlagert.

Um die Angaben auch nach einem zweiten Gesichtspunkt zu ordnen, sind die einzelnen Anwendungsbereiche um so weiter rechts eingetragen, je mehr Thermodynamik für ihre Bearbeitung erforderlich ist. Damit

gelangt man vom eindimensionalen Spektrum, in dem die Teilmengen nur nach einem Gesichtspunkt – beim optischen Spektrum nach der Wellenlänge – geordnet sind, zu einer zweidimensionalen Anordnung, die etwa einem zweidimensionalen Chromatogramm zu vergleichen sind.

Natürlich ist diese Einordnung, wie besonders auch die Kennzeichnung der sich auf jeden Fall weitgehend überlappenden Gebiete «Verfahrenstechnik» und «Chemie-Ingenieur-Technik», bis zu einem gewissen Grad eine Ermessensfrage. Wie man aber auch bei der Bezeichnung des optischen Spektrums mit den Farben Rot, Gelb, Grün, Blau und Violett zur Vermeidung von Mißverständnissen sich an den allgemeinen Sprachgebrauch halten muß, so sollte man auch hier bestrebt sein, der eingebürgerten Nomenklatur zu folgen. Hierauf ist besonders bei der Bezeichnung von Ausbildungsrichtungen und Studiengängen zu achten, da sonst einerseits der Studienanfänger eine falsche Richtung ergreifen könnte, andererseits bei Stellenangeboten nicht klar ersichtlich wäre, welche Fähigkeiten der betreffende Anwärter besitzen sollte.

2. Unterteilung in Wissensgebiete

Natürlich wäre der Industrie mit dem Universalgenie, das sowohl schwierige mathematische Methoden zu handhaben weiß wie auch gediegene Kenntnisse in der organischen, möglichst auch noch in der Biochemie, besitzt, am besten gedient. Interesse und Begabung auf zwei ihrem Wesen nach so verschiedenen Gebieten treffen aber kaum je in einer Person zusammen. Zwar gibt es natürlich Forscher, die chemische Probleme mit schwierigen mathematischen Methoden behandeln, z. B. ausgehend von den gegebenen Differentialgleichungen der Kinetik schwierige Reaktionsabläufe berechnen, aber ihre Arbeitsweise entspricht dann weitgehend der des Mathematikers und nicht der des Chemikers. Auf der anderen Seite gibt es nur wenige eigentliche Chemiker, die die Methodik der Mathematik virtuos beherrschen. Dies ist ein typischer Unterschied zum Ingenieur und Physiker. Alle ihre Gedankenmodelle, durch die sie die Umwelt zu erfassen trachten, sind der mathematischen Beschreibung zugänglich. Betrachtet man hier sowohl die Forscherpersönlichkeiten wie die Literatur, so gewinnt man den Eindruck einer lückenlosen «Mischkristallreihe», auf deren einer Seite der «reine» Ingenieur oder Physiker – beide unterscheiden sich heute hauptsächlich hinsichtlich der Zielsetzung ihrer Arbeit, aber oft kaum noch hinsichtlich ihrer Arbeitsmethode –, auf deren anderer der reine Mathematiker steht. Im Mischungsdreieck mit den drei Ecken Mathematik, Physik und Chemie besteht also sowohl zwischen Mathematik und Physik wie zwischen Physik und Chemie vollkommene Mischbarkeit, offenbar aber nicht zwischen Mathematik und Chemie. Ein solches Dreieck mag sehr hübsch und symmetrisch aussehen, aber hüten wir uns

davor, dieser Symmetrie zu vertrauen, ehe wir sie kritisch geprüft haben!

Wenn auch im modernen Unterricht das weite Gebiet der Verfahrenstechnik nicht mehr als ein Sammelsurium von Grundoperationen (= *unit operations*) dargestellt, sondern logisch auf seinen Grundlagen¹ aufgebaut wird, so können doch innerhalb der gegebenen Studienzeit nicht einmal die Grundlagen für die Bearbeitung aller Gebiete übermittelt werden, die in Tabelle 2 aufgeführt sind. Auch darf sich der Unterricht nicht auf eine Vermittlung der Grundlagen beschränken, es muß zumindest an einigen ausgewählten Beispielen ihre Anwendung auf praktische Probleme gezeigt werden. Man mußte sich also dazu entschließen, die Aufgaben zu teilen. Bekanntlich ist man dabei schon vor Jahrzehnten einerseits in den angelsächsischen Ländern, andererseits in Deutschland etwas verschiedene Wege gegangen. In Großbritannien und in den Vereinigten Staaten schuf man meist eigene Departments für «Chemical Engineering», in Deutschland gliederte man den Maschinenbauabteilungen Fachrichtungen für Verfahrenstechnik an, wobei oft auch der Name der Abteilung etwa in «Maschinenbau und Verfahrenstechnik» geändert wurde. Andererseits wurde an den Abteilungen für Chemie der technischen Chemie – oft auch unter anderen Namen – ein breiteres Feld eingeräumt.

Aus dem Für und Wider beider Lösungswege ist fast ein Glaubensstreit geworden. Ich glaube aber, es ist nutzlos, über die absolut beste Lösung zu diskutieren. Unsere Aufgabe muß vielmehr sein, die den jeweiligen zeitlichen und örtlichen Verhältnissen am besten angepaßte Lösung zu finden. Hochschulprofessoren sind keine Normteile, aus denen an einem beliebigen Ort ein funktionsfähiges Ganzes nach universellem Plan zusammengebaut werden kann. Die Vorbildung der Maturanden und besonders auch die Anforderungen, die an den von der Hochschule kommenden Ingenieur in der Industrie herantreten, sind von Land zu Land allzu verschieden. Pragmatismus dürfte also besser als Dogmatismus sein, eine sorgfältige Erforschung der derzeitigen örtlichen Bedürfnisse und Möglichkeiten besser als die Kopie eines Vorbildes oder Zusammenstellung eines idealen Studienplanes durch Mittelbildung der Studienpläne einiger führender Hochschulen. Die Qualität des Unterrichts ist meist wichtiger als der Streit um Stunden!

Durch die Neubesetzung von zwei Lehrstühlen an der Abteilung für Chemie und durch den Vorstoß einer von Herrn Direktor GMÜR präsierten Kommission beim Schweizerischen Schulrat ergab sich die Notwendigkeit, die bei uns laufend bearbeitete Frage der Ausbildung an der Eidgenössischen Technischen Hochschule (ETH) neu zu überdenken. Vor allem mußte dem berechtigten Wunsche der Industrie entsprochen werden, Chemie und

¹ P. GRASSMANN, *Physikalische Grundlagen der Chemie-Ingenieur-Technik*, 1. Auflage (vergriffen), Sauerländer, Aarau 1961; 2. Auflage, englische und spanische Ausgabe zur Zeit im Druck.

Tabelle 2. Verfahrenstechnik und Nachbargebiete

Wachsender Anteil der Chemie		Wachsender Anteil der Thermodynamik	
VERFAHRENSTECHNIK	Maschinenbau	Mechanisch	Thermisch
	Apparatebau	Verpackungsmaschinen Pumpen K * Zerkleinerungsmaschinen Filter K, Zentrifugen K Tablettierung, Brikettierung Kneter und Mischer K	Kompressoren Kaldampfmaschinen
	Chemie-Ingenieur-Wesen	Vakuumtechnik Trockentechnik Klimatechnik Wärmeaustauscher Verdampfer Kondensatoren	Absorptionskältemaschinen Tieftemperaturtechnik Gasverflüssigung und Zerlegung
	Technische Chemie	Luftreinigung: Zyklon, Filter, Elektrofilter Pneumatisches und hydraulisches Fördern Hochdrucktechnik K Pumpen A * Kompressoren A	Thermische Trennverfahren: Rektifikation, Extraktion, Ad- und Absorption, Kristallisation, Zonenschmelzen, Chromatographie, Elektrophorese, Meerwasserentsalzung
		Flotation Abwasserreinigung Lebensmittel- und Futtermitteltechnologie	Reaktoren K Biomedical Engineering
		Kneter und Mischer A Filter A	Technische Reaktionsführung Desodorisierung Reaktoren A
		Wasserenthärtung Systems Engineering	
		Aufbau chemischer Produktionsanlagen aus genormten Elementen	

* K = Konstruktion; A = Anwendung.

physikalische Chemie im Unterricht für Verfahrenstechnik wesentlich stärker zu berücksichtigen.

Zunächst wurde versucht, der englischen Unterrichtsmethode folgend, eine eigene Abteilung für Chemie-Ingenieur-Wesen oder Verfahrenstechnik zu schaffen. Nach vielen Verhandlungen mit Vertretern der Abteilung Chemie gelangte der Verfasser jedoch zur Überzeugung, daß ein solcher Zusammenschluß unter den an der ETH gegebenen Verhältnissen zu einer fast vollständigen Elimination der Ingenieurfächer in den ersten vier Semestern geführt hätte. Im Hinblick auf eine gediegene ingenieurmäßige Ausbildung konnte der Unterzeichnete einem solchen Studienplan, der einen vollständigen Bruch der Tradition seines Instituts bedeutet hätte, nicht zustimmen.

Es wurde deshalb beschlossen, einerseits an der Abteilung für Maschineningenieurwesen eine Fachrichtung «Verfahrenstechnik», andererseits an der Abteilung für Chemie eine Richtung Chemie-Ingenieur-Wesen aufzubauen. Dadurch ist die Gewähr einer gediegenen Grund-

lage einerseits in den Ingenieurfächern (Mechanik, Strömungslehre, technische Thermodynamik, Maschinenelemente), andererseits in Chemie und physikalischer Chemie gegeben.

Meiner Meinung nach hat diese Regelung auch über die zeitbedingte Notwendigkeit hinaus ihre Berechtigung. Ich habe schon oben auf die Unterschiede zwischen der Chemie und den axiomatisch-mathematisch fundierten Ingenieurwissenschaften hingewiesen. Ist es zweckmäßig, zwei doch so verschiedene Gebiete in einem Ausbildungsgang zu vereinen? Finden sich genügend Studenten, die an dem einen wie an dem anderen Interesse finden, für beide begabt sind? Man kann auf die Erfolge der englischen und amerikanischen Ausbildungsmethode hinweisen, muß sich aber darüber im klaren sein, daß die Voraussetzungen dort schon hinsichtlich des der Hochschule vorangehenden Unterrichts wie auch hinsichtlich des Unterrichts in den ersten Hochschulse mestern sehr verschieden von denen in der Schweiz sind. Auch dort wird die Aufteilung des Unterrichts in einen ingenieur-

mäßig orientierten Zweig («Design Bias») und einen stark chemisch orientierten Zweig («Chemical Process Bias») vorgeschlagen und teilweise auch durchgeführt², die sich sehr stark voneinander unterscheiden.

Jede Verschmelzung zweier verschiedenartiger Gebiete ist reizvoll und kann zu einem einheitlichen Ganzen führen. Ein leuchtendes Beispiel ist hier die physikalische Chemie. Auch sie konnte aber nur diejenigen Teile der Chemie in ihr Lehrgebiet einschmelzen, die, wie die Lehre vom Gleichgewicht, die Kinetik, die Elektrochemie usw. einer mathematisch-physikalischen Behandlung zugänglich sind. Es ist möglich, daß auch die «Verfahrenstechnik» oder «Chemie-Ingenieur-Technik» – hoffentlich ist bis dahin auch ein neuer, treffenderer Name gefunden – sich in zehn oder zwanzig Jahren zu einem solchen einheitlichen Gebiet entwickelt hat. Dazu bedarf es aber weniger des Beschlusses von Kommissionen, sondern der Geistesarbeit führender Forscher. Vor allem wäre hierzu eine viel stärkere mathematische Durchdringung, geradezu ein axiomatischer Aufbau eines großen Teiles der Chemie erforderlich. Heute sind wir noch weit von diesem Ziel entfernt. So haftet jedem Versuch, einen gemeinsamen Lehrplan zu schaffen, der halb auf Chemie, halb auf den mathematisch exakten und axiomatisch aufgebauten Grundlagenfächern des Maschinenbaues sich erhebt, der Verdacht des Zusammenfügens zweier Halbheiten, die sich nicht zum Ganzen vereinigen, an.

So dürfte es sinnvoll sein, das große und sich stetig weitende Gebiet der Verfahrenstechnik-Chemie-Ingenieurwesen aufzuteilen, um nicht Zwitter auszubilden, die weder in Chemie und physikalischer Chemie noch in den Ingenieurwissenschaften eine feste Grundlagen haben. In den Vereinigten Staaten ist eine gewisse Aufteilung bereits durch die verschiedene Gewichtsverteilung an den einzelnen Hochschulen gegeben. So kann sich jede Firma einen Ingenieur des ihr zusagenden Typs auswählen. In der Schweiz mußte aber von bisher nur einer Hochschule aus das gesamte breite Spektrum des Bedarfs gedeckt werden. Dies spricht gegen die Festlegung auf einen einzigen Studienplan. Ohnehin muß zur intensiven Betreuung der Studenten die Unterrichtsverpflichtung auf mehrere Dozenten verteilt werden. Es ist dann besser, nicht – wie an manchen Hochschulen in den Vereinigten Staaten – Parallelvorlesungen zu veranstalten, sondern den individuellen Bedürfnissen der Studenten durch verschiedene Vorlesungen zu entsprechen.

So ergänzen sich beide Fachrichtungen gegenseitig; die eine wäre ohne die andere nur eine Teillösung.

3. Was soll in «Verfahrenstechnik» gelehrt werden?

Damit stellt sich für die für den Studienplan an der Abteilung für Maschineningenieurwesen Verantwortli-

chen die Aufgabe, die Bedürfnisse an Wissensstoff und Kenntnissen sehr sorgfältig abzuklären und mit den derzeitigen und noch zu schaffenden Möglichkeiten der Hochschule in Übereinstimmung zu bringen. Wenn auch die entsprechenden Fachprofessoren – wie übrigens fast alle Fachprofessoren der Abteilung für Maschineningenieurwesen der ETH – eine langjährige Industrietätigkeit, das ist: Verhandlung mit dem Kunden, Forschungs- und Entwicklungsarbeit, Planung und Berechnung, Konstruktion, Montage und Übergabeversuche, in ihrer vollen Breite erleben konnten, so kann dies allein noch nicht genügen, einen dem Schwerpunkt der Wünsche entsprechenden Studienplan aufzustellen. Besprechungen mit führenden Fachleuten der Industrie sind wertvoll, jedoch besteht die Gefahr, dabei diejenigen auszuwählen, die eine Meinung vertreten, welche der eigenen nahe kommt. So wurde auch auf andere Art versucht, sich ein möglichst objektives Bild der Bedürfnisse zu verschaffen. Es wurden deshalb an 64, größtenteils in der Industrie tätige Herren Fragebogen versandt, in denen sie aufgefordert wurden, zu konkreten Fragen Stellung zu nehmen. Ausgewählt wurden hiezu meist Herren, die nach Abschluß ihrer Hochschullaufbahn – meist als Doktor der technischen Wissenschaften – schon fünf bis fünfzehn Jahre Berufstätigkeit hinter sich haben. Sie wissen nämlich einerseits, was die Berufsarbeit an Kenntnissen und Fähigkeiten erfordert, andererseits sind ihnen die derzeitigen Verhältnisse an der Hochschule noch vertraut. Auch ist es eine der wichtigsten Aufgaben der Hochschule, diejenigen Kenntnisse zu vermitteln, die man in den ersten zehn Jahren der Berufstätigkeit – die meist entscheidend für den späteren Aufstieg sind – benötigt. Für den strebsamen Ingenieur stehen dann später noch genügend Möglichkeiten offen, sich noch all das anzueignen, was er über das Hochschulwissen hinausgehend für die Erfüllung leitender Aufgaben benötigt. Übrigens hat diese Umfrage auch das Interesse von Soziologen im Ausland gefunden, die sich mit ähnlichen Problemen befassen.

Wichtigste Ergebnisse waren:

1. Die «Mechanik» soll im vollen Umfang, die «Maschinenelemente» nahezu im vollen Umfang beibehalten werden.
2. Der «Chemie» und der «physikalischen Chemie» sollen zusätzlich zu den 6 Stunden Vorlesung im 1. und 2. Semester noch je etwa 4 Stunden Vorlesung im 5. bis 8. Semester, nebst den entsprechenden Übungen und Praktika, eingeräumt werden.
3. 2 Stunden Vorlesung in «Reaktionstechnik» wird von 30% der Befragten als zu wenig angesehen.
4. Von ganz verschwindenden Ausnahmen abgesehen, wird allgemein die Aufteilung des Unterrichts in einen stark ingenieurmäßig orientierten Zweig «Verfahrenstechnik» an der Abteilung für Maschineningenieurwesen und einen stark chemisch orientierten Zweig an der Abteilung für Chemie für zweckmäßig gehalten.

² The Institution of Chemical Engineers, *Scheme for a Degree Course in Chemical Engineering*, London 1965.

4. Die Vielfalt der Aufgaben

Tabelle 2 zeigt die Vielfalt der Aufgaben, die an einen Verfahrensingenieur herantreten. Er wird sie nur lösen können, wenn er in der «Mechanik» gelernt hat, komplizierte Vorgänge auf einfache Modelle zurückzuführen, und diese dann mathematisch streng zu bearbeiten, wenn er in den «Maschinenelementen» seinen Sinn für die «starken Konstruktionen» entwickeln konnte, weniger, um später selbst am Reißbrett zu stehen, sondern um die Zuverlässigkeit von Konstruktionen beurteilen und die ihm zugeteilten Ingenieure sicher führen und anregen zu können. Er wird nur Erfolg haben, wenn er nicht nur eine allgemeine Physikvorlesung gehört, sondern die für ihn besonders wichtigen Gebiete, wie Strömungslehre und technische Thermodynamik, erfaßt und anzuwenden gelernt hat. Natürlich könnte man in einem Studienplanentwurf die Behandlung dieser großen und anspruchsvollen Gebiete in eine kurze Vorlesung zusammenfassen. Es darf dann aber nicht mehr erwartet werden, daß der Student die dargelegten Methoden und Denkmodelle selbständig anwendet und sie sich seinen eigenen Gedanken organisch eingegliedert haben. Hier ist die Aufgabe des Hochschullehrers der des Gärtners zu vergleichen, der zwar die günstigsten Bedingungen für das Wachstum schaffen kann, das Wachstum selbst aber erwarten muß.

Vom Verfahrensingenieur werden schon heute gediegene Kenntnisse auf vielen Gebieten der Mathematik verlangt (gewöhnliche und einige typische partielle Differentialgleichungen, Vektor- und Tensoranalysis, Programmieren usw.). Die große Bedeutung von Wahrscheinlichkeitsrechnung und Statistik für die Verfahrenstechnik ist seit Jahrzehnten allgemein anerkannt. Im Zuge der steigenden Durchdringung von Wissenschaft und Technik durch mathematische Methoden werden diese Anforderungen eher noch steigen. Beispielsweise erfordert die Lösung vieler Aufgaben der automatischen Regelung und auch die eingehendere Theorie der Verweilzeitspektren, die Beherrschung der Laplace-Transformationen und der Faltungsintegrale. Hier sind wir schon an der Grenze der Aufnahmefähigkeit vieler Maschineningenieure angekommen. Wollen wir uns die ohnehin schon fast unlösbaren Aufgaben des Unterrichts noch dadurch erschweren, daß wir vom gleichen Mann noch verlangen, daß er auch noch ein halber Chemiker sein sollte?

Ein zweiter Weg, sich Unterlagen für einen berufsge rechten Studienplan zu verschaffen, ist die Analyse einiger typischer Probleme der Verfahrenstechnik und die Aufzählung desjenigen Grundlagenwissens, das zu ihrer Lösung erforderlich ist.

Mit Recht weist BOURNE³ auf die Komplexität der im Tieftemperaturgebiet durchgeführten Trennprozesse, z. B. bei der Zerlegung von Kohlenwasserstoffen, hin. Hier läßt sich eine wirtschaftliche Anlage nur durch eine

sorgfältige Abstimmung von Kälte- und Zerlegungsprozessen erzielen. Der planende Ingenieur muß also einerseits wissen, wo er eine Kaldampfmaschine, wo er eine Entspannungsmaschine und wo er eine Entspannungsturbine einsetzen kann, und unter welchen Temperatur- und Druckbedingungen solche Maschinen wirtschaftlich, betriebssicher und mit vertretbarem Wirkungsgrad arbeiten. Durch Aufstellung von Exergieflußbildern (erstmalig in⁴) muß er die thermodynamischen Verlustquellen aufdecken^{5,6} und versuchen, sie durch zweckmäßigere Anordnungen zu verkleinern. Er muß andererseits wissen, daß die Amortisationskosten zu einem wesentlichen Teil durch die Kosten der Kompressoren und Wärmeaustauscher gegeben sind und daß auch die Betriebskosten wesentlich von den Druckabfällen in den Austauschern abhängen. Hier kommt es also darauf an, betriebssichere, billige und zweckmäßige Konstruktionen zu finden. Die Berechnung der theoretischen Trennstufenzahl oder der Abscheidung in den Austauschern⁷ ist, soweit es sich um gesättigte Kohlenwasserstoffe handelt, vergleichsweise einfach, da diese untereinander ideale Lösungen bilden. Die Auslegung der Austauschböden erfordert gediegene Kenntnisse der Strömungslehre und konstruktives Können. Dies alles sind Kenntnisse, die schon seit neunzehn Jahren den Maschineningenieuren im Rahmen der Vertiefungsrichtung Verfahrenstechnik und Kältetechnik übermittelt werden.

In diesem Fall wäre also ein Ausbau in Richtung Chemie und physikalischer Chemie gar nicht erforderlich. Aber leider liegen die Verhältnisse oft wesentlich komplizierter. Sobald in den Mischungen auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe auftreten, ergeben sich Abweichungen vom idealen Verhalten, die sich nur noch mit Hilfe der Begriffe Fugazität bzw. Aktivität und Aktivitätskoeffizient berechnen lassen. Auch erfordert beispielsweise die Ausarbeitung und Anwendung entsprechender Analysenmethoden Kenntnisse in Chemie. Um hier nicht dauernd der Hilfe des Chemikers zu bedürfen, erscheint es zweckmäßig, auch dem Verfahrensingenieur noch gewisse Kenntnisse in Chemie und physikalischer Chemie zu übermitteln.

Da die thermischen Trennprozesse schon seit über einem Vierteljahrhundert an der Abteilung für Maschineningenieurwesen gepflegt werden und gleichzeitig eines der Forschungsgebiete des Verfassers darstellen⁸, sei ein zweites Beispiel diesem Bereich entnommen. Bei flüchtiger Betrachtung könnte man der Meinung sein, für die Berechnung von Rektifizierapparaten wären die in der physikalischen Chemie übermittelten Grundlagen ausreichend. Es sind nämlich die Gleichgewichtskurven durch Gesetze der physikalischen Chemie weitgehend festgelegt, und auch die Berechnung der Diffusionskon-

⁴ P. GRASSMANN, *Chemie-Ingenieur-Technik* 22 (1950) 77.

⁵ S. ERGENC und J. HÄNNY, *Techn. Rdsch. Sulzer* 1963, 4, 197.

⁶ CH. TREPP, *Kältetechnik - Klimatisierung* 19 (1967) 286.

⁷ P. GRASSMANN, *Z. VDI, Beihefte Verfahrenstechnik* 1944, 3, 75.

⁸ P. GRASSMANN und Mitarbeiter, *Einführung in die thermische Verfahrenstechnik*, Verlag de Gruyter, Berlin 1967.

³ J. R. BOURNE, *Chimia* 23 (1969) 4, 125.

stante, die zusammen mit einer Reihe anderer Größen die Geschwindigkeit der Annäherung an das Gleichgewicht bestimmt, läßt sich nach den Methoden der physikalischen Chemie berechnen. Eine objektive Würdigung der Tatsachen liefert aber ein geändertes Bild: von den 55 Vorträgen anlässlich des «Internationalen Symposiums Destillation» in Brighton im Herbst dieses Jahres behandeln:

- 16 Vorträge Strömungsprobleme
- 5 „ Vorgänge des Stoffaustausches
- 14 „ Berechnung von Gleichgewichtskurven
- 6 „ Probleme der Berechnung mit Computern
- 5 „ konstruktive Fragen
- 8 „ Probleme der Regelung
- 1 Vortrag ein weitgehend chemisches Problem

Bei etwas mehr als der Hälfte der angeschnittenen Fragen dürfte also der Verfahreningenieur auf Grund seiner gediegeneren Ausbildung in Strömungslehre und Regelungstechnik über die günstigeren Voraussetzungen für die Lösung verfügen. Den Rest wird er besser dem Chemie-Ingenieur mit seinen besseren Kenntnissen in physikalischer Chemie überlassen.

Dieser Bedarf an Kenntnissen in Chemie und physikalischer Chemie wächst, je weiter wir in Tabelle 2 nach unten gehen. Über ein breites Zwischengebiet, in dem wir unter den derzeitigen Verhältnissen wohl immer auf die Zusammenarbeit des Verfahreningenieurs und des technischen Chemikers (vgl. letzten Abschnitt) angewiesen sind, folgen schließlich Aufgaben, die weitgehend vom Chemie-Ingenieur oder sogar vom Chemiker in Zusammenarbeit mit dem gerade in der Schweiz hervorragend ausgebildeten Technikumsingenieur zu meistern sind. Hier kann es sich z.B. um die Zusammenstellung der für eine bestimmte Synthese geeigneten Apparatur handeln, soweit es sich um übliche Anlagenteile, wie Rührkessel, Rektifizier- oder Extraktionskolonnen, Filter, Kühler usw., handelt. Hier liegt das Schwergewicht der Probleme nicht mehr beim Apparat selbst, sondern bei den in seinem Innern vor sich gehenden Reaktionen.

5. Der Studienplan

Von diesen Überlegungen ausgehend, schien es das Gegebene zu sein, bei der Ausbildung des Verfahreningenieurs auf die Grundlagen des Maschineningenieurwesens aufzubauen. Unbestritten benötigt er eine gründliche Ausbildung vor allem in Mathematik, aber auch in Mechanik und Maschinenelementen⁹. Gleichfalls ist eine gediegene Ausbildung in Strömungslehre (6 Std. Vorlesung + 7 Std. Übungen und Praktika) und Ther-

modynamik (7 Std. Vorlesung + 6 Std. Übungen und Praktika) dringend erforderlich. Die Thermodynamik bringt dabei die technisch wichtigen Kreisprozesse (Wärmekraftmaschine, Kältemaschine) und den Wärmeaustausch und eventuell noch etwas Stoffaustausch, überschneidet sich also nicht mit der physikalischen Chemie. Eine Abtrennung nach dem 2. Semester hätte nur in wenigen Fächern eine bessere Anpassung an die speziellen Wünsche des Verfahreningenieurs bringen können, hätte aber den Studenten vor die Wahl zwischen verschiedenen Fachrichtungen gestellt, bevor er sich über den Schwerpunkt seiner Begabung und über die Anforderungen der verschiedenen Fachrichtungen recht im klaren gewesen wäre. Deshalb wird er erst nach Besuch der Grundzügevorlesung «Verfahrenstechnik» im 4. Semester vor diese Entscheidung gestellt.

Mit Beginn des 5. Semesters ist eine Gabelung des Unterrichts in drei Fachrichtungen vorgesehen:

Maschineningenieurwesen
Betriebswissenschaften
Verfahrenstechnik

Diese verschiedenen Fachrichtungen sollen auch durch entsprechende Diplome gekennzeichnet werden, also im Falle der Verfahrenstechnik durch «Dipl. Verfahreningenieur ETH-Z».

Neben einer Ausbildung in mechanischer und thermischer Verfahrenstechnik wird in der Fachausbildung Verfahrenstechnik auch Chemie und physikalische Chemie entsprechend berücksichtigt (vorgesehen sind 4 Stunden organische Chemie, aufbauend auf die Vorlesungen im 1. und 2. Semester, 4 Stunden physikalische Chemie und 2 Stunden Reaktionstechnik jeweils mit einigen Übungen und Praktika).

Neben dieser Fachrichtung bleibt die Möglichkeit einer Ausbildung in den bisherigen Ingenieurhauptgebieten «Apparatebau und Verfahrenstechnik» und «kalorische Apparate und Kältetechnik» allerdings nun unter den Namen «Apparatebau» und «Kältetechnik» bestehen. Es schien nämlich nicht vertretbar, den Apparatekonstrukteur und den an dem Gebiet «Klimatechnik – Kältetechnik – Tieftemperaturtechnik» interessierten Ingenieur mit anspruchsvollen Vorlesungen in Chemie und physikalischer Chemie zu belasten. Auch wenn ein Student diese beiden Ingenieurhauptgebiete besucht, erhält er nicht das Diplom eines Verfahreningenieurs, sondern das eines Maschineningenieurs.

Für Dozenten, die lange Jahre Industriepraxis hinter sich haben, ist der Einbau von Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen (vgl. z. B.¹, S. 142, 153, 165, 517, 847) in die Vorlesung eine Selbstverständlichkeit. Auch in den Semesterarbeiten, die von Oberassistenten mit mehrjähriger Industrieerfahrung betreut werden, wird der Nachweis der Wirtschaftlichkeit der geplanten Anlage verlangt. Dieser Einbau in den normalen Unterricht erscheint sinnvoller als eine gesonderte, nur diesen Fragen gewidmete Vorlesung.

⁹ Da die Zahl der Vorlesungen und vor allem der Übungen schon bei der letzten Studienplanreform vor zwei Jahren stark gekürzt, der gesamte Unterricht vollständig modernisiert und den Bedürfnissen des Verfahreningenieurs angepaßt wurde, erübrigte sich die Einführung einer Spezialvorlesung.

In einer ersten Semesterarbeit im 7. Semester wird meist Berechnung und Konstruktion eines einzelnen Apparates oder kleinerer Anlagen verlangt. Die zweite Arbeit, im 8. Semester, erfordert die Berechnung und wirtschaftlichste Auslegung einer ganzen Anlage oder eines Fabrikationsbetriebes. Es wurde und wird hier das verlangt, was man jetzt häufig als «*systems engineering*» bezeichnet. Meist werden Themen gestellt, die in der Vorlesung nicht unmittelbar behandelt wurden. Muß doch der Verfahreningenieur – erzwungen durch die Vielfalt der Probleme, die seiner warten – frühzeitig lernen, an Hand der Literatur sich selbständig in ein zunächst fremdes Gebiet einzuarbeiten und zu einer optimalen Lösung vorzudringen. Hier erlebt er den Reiz der Ingenieur Tätigkeit, wie immer wieder, oft aus zunächst ausweglos erscheinenden Situationen sich doch ein Lösungsweg ergibt und wie schließlich sich alles zu einem einigermaßen ausgewogenen Ganzen fügt. Dies erfordert die stetige Betreuung durch erfahrene Oberassistenten, die nicht nur ihr Wissen, sondern auch ihre Begeisterung für das technische Problem auf den Studenten übertragen. Interesse zu erwecken, ist nämlich oft wichtiger als Wissen zu vermitteln, denn Wissen ist statisch, während Interesse uns dazu antreibt, alles immer wieder zu überdenken, und damit als dynamische Kraft in uns weiterwirkt.

Durch die Semesterarbeiten macht sich der Student auch mit der Abfassung wissenschaftlich-technischer Berichte vertraut.

6. Zusammenarbeit zwischen Ingenieur und Chemiker

Alle großen technischen Aufgaben erfordern die Zusammenarbeit von Menschen mit verschiedenen Kenntnissen und Fähigkeiten. Sie verläuft dann am fruchtbarsten, wenn jeder das von ihm vertretene Fach von Grund

auf beherrscht, jedoch auch über gewisse Kenntnisse vom Fach des Gesprächspartners verfügt. Es ist eine Übertreibung, hier von «Halbwissen» zu sprechen, denn tatsächlich müssen wir meist froh sein, auch nur einen Viertel des Wissens des Experten zu besitzen. Dieser kleine Bruchteil ist für ein produktives Gespräch und vor allem für die gegenseitige Achtung unerlässlich. Das Gespräch wird um so fruchtbarer sein, je mehr jeder vom anderen weiß. Es wäre deshalb kurzzeitig, aus der Angst heraus, «der andre könnte einem zu nahe kommen», dem Gesprächspartner nicht soviel vom eigenen Gebiet mitzuteilen, als dieser wünscht. Diese Zusammenarbeit muß schon an der Hochschule gepflegt werden. Sie kann nur in Gang kommen, wenn auch der Verfahreningenieur über Grundlagen in Chemie und physikalischer Chemie verfügt.

Die spätere Zusammenarbeit im Beruf ist der jeweiligen Aufgabe anzupassen. Beispielsweise kann beim Entwurf einer Verpackungsmaschine das unmittelbare Gespräch zwischen Chemiker und Maschineningenieur das Gegebene sein, in andern Fällen mag die Kombination Chemiker-Chemie-Ingenieur oder Chemiker-Verfahreningenieur zweckmäßiger sein.

Keine fruchtbare Zusammenarbeit ist jedoch möglich, wenn der Verfahreningenieur erst *nach* Festlegung aller wesentlichen Eigenheiten der geplanten Anlagen beigezogen wird, um nur noch nach Anweisung des Chemikers dafür zu sorgen, daß noch alle technischen Probleme, wie Dichtheit von Durchführung beweglicher Wellen, Werkstofffragen, Energieverbrauch usw., in Ordnung kommen. Es ist verständlich, daß dem reinen Forschungschemiker diese Fragen nebensächlich erscheinen. Sie sind aber oft entscheidend für die wirtschaftliche Bewährung eines Verfahrens. Der Verfahreningenieur ist also von allem Anfang an bei der Gestaltung des geplanten Prozesses als gleichberechtigter Gesprächspartner beizuziehen.

Höhere Koordinationen von Hauptgruppenelementen*

Von JÜRGE HELLER

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

Summary

Electron rich compounds (e.g. xenonfluorides and phosphoranes), as well as electron deficient compounds (e.g. boranes and some organometallic compounds), both bearing atoms with unusually high coordination numbers, seem to violate the octet rule. Their unexpected stability however, can be explained with a simple molecular orbital treatment. After a short recapitulative look at the procedure of the MO method, illustrated by H_2 and BeH_2 , an MO approach to xenondifluoride is discussed and the results are compared with the physical properties of XeF_2 . A special feature of some electron rich compounds with

the structure of a trigonal bipyramide is their ability of ligand reorganisation (pseudorotation). Experimental data supporting pseudorotation in some fluorophosphoranes are reviewed. Graphs are mentioned as a useful tool in analysing a sequence of pseudorotations. Ligand reorganisation is dealt with in terms of two different models. Finally some comments on electron deficient compounds are given.

Einleitung

Es sind heute viele stabile Verbindungen bekannt, bei denen die Oktettregel formal verletzt ist; einerseits die sogenannten Elektronenüberschuß-Verbindungen, zu

* Leicht erweiterte Fassung eines Seminarvortrages am Organisch-Chemischen Institut der Universität Zürich, Februar 1968.

denen die Edelgasverbindungen¹⁻⁴, die Polyhalogenide⁵ und Verbindungen mit quinquiliganter* Phosphor⁷ zählen; andererseits Elektronenmangel-Verbindungen, wie Diboran, dimeres Trimethylaluminium und andere metallorganische Verbindungen^{8,9}. In beiden Verbindungstypen besitzen Hauptgruppenelemente ungewöhnlich hohe Koordinationszahlen.

Der folgende Artikel befaßt sich mit zwei Aspekten dieser Verbindungen: einmal mit der Frage, wie sich ihre unerwartete Stabilität erklären läßt, ferner mit dem Phänomen der Ligand-Reorganisation bei gewissen Phosphorverbindungen.

Stabilität von Elektronenüberschuß-Verbindungen

Es wurde verschiedentlich eine Beteiligung der *d*-Orbitale bei den Bindungen in diesen elektronenreichen Molekülen postuliert¹⁰⁻¹². Diese Annahme wird aber von anderen Autoren stark angezweifelt, vor allem wegen der hohen Energie dieser Orbitale^{9,13-15}.

Eine Möglichkeit, die ungewöhnten Bindungsverhältnisse in Elektronenüberschuß- (wie auch in Elektronenmangel-) Verbindungen ohne die Einbeziehung von *d*-Orbitalen zu interpretieren, wird durch die Molekülorbitaltheorie gegeben. Die MO-Theorie, und zwar in Form einer einfachen Linearkombination von Atomorbitalen (LCAO-MO), ist Inhalt der nächsten Betrachtung**. Dabei sollen hier keine ausführlichen quantenmechanischen Berechnungen für diese Verbindungen wiedergegeben, sondern vielmehr einige Ergebnisse von solchen Berechnungen in qualitativer Weise gedeutet werden. Am Beispiel von Wasserstoff und Beryllium wird das Prinzip der MO-Methode kurz erläutert¹⁶, und

* Mit dem Ausdruck «ligant»⁶ soll klargestellt werden, daß nur über die topologische Beziehung, das Verknüpfungsschema der Atome etwas ausgesagt werden soll und vorerst noch nichts über die Natur der «Bindungen». In dimerem Trimethylaluminium z.B. kann man also ohne weiteres von quinquiliganter Kohlenstoff sprechen.

** Ich danke Herrn Professor G. WAGNIÈRE für die Durchsicht des physikalisch-chemischen Teils dieser Arbeit.

¹ N. BARTLETT, *Proc. Chem. Soc.* 1962, 218.

² H. H. CLAASSEN, H. SELIG und J. G. MALM, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 3593.

³ C. L. CHERNIK *et al.*, *Science* 138 (1962) 136.

⁴ J. G. MALM, H. SELIG, J. JORTNER und S. A. RICE, *Chem. Rev.* 65 (1965) 199.

⁵ E. E. HAVINGA und E. H. WIEBENGA, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 78 (1959) 724.

⁶ R. S. CAHN, C. INGOLD und V. PRELOG, *Angew. Chem.* 78 (1966) 413.

⁷ R. SCHMUTZLER, in *Halogen Chemistry* (Ed. V. GUTMANN), Vol. 2, S. 31, Academic Press, London/New York 1967.

⁸ R. E. RUNDLE, *J. Physic. Chem.* 61 (1957) 45.

⁹ R. E. RUNDLE, in *Survey of Progress in Chemistry* (Ed. A. F. SCOTT), Vol. 1, S. 81, Academic Press, New York/London 1963.

¹⁰ L. C. ALLEN und W. DEW. HORROCKS jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 4344.

¹¹ Y. J. ISRAËLI, *Bull. Soc. Chim. France* 1963, 1336.

¹² R. BERSOHN, *J. Chem. Physics* 38 (1963) 2913.

¹³ R. E. RUNDLE, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 112.

¹⁴ J. JORTNER, E. G. WILSON und S. A. RICE, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 815.

¹⁵ C. A. COULSON, *J. Chem. Soc.* 1964, 1442.

¹⁶ Vgl. H. B. GRAY, *Electrons and Chemical Bonding*, Benjamin, New York 1965.

anschließend wird eine Berechnung für Xenondifluorid diskutiert¹³⁻¹⁵.

MO-Modell für H₂

Die 1s-Valenzorbitale der beiden Wasserstoffatome überlappen zwischen den Kernen. Durch lineare Kombination (Addition oder Subtraktion) der beiden Atomorbitale können neue, beide Atome umfassende Molekülorbitale formuliert werden. Durch Normierungsfaktoren (c_1 und c_2) wird erreicht, daß die Wahrscheinlichkeit, im gesamten Raum ein Elektron zu finden, gleich 1 ist.

Bei gleichen Vorzeichen der AO's (positive Überlappung) entsteht ein bindendes Orbital mit größter Elektronendichte zwischen den Kernen (Abb. 1a). Subtraktion (negative Überlappung) ergibt ein antibindendes Orbital mit einer Knotenebene zwischen den Kernen; Elektronen in diesem Orbital halten sich bevorzugt bei den Kernen auf (Abb. 1b). Beide MO's sind rotationsymmetrisch bezüglich der Bindungsachse und werden als σ -Bindungen bezeichnet.

$$a) (\psi^b) = c_1(1s_a + 1s_b)$$



$$b) (\psi^a) = c_2(1s_a - 1s_b)$$



Abb. 1. Bildung eines bindenden (a) und eines antibindenden (b) Molekülorbitals aus den Atomorbitalen von Wasserstoff

Die Energien der Orbitale werden bezogen auf die Energie eines Elektrons in unendlicher Entfernung von den Kernen und können in einem Energieniveauschema eingezeichnet werden (Abb. 1c).

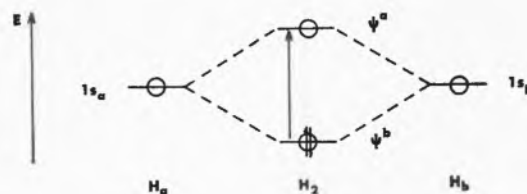


Abb. 1c. Energieniveauschema für das H₂-Molekül

Die Energie der Wasserstoff-Atomorbitale kann aus den Naturkonstanten (*ab initio*) berechnet werden. Bei komplizierteren Atomen, bei denen die Schrödingergleichung nicht mehr exakt gelöst werden kann, werden

die Energien der AO's experimentell bestimmt. Die Energie des höchsten besetzten Valenzorbitals entspricht ungefähr dem ersten Ionisationspotential des Atoms, die Energien anderer AO's können aus dem Studium der Elektronenspektren ermittelt werden.

Analog entsprechen näherungsweise die Energie des höchsten besetzten MO's dem ersten Ionisationspotential des Moleküls, die Energiedifferenzen zwischen besetzten und unbesetzten MO's den Energien der Elektronenübergänge und die Energie, die durch das Versetzen der Elektronen aus den Atomorbitalen in Molekülorbitale gewonnen wird, der Bindungsenergie des Moleküls. So können also aus dem berechneten Energieniveauschema die zu erwartenden UV-Absorptionen, das Ionisationspotential sowie die Stabilität der Verbindung abgelesen werden.

MO-Modell für BeH_2

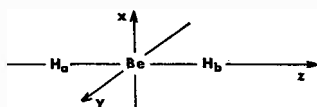


Abb. 2a. Koordinatensystem für Berylliumhydrid

Bei mehratomigen Molekülen wird analog vorgegangen wie bei zweiatomigen. Das lineare Berylliumhydrid-Molekül liege auf der z-Achse eines Koordinatensystems (Abb. 2a). Die p_x - und p_y -Orbitale des Berylliums besitzen gleichviel positive wie negative Überlappung mit den Orbitalen der Wasserstoffatome. Aus den übrigen, an den Bindungen aktiv beteiligten Atomorbitalen können, ähnlich wie bei H_2 , Linearkombinationen gebildet werden (Abb. 2b).

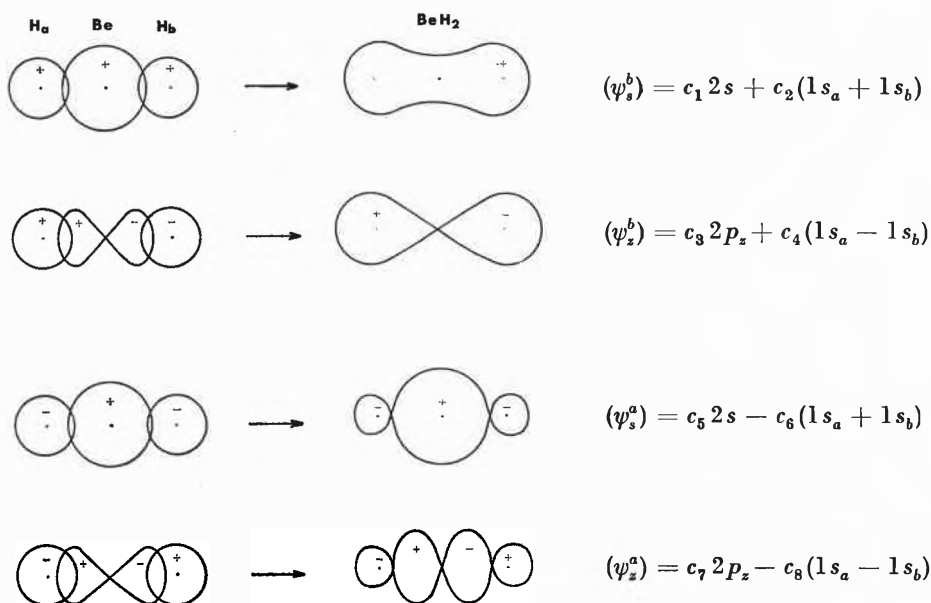


Abb. 2b. Bildung von Molekülorbitalen für Berylliumhydrid

Um die MO's detaillierter zu beschreiben, sind gute numerische Werte für die Koeffizienten, mit denen sich die Valenzorbitale der Atome an den MO's beteiligen, notwendig. Da die Orbitale von Beryllium bedeutend weniger stabil sind als das Wasserstoff-Orbital, kann angenommen werden, daß sich die Elektronen in den bindenden Orbitalen häufiger in der Nähe der Wasserstoffkerne aufhalten, d.h. $c_2 > c_1$, und $c_4 > c_3$. Umgekehrt werden in den antibindenden Orbitalen die Elektronen gezwungen, sich größtenteils beim Beryllium aufzuhalten, d.h. $c_5 > c_6$, und $c_7 > c_8$.

Im Energieniveauschema (Abb. 2c) gehen das $2p_x$ - und das $2p_y$ -Orbital des Berylliums unverändert als «nichtbindende Orbitale» ins MO-Termschema ein.

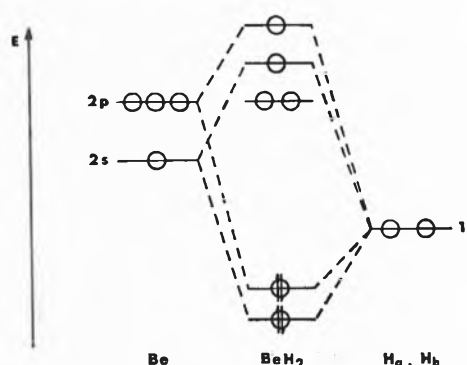


Abb. 2c. Energieniveauschema für Berylliumhydrid

Im Grundzustand von Berylliumhydrid besetzen die vier zur Verfügung stehenden Valenzelektronen die stabilsten Molekülorbitale. Der Grundzustand von BeH_2 ergibt sich damit als $(\psi_s^b)^2 (\psi_x^b)^2$.

MO-Modell von XeF₂

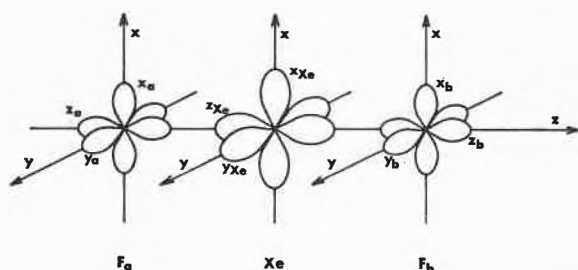
Am Beispiel des linearen Xenondifluorids sollen qualitativ die Ergebnisse der MO-Berechnungen für eine Elektronenüberschuß-Verbindung gezeigt werden¹³⁻¹⁵.

Für die Bildung von Molekülorbitalen kommen folgende Valenzorbitale in Frage:

von den beiden Fluoratomen: $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$

von Xenon: $5s, 5p_x, 5p_y, 5p_z$

Für die Linearkombination werden der Einfachheit halber nur die p -Orbitale berücksichtigt. Es sollen die p_z -Orbitale in der Molekülachse liegen, z. B. wie folgt:



Dann können folgende Kombinationen gebildet werden:

$$\sigma_z^b = c_1 z_{Xe} + c_2 (z_a - z_b)$$

$$\sigma_z^n = c_3 (z_a + z_b)$$

$$\sigma_z^a = c_4 z_{Xe} - c_5 (z_a - z_b)$$

Wegen der relativen Stabilität der beteiligten Valenzorbitale ist zu erwarten, daß

$$c_2 > c_1 \text{ und } c_4 > c_5.$$

Für die Bildung der π -Molekülorbitale wird gleich vorgegangen.

$$\pi_x^b = c_6 x_{Xe} + c_7 (x_a - x_b)$$

$$\pi_x^n = c_8 (x_a + x_b)$$

$$\pi_x^a = c_9 x_{Xe} - c_{10} (x_a - x_b)$$

Mit den p_y -Orbitalen ergeben sich analoge Orbitale, die gleiche Energien haben wie die entsprechenden π_x -Orbitale. Die Symbole z, x, y stehen als Abkürzungen für die Wellenfunktionen der p_z, p_x bzw. p_y -Atomorbitale; die Indices x_e, a, b geben an, daß die betreffenden Orbitale vom Xenon bzw. vom Fluoratom a oder b stammen.

Es ist zu erwarten, daß σ^n und π^n ähnliche Energien haben wie die $2p$ -Orbitale der Fluoratome, da die Überlappung zwischen den AO's der beiden Fluor nicht groß ist.

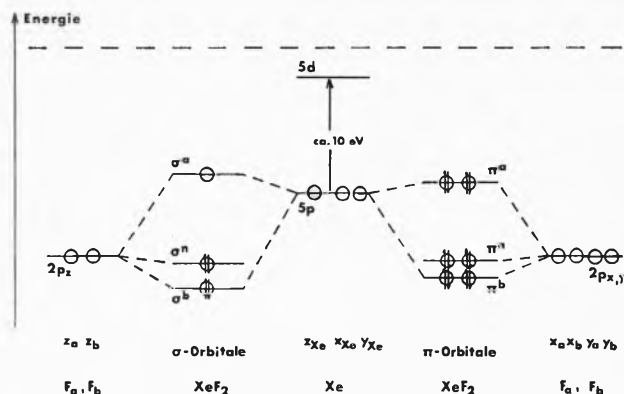
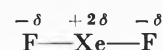


Abb. 3. Energieniveauschema von Xenondifluorid¹⁵

Es wurden im ganzen 9 Molekülorbitale gebildet (Abb. 3), von denen die 8 energieärmsten von den zur Verfügung stehenden 16 Valenzelektronen der verwendeten p -Atomorbitale besetzt werden. Die π -Orbitale sind dadurch vollständig gefüllt. Die Stabilisierung durch die Elektronen in den bindenden Orbitalen wird kompensiert von der Destabilisierung durch die Elektronen in den antibindenden Orbitalen, wodurch die π -Orbitale keinen Beitrag zur Bindung geben. Die Bindungen in Xenondifluorid scheinen also σ -Charakter zu haben und weitgehend auf der stabilisierenden Wirkung der Elektronen im bindenden σ -Orbital zu beruhen, da die Elektronendichte in σ_z^n um die beiden Fluoratome am größten ist und dieses MO praktisch nicht bindet.

Aus den Werten für c_1 und c_2 lassen sich die Partialladungen der Atome bestimmen (man kann annehmen, daß die Elektronendichteverteilung in den π -Orbitalen gleich ist, wie wenn sich die Elektronen noch in den Atomorbitalen, aus denen die MO's gebildet wurden, befinden würden, ferner, daß die Elektronen im nichtbindenden σ -Orbital gleichmäßig auf die beiden Fluoratome verteilt sind):



Man erhält, daß δ zwischen $\frac{1}{2}$ und $\frac{2}{3}$ liegt.

Die Größenordnung der Ladungsverteilung kann experimentell mit NMR geprüft werden. Je kleiner die Elektronendichte um einen Atomkern ist, desto weniger wird er abgeschirmt, d.h. bei desto tieferem Feld erscheint das Signal des Kerns. Die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Elektronendichte ist bei Fluorkernen allerdings viel weniger genau als bei Protonen. Vergleicht man z.B. die chemische Verschiebung von ^{19}F in XeF₂ mit derjenigen in der -CHF-Gruppe, bei der die Partialladung des Fluoratoms aus dem Dipolmoment zu $-0,2$ bestimmt wurde, so muß man in XeF₂ auf eine Partialladung von $0,75$ auf jedem Fluoratom schließen. Ein analoger Vergleich mit HF, dessen Dipolmoment einer Partialladung von $-0,39$ entspricht und das eine ähnliche Position des ^{19}F -Signals wie XeF₂

besitzt, führt zu einer Partialladung von nur etwa $-0,4$ Ladungseinheiten auf jedem Fluoratom in XeF_2 (vgl. Abb. 4)*.



Abb. 4. Vergleich der chemischen Verschiebungen von ^{19}F in verschiedenen Verbindungen

Beide aus diesen Abschätzungen erhaltenen Werte stützen jedoch die Aussage der MO-Theorie, daß die Bindungen in XeF_2 zum Teil ionischen Charakter besitzen. Zudem sieht man, daß die Ladung auf den Fluoratomen in der Reihe Difluorid > Tetrafluorid > Hexafluorid > Octafluorid abnimmt, was mit der qualitativen Überlegung übereinstimmt, daß das zentrale Xenonatom beim Einfügen weiterer Fluoratome nicht beliebig Elektronen abgibt, sondern mit steigender positiver Ladung in zunehmendem Maße elektrophil wird, so daß die Partialladung auf dem Xenonatom in den höheren Fluoriden zwar größer sein wird als in XeF_2 , die Ladung auf jedem Fluoratom dagegen kleiner.

Ein weiterer Erfolg der MO-Theorie ist die Interpretation des Elektronenspektrums von XeF_2 ^{15,17}. So kann eine starke Absorptionsbande bei $1580 \text{ \AA}$ dem $\sigma^n - \sigma^a$ -Übergang zugeordnet werden. Da σ^n fast ausschließlich aus den $2p_z$ -AO's der Fluoratome besteht, σ^a jedoch einen großen Anteil des $5p_z$ -Orbitals des Xenons enthält, entspricht dieser Übergang einer Elektronenverschiebung von den Fluoratomen auf das Xenon.

Eine schwache Absorptionsbande bei $2300 \text{ \AA}$ wird von COULSON¹⁵ dem $\pi^n - \sigma^a$ -Übergang, von WILSON *et al.*¹⁷ aber dem Symmetrie-verbotenen $\pi^a - \sigma^a$ -Übergang zugeordnet. WILSON und Mitarbeiter begründen ihre Interpretation damit, daß der $\pi^a - \sigma^a$ -Übergang durch Vibration aus der Achse erlaubt wird und als schwache Absorption beobachtet werden kann, während der energiereichere, Symmetrie-erlaubte $\pi^n - \sigma^a$ -Übergang von der starken *charge-transfer*-Bande bei $1580 \text{ \AA}$ verdeckt wird.

* Diese Ableitung wurde unkritisch von COULSON¹⁵ übernommen. Vgl. auch J. C. HINDMANN und A. SVIRNICKAS in *Noble-Gas Compounds* (Ed. H. H. HYMAN), S. 251, The University of Chicago Press, Chicago/London 1963.

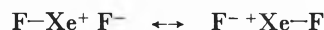
Es ist oft schwierig, die chemische Verschiebung von Kernen aufgrund theoretischer Argumente abzuleiten, da die Stärke des magnetischen Feldes am Ort der beobachteten Kerne von verschiedenen Faktoren abhängt. Neben der Größe der Elektronendichte ist die Art der Elektronendichteverteilung von ausschlaggebender Bedeutung (vgl. J. W. EMSLEY, J. FEENEY und L. H. SUTCLIFFE, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Vol. 1, Kap. 3; Vol. 2, Kap. 11, Pergamon Press, Oxford 1965/66). Damit ist die Beziehung zwischen der Partialladung einzelner Atome und ihrer chemischen Verschiebung nur von beschränkter Zuverlässigkeit, was in der großen Unsicherheit bei den oben angeführten Werten zum Ausdruck kommt.

¹⁷ E. G. WILSON, J. JORTNER und S. A. RICE, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 813. Vgl. auch E. S. PYSH, J. JORTNER und S. A. RICE, *J. Chem. Physics* 40 (1964) 2018.

Das Ionisationspotential entspricht der Energie, die zum Entfernen eines Elektrons aus dem höchsten besetzten Molekülorbital, also einem der π^a -Orbitale, benötigt wird. Da diese Orbitale etwa 1 eV über den $5p$ -Orbitalen des Xenons liegen, ist ein Ionisationspotential zu erwarten, das etwa 1 eV kleiner ist als dasjenige von Xenon, also etwa 11 eV . Der experimentelle Wert ist $(11,5 \pm 0,2) \text{ eV}$ ¹⁷.

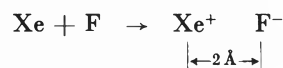
VB-Modell von XeF_2

Die Existenz von Xenondifluorid kann auch mit einem VB-Modell erklärt werden^{15,18}. Das Modell kann so interpretiert werden, daß zwei Grenzstrukturen miteinander in Resonanz stehen:



In beiden Grenzstrukturen wird die Oktettregel nicht verletzt. Die Stabilität der Verbindung läßt sich folgendermaßen abschätzen:

Als erstes wird dem Xenon ein Elektron weggenommen. Die Energie dafür entspricht dem Ionisationspotential von $12,1 \text{ eV}$. Dann wird das Elektron auf ein Fluoratom übertragen, wobei eine – der Elektronenaffinität von Fluor entsprechende – Energie von $3,6 \text{ eV}$ frei wird. Die elektrostatische Energie der beiden Ionen im Abstand $2 \text{ \AA}$ kann bestimmt werden aus e^2/R zu $6,8 \text{ eV}$. Der Übergang



entspricht also $(12,1 - 3,6 - 6,8 = 1,7) \text{ eV}$.

Diese Energie kann durch die Bindung dieses Ionenpaares mit dem zweiten Fluoratom kompensiert werden, so daß jede der beiden Grenzstrukturen auch als individuelle Partikel stabil sein sollte. Zudem trägt die Resonanz der beiden Grenzstrukturen zur Stabilisierung der Verbindung bei.

Das Modell kann durch Berücksichtigung weiterer Grenzstrukturen wie



noch verfeinert werden. – Es ist leicht einzusehen, wie wichtig die Größe des Ionisationspotentials des Zentralatoms und der Elektronenaffinität der Liganden für die Existenzfähigkeit dieses Verbindungstyps ist, daß also bevorzugt von den höchsten Edelgasen mit den elektronegativsten Halogenen Verbindungen zu erwarten sind.

Die Schwäche der VB-Theorie ist, daß weder Elektronenspektren noch Ionisationspotential leicht erklärt

¹⁸ D. F. SMITH, *J. Chem. Physics* 38 (1963) 270.

werden können. Sie gibt aber ein Bild für die Elektronenverteilung in Xenondifluorid, das mit demjenigen der MO-Theorie weitgehend identisch ist.

Verbindungen mit quinquiligantem Phosphor als Zentralatom

Im Zusammenhang mit der Struktur von Methan oder Tetrachlorkohlenstoff ist dem Chemiker das Bild eines regulären Tetraeders geläufig, mit dem Kohlenstoffatom im Zentrum und den Liganden an den Ecken des Tetraeders. Diese können auch als Punkte aufgefaßt werden, die auf der Oberfläche einer Kugel mit dem Radius des C-H- bzw. C-Cl-Abstandes um das Zentralatom gleichmäßig verteilt sind.

Da es nicht möglich ist, fünf Punkte auf einer Kugeloberfläche gleichmäßig zu verteilen, können die Liganden in Verbindungen mit quinquiligantem Phosphor nicht gleichmäßig um das Zentralatom angeordnet sein, und es wird damit Liganden geben müssen, die sich durch ihre besondere Lage von anderen Liganden unterscheiden.

Wenn man annimmt, daß die Liganden bzw. die Elektronenbindungen vom Zentralatom mit den Liganden sich gegenseitig abstoßen, dann wird eine Struktur zu erwarten sein, bei der die Liganden möglichst weit voneinander entfernt sind. Minimiert man die Summe aller Abstoßungsenergien, so zeichnen sich zwei Strukturen als besonders günstig aus: eine tetragonale Pyramide, in der sich der Ligand an der Pyramidenspitze von den vier Liganden der Grundfläche unterscheidet, sowie eine trigonale Bipyramide, bei der die beiden apikalen Liganden an den Spitzen eine andere Umgebung haben als die drei äquatorialen Liganden, welche die Grundfläche der Bipyramide aufspannen¹⁹. Obschon aufgrund solcher theoretischer Überlegungen gefunden wurde, daß für die tetragonale Pyramide eine geringfügig höhere Energie zu erwarten ist, können daraus keine eindeutigen Schlußfolgerungen für die Struktur dieser Verbindungen gezogen werden^{19, 20}.

Aus experimentellen Untersuchungen ging jedoch hervor, daß Verbindungen mit quinquiligantem Phosphor als Zentralatom tatsächlich die Struktur einer trigonalen Bipyramide besitzen²¹⁻²³.

Die Bindungen in Phosphorpentafluorid (und anderen Phosphorverbindungen) können mit folgendem Modell beschrieben werden^{9, 24}:

1. Drei sp^2 -hybridisierte Phosphoratomorbitale bilden mit drei Liganden normale Elektronenpaarbindungen.
2. Das dritte p -Orbital kann mit je einem p -Orbital von zwei weiteren Fluoratomen zu drei MO's kombinieren,

welche alle drei Atome umfassen, ein bindendes, ein nichtbindendes und ein antibindendes Orbital. Die vier zur Verfügung stehenden Valenzelektronen besetzen die untersten beiden MO's (Abb. 5).

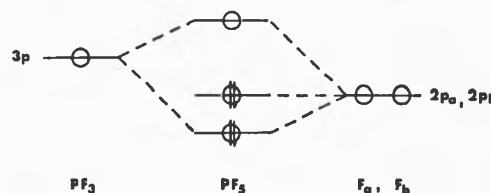


Abb. 5. MO-Termschema von Phosphorpentafluorid

Diese Phosphorverbindungen sind aber auch wegen ihrer Fähigkeit zur Ligandreorganisation interessant²³⁻²⁶. Da Liganden in apikalen bzw. äquatorialen Positionen verschiedene Umgebungen besitzen, absorbieren sie im NMR-Spektrum auch bei verschieden starkem Feld. Es ist daher zweckmäßig, die Ligandreorganisation in Fluorphosphoranen mit Hilfe der ^{19}F -Kernresonanzspektroskopie zu untersuchen^{7, 27-29}.

In Trimethyl-difluorphosphoran, $(\text{CH}_3)_3\text{PF}_2$, sind die beiden Fluoratome gleichwertig. Das Signal bei +4,8 ppm (relativ zu CFCl_3) ist durch eine große Phosphor-Fluor-Kopplung von 542 Hz in zwei Gruppen aufgespalten, welche ihrerseits durch die Kopplung mit den Protonen der Methylgruppen in Multiplette aufgespalten werden (Abb. 6a).

Das ^{19}F -NMR-Spektrum von Dimethyl-trifluorphosphoran, $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$, zeigt, daß zwei verschiedene Fluor-Umgebungen vorhanden sein müssen (Abb. 6b).

Diese Beobachtungen sind im Einklang mit der Annahme, daß beide Verbindungen die Struktur einer trigonalen Bipyramide besitzen, wobei die Methylgruppen die äquatorialen Positionen besetzen.

Äquatoriale Substituenten besitzen zwei Nachbarn im 90° -Winkel, apikale aber deren drei. Damit wäre *a priori* zu erwarten, daß die Methylgruppen die äquatorialen Positionen bevorzugen würden, um die Van-der-Waals-Abstoßungen möglichst klein zu halten (zwischen Substituenten im 120° -Winkel sind keine bedeutenden Wechselwirkungen zu erwarten). Die Tatsache, daß aber auch die Wasserstoffatome in HPF_4 und H_2PF_3 äquatoriale Positionen besetzen³⁷, weist darauf hin, daß die Lage der Liganden in einer trigonalen Bipyramide von anderen Faktoren als von ihrer Größe abhängt.

¹⁹ R. J. GILLESPIE, *Angew. Chem.* 79 (1967) 885.

²⁰ J. ZEMANN, *Z. anorg. allg. Chem.* 324 (1963) 241.

²¹ K. W. HANSEN und L. S. BARTELL, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 1775.

²² L. S. BARTELL und K. W. HANSEN, *ibid.* 4 (1965) 1777.

²³ D. HELLWINKEL, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 99 (1966) 3628, und dort zitierte Literatur.

²⁴ R. F. HUDSON, *Angew. Chem.* 79 (1967) 756.

²⁵ M. J. GALLAGHER und I. D. JENKINS, in *Topics in Stereochemistry* (Ed.: E. L. ELIEL und N. L. ALLINGER), Vol. 3, S. 1, Interscience Publishers (Wiley), New York 1968.

²⁶ F. H. WESTHEIMER, *Acc. Chem. Res.* 1 (1968) 70 und dort zitierte Literatur.

²⁷ E. L. MUETTERTIES, W. MAHLER und R. SCHMUTZLER, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 613.

²⁸ E. L. MUETTERTIES, W. MAHLER, K. J. PACKER und R. SCHMUTZLER *Inorg. Chem.* 3 (1964) 1298.

²⁹ R. SCHMUTZLER, *Angew. Chem.* 77 (1965) 530.

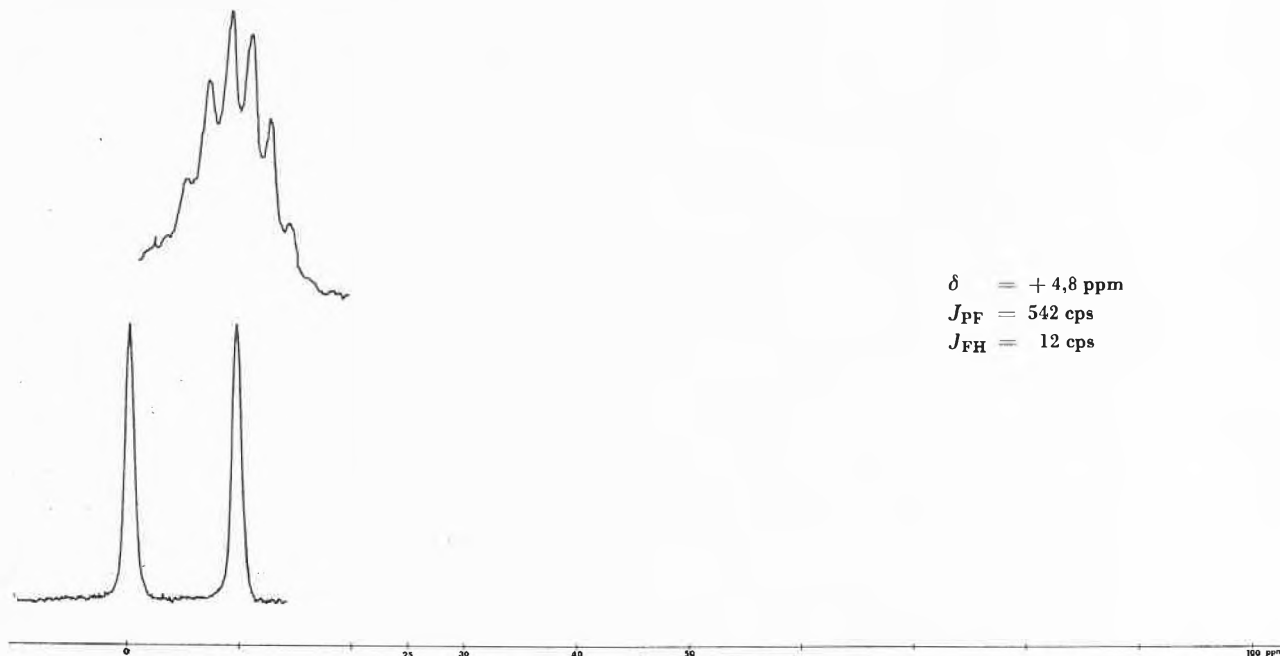
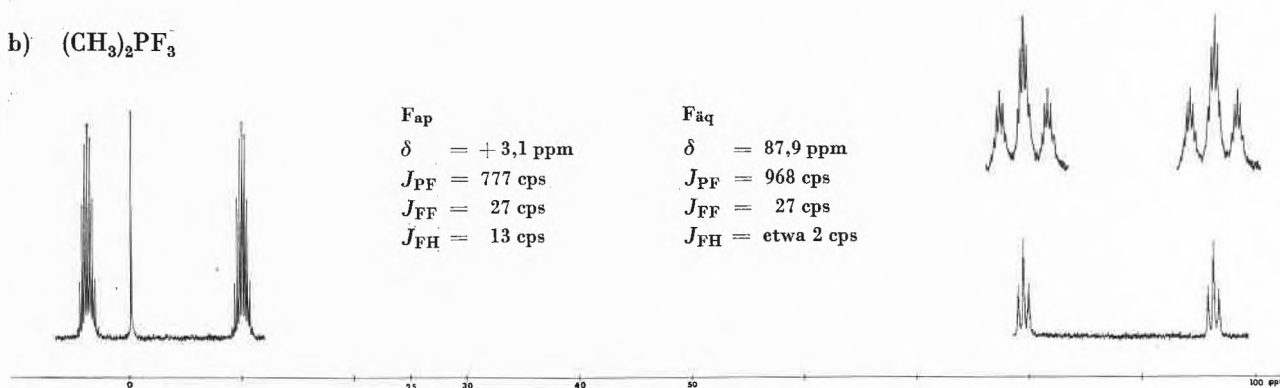
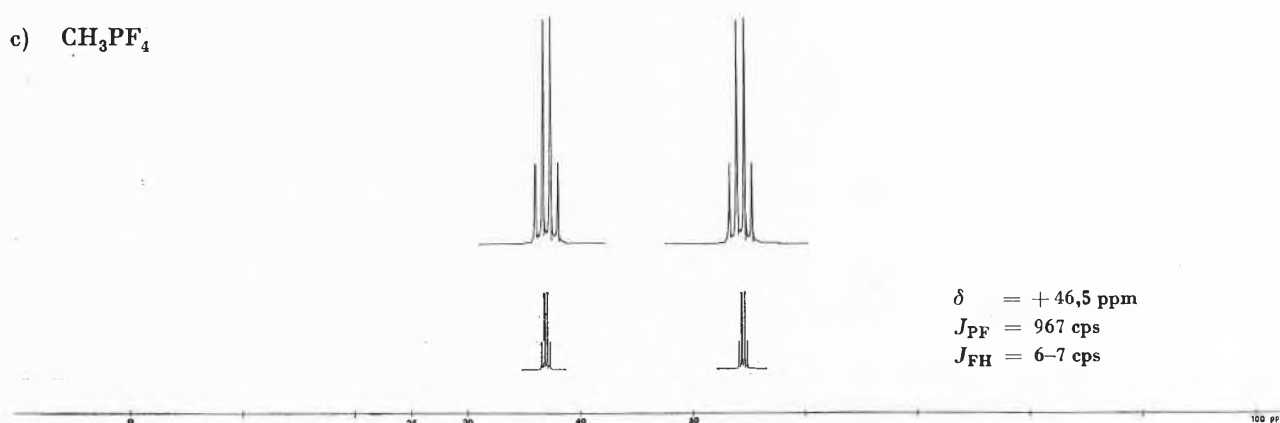
a) $(\text{CH}_3)_3\text{PF}_2$ b) $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$ c) CH_3PF_4 

Abb. 6. ^{19}F -NMR-Spektren von $(\text{CH}_3)_3\text{PF}_2$ (a), $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$ (b) und CH_3PF_4 (c)*. Über den maßstabgetreu dargestellten Spektren sind zum Teil die besser aufgelösten (a,b), bzw. vergrößerten (c) Signale wiedergegeben. ppm-Werte relativ zu CFCl_3

* Ich danke Herrn Professor Dr. R. SCHMUTZLER, daß er mir freundlicherweise die in Abb. 6 wiedergegebenen NMR-Spektren zur Verfügung gestellt hat. Vgl. auch R. SCHMUTZLER⁷.

BENT³⁰ formulierte als Regel, daß sich atomarer s-Charakter in Orbitalen konzentriert, welche gegen elektropositive Substituenten gerichtet sind, oder atomarer p-Charakter sich in Orbitalen konzentriert, welche gegen elektronegative Substituenten gerichtet sind.

Diese Regel, die allgemein bestätigt gefunden wurde, wird von GILLESPIE in anschaulicher Weise damit erklärt, daß die Molekülstruktur im allgemeinen nicht durch die Wechselwirkungen zwischen den Liganden, sondern durch die Wechselwirkungen zwischen den Elektronenpaaren der Valenzschale des Zentralatoms bestimmt wird. Daraus folgt unter anderem, daß die apikalen Liganden weiter vom Zentralatom entfernt sein müssen als die äquatorialen und daß von verschiedenartigen Liganden «die am wenigsten elektronegativen, d.h. die mit den größten bindenden Orbitalen, die äquatorialen Positionen besetzen» werden «und die am stärksten elektronegativen Liganden die axialen Positionen».³¹

Die Regel ist auch unmittelbar aus einem einfachen MO- (oder VB-) Modell verständlich, aus dem hervorgeht, daß die apikalen Substituenten negative Partialladungen tragen müssen*, wozu elektronegativer Atome besser befähigt sind. Aus dem Modell folgt auch, daß die axialen Vier-Elektronen-Drei-Zentren-Bindungen länger zu erwarten sind als die normalen äquatorialen Elektronenpaarbindungen²⁹, was auch gefunden wurde.

Im Spektrum von Dimethyl-trifluorphosphoran (Abb. 6b) werden beide Fluorsignale durch die Kopplung mit dem Phosphor in Dublette aufgespalten, welche durch Fluor-Fluor-Kopplungen weiter aufgespalten werden, diejenigen der beiden apikalen Fluor zu Dubletten, diejenigen des äquatorialen Fluors zu Tripletten. Die Kopplung der apikalen Fluoratome mit den sechs Protonen der beiden Methylgruppen gibt eine weitere Aufspaltung jeder Linie zu einem Septuplett; die Kopplung der Protonen mit dem äquatorialen Fluor ist sehr klein.

Obschon die axialen P-F-Bindungen mehr ionischen Charakter haben als die äquatorialen, absorbieren die apikalen Fluorkerne bei tieferem Feld, vermutlich im Zusammenhang damit, daß die axialen Bindungen länger und schwächer sind als die äquatorialen**.

Weitere Information erhält man aus einem Vergleich der Phosphor-Fluor-Kopplungen, bei den apikalen Fluor 777 Hz, beim äquatorialen 968 Hz. Dies zeigt an, daß die apikalen Fluoratome weiter vom Phosphor entfernt sind oder daß die axialen P-F-Bindungen weniger s-Charakter besitzen als die äquatorialen²⁷. Diese Aus-

sage wird bestätigt durch IR-Daten: in der Difluorverbindung wird eine Frequenz bei 620–640 cm⁻¹ der P-F-Streckschwingung zugeordnet. Bei der Trifluorverbindung erscheint neben einer Absorption bei 711–756 cm⁻¹ eine neue, energiereichere Absorption bei 900–944 cm⁻¹, die der kürzeren Bindung des Phosphors mit dem äquatorialen Fluor zugeordnet wird^{27, 32}.

Aus den bis jetzt abgeleiteten Befunden wäre zu erwarten, daß bei Methyl-tetrafluorphosphoran, CH₃PF₄, im ¹⁹F-NMR-Spektrum zwei Signalgruppen bei etwa +3 bzw. +88 ppm im Intensitätsverhältnis 1:1 auftreten würden. Das Spektrum (Abb. 6c) besteht aber nur aus einer Signalgruppe bei +46,5 ppm, mit einer P-F-Kopplung von 967 Hz und weiterer Aufspaltung der Linien durch Kopplung mit den drei Protonen der Methylgruppe²⁷. Dieses Ergebnis kann damit erklärt werden, daß die Fluoratome äquivalent werden infolge eines raschen internen Austausches. Da die Kopplungen mit dem Phosphor und mit den Protonen erhalten bleiben, wird angenommen, daß der Austausch intramolekular verläuft.

1960 wurde von BERRY³³ ein als Pseudorotation* bezeichnet Mechanismus für eine solche Ligandreorganisation bei Phosphorpentafluorid, bei dem die Fluoratome ebenfalls spektroskopisch äquivalent sind³⁴, postuliert (Abb. 7). Dabei behält einer der äquatorialen Liganden (1) seine Lage (Pivot). Die anderen beiden äquatorialen Liganden (2, 3) bewegen sich in der Ebene, welche die Grundfläche der Bipyramide enthält, auf diesen fixierten Liganden zu, während sich die beiden apikalen Liganden (4, 5) in einer Ebene senkrecht dazu von ihm wegbewegen. Die apikalen Positionen werden von zwei ehemals äquatorialen Liganden besetzt, während sich in zwei der äquatorialen Positionen die ehemals apikalen Liganden befinden.

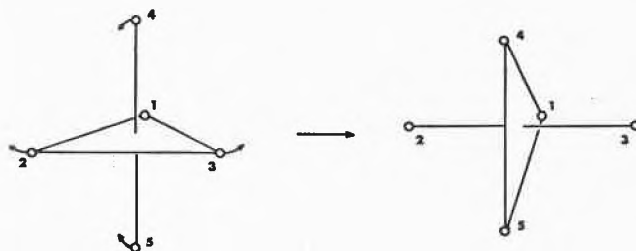


Abb. 7. Schematische Darstellung der Pseudorotation nach BERRY

Im Falle von Methyl-tetrafluorphosphoran würde die Methylgruppe die günstige äquatoriale Lage einnehmen, während je zwei Fluoratome abwechselnd in

* Die axialen Bindungen in Phosphoranen sind vergleichbar mit den σ -Bindungen von XeF₂.

** In anderem Zusammenhang wurde die Möglichkeit einer Beeinflussung der chemischen Verschiebung von Fluorkernen durch voluminöse Nachbargruppen in Betracht gezogen (vgl. J. W. EMSLEY, J. FEENEY und L. H. SUTCLIFFE, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Vol. 2, Kap. 11, Pergamon Press, Oxford 1966; D. F. EVANS, *J. Chem. Soc.* 1960, 877).

³⁰ H. A. BENT, *Chem. Rev.* 61 (1961) 275.

³¹ R. J. GILLESPIE, *J. Chem. Soc.* 1963, 4672; *Angew. Chem.* 79 (1967) 885.

* Dieser Ausdruck wurde bereits früher in einem anderen Zusammenhang verwendet. Vgl. J. E. KILPATRICK, K. S. PITZER und R. SPITZER, *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 2483.

³² Vgl. auch A. J. DOWNS und R. SCHMUTZLER, *Spectrochim. Acta* 21 (1965) 1927; *ibid.* 23 (1967) 681.

³³ R. S. BERRY, *J. Chem. Physics* 32 (1960) 933.

³⁴ H. S. GUTOWSKY, D. W. MCCALL und C. P. SLICHTER, *J. Chem. Physics* 21 (1953) 279.

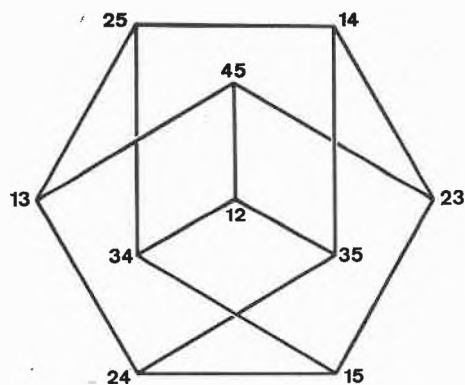


Abb. 8. Petersen-Graph

äquatorialer und apikaler Lage sein würden. Tatsächlich entspricht die chemische Verschiebung ziemlich genau dem Mittelwert von 3 und 88 ppm.

In Phosphorpentafluorid kann durch Wiederholung dieser Ligandreorganisation, wobei jedesmal ein anderer Ligand fixiert bleibt, die beobachtete spektroskopische Äquivalenz der Liganden erreicht werden.

Eine Folge von Ligandreorganisationen kann am einfachsten mit Hilfe eines Petersen-³⁵ oder eines Balaban-Graphen³⁶ analysiert werden. Im allgemeinsten Fall, in dem eine trigonale Bipyramide 5 verschiedene Liganden besitzt, ist jedes der zehn möglichen diastereomeren Enantiomerenpaare eindeutig definiert durch die beiden apikalen Liganden (es gibt zehn verschiedene Möglichkeiten, um von 5 Liganden je 2 herauszulesen). Diese 10 Kombinationen bilden die Knotenpunkte oder Ecken eines Petersen-Graphen (Abb.8). Die drei von jeder

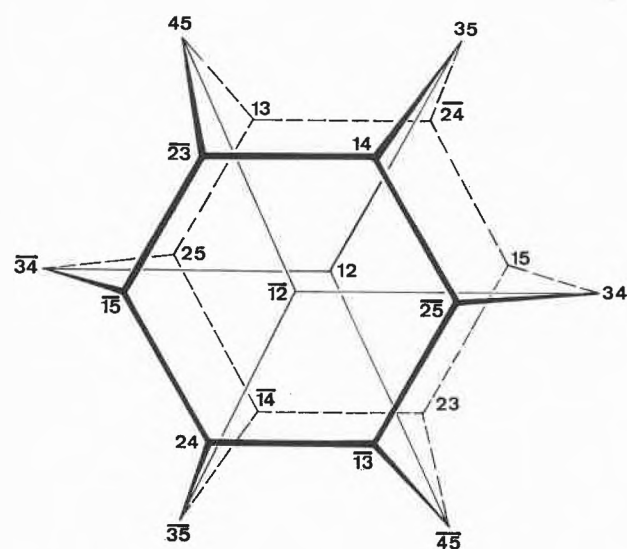


Abb. 9. Balaban-Graph

Ecke ausgehenden Kanten entsprechen den drei möglichen Pseudorotationen, wobei jedesmal ein anderer der drei äquatorialen Liganden als Pivot fixiert bleibt.

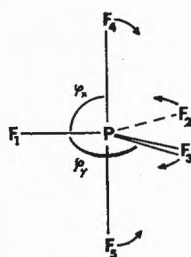
Im Balaban-Graphen mit 20 Ecken und 30 Kanten (Abb.9) kann außerdem noch die Chiralität berücksichtigt werden. Die Chiralität einer trigonalen Bipyramide mit fünf verschiedenen Ecken kann willkürlich nach folgendem Prinzip festgelegt werden³⁷: nimmt, vom apikalen Liganden mit kleinerer Ordnungszahl aus gesehen, die Ordnungszahl der äquatorialen Liganden im Uhrzeigersinn zu, so wird das Isomere nicht überstrichen (z. B. 12); im andern Fall wird es überstrichen (z. B. 12)*.

Es ist schwierig, dynamische Prozesse wie denjenigen der Pseudorotation in Termen der MO-Theorie zu behandeln. Qualitativ kann man argumentieren, daß die axialen Bindungen, die mit dem p_z -Orbital des Phosphors gebildet werden, in zunehmendem Maße mehr s - und p_y -Charakter annehmen, während den bewegten äquatorialen Bindungen gleichzeitig die Beteiligung der s - und p_y -Orbitale entzogen wird, bis sie in der axialen Endposition nur noch p_z -Charakter besitzen. Eine quantitative Behandlung dieser Vorgänge dürfte jedoch recht schwierig sein.

Das Problem läßt sich vereinfachen, wenn man das Modell von rein ionischen Bindungen annimmt. Es werden also nur die anziehenden Coulomb-Kräfte zwischen dem Zentralatom der Ladung $+5z$ und den fünf Liganden der Ladung $-z$ im Abstand d_{PF} sowie die abstoßenden Coulomb-Kräfte zwischen den Liganden berücksichtigt²⁰.

$$\varnothing = -5 \frac{(-z) 5z}{d_{PF}} - K \frac{z^2}{d_{PF}}.$$

Unter der Annahme, daß z und d_{PF} während der Ligandreorganisation konstant bleiben, verändert sich der erste Term im Verlauf der Bewegung nicht, während im zweiten Term der variable Faktor K durch die gegenseitige Lage der Liganden bestimmt wird. Es wurde untersucht, wie K sich verändert, wenn sich F_2 und F_4 , sowie F_3 und F_5 in senkrecht zueinander stehenden Ebenen bewegen. Je zwei Liganden ändern also ihre Lage syn-

Abb. 10. Synchrone Bewegung der Liganden F_2 und F_3 bzw. F_4 und F_5 in zwei senkrecht zueinander stehenden Ebenen

³⁵ J. D. DUNITZ und V. PRELOG, *Angew. Chem.* 80 (1968) 700.

³⁶ K. E. DEBRUIN, K. NAUMANN, G. ZON und K. MISLOW, *J. Amer. Chem. Soc.*, im Druck; ich danke Herrn Professor Dr. A. S. DREIDING, daß er mich auf diese Publikation aufmerksam gemacht hat.

* Vgl. die Beispiele in Abb. 13.

³⁷ P. M. TREICHEL, R. A. GOODRICH und S. B. PIERCE, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 2017.

chron, wie Spiegelbilder bezüglich der Ebene, welche die beiden andern Liganden mit dem Zentralatom aufspannen (Abb. 10). φ_x und φ_y , welche den Neigungswinkel der Bindungen des Phosphors mit den bewegten Fluoratomen zur Bindung mit dem Pivot F_1 bezeichnen, wurden als unabhängige Variable angenommen. Der mathematische Ausdruck für K wurde für einen Computer programmiert und unter Variation von φ_x und φ_y von 50 bis 130° in Intervallen von 2° berechnet (Abb. 11.)

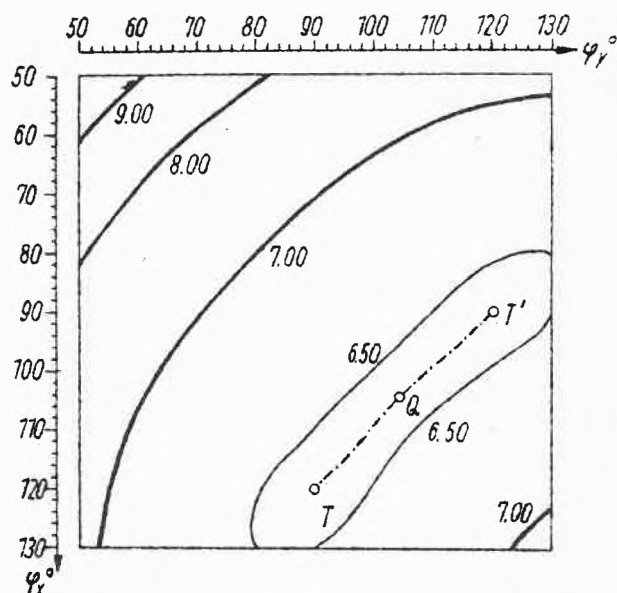


Abb. 11. Energiediagramm der in Abb. 10 beschriebenen Bewegungen (aus J. ZEMANN, *Z. anorg. allg. Chem.* 324 [1963] 241)

Als energetisch günstigste Anordnungen (kleinster K -Wert) erweisen sich die beiden kongruenten, symmetrisch liegenden trigonalen Bipyramiden mit $\varphi_x = 90^\circ$ und $\varphi_y = 120^\circ$ (T'), bzw. $\varphi_x = 120^\circ$ und $\varphi_y = 90^\circ$ (T). Die Punkte T und T' sind durch ein fast ebenes Tal miteinander verbunden, in dem als sehr flacher Sattelpunkt die tetragonale Pyramide Q liegt mit $\varphi_x = \varphi_y = 104^\circ$. Die Bewegung entlang der strichpunktiierten Linie entspricht damit der Pseudorotation und die Energiedifferenz zwischen T und Q ihrer Aktivierungsenergie. Die letztere läßt sich einfach abschätzen. Die Rechnungen ergaben $K_T - K_Q = 0,9 \cdot 10^{-2}$. Für $z = 1$ und $d_{PF} = 1 \text{ \AA}$ erhält man

$$\Delta E = 0,9 \cdot 10^{-2} \frac{1}{1} \cdot 332 = \text{etwa } 3 \text{ kcal/Mol,}$$

wobei 332 der Umrechnungsfaktor in kcal/Mol ist. Diese Abschätzung ist sicher zu hoch ausgefallen, da die Ladung auf den Fluoratomen kleiner als eine Elementarladung, der Abstand d_{PF} dagegen größer als $1 \text{ \AA}$ ist, so daß eine Aktivierungsenergie in der Größenordnung von 1 kcal/Mol zu erwarten ist, wodurch die Fluoratome spektroskopisch äquivalent sein müßten.

Es sei aber darauf hingewiesen, daß bei dieser Abschätzung ein rein elektrostatisches Modell auf ein Molekül angewendet wurde, dessen Bindungen sicherlich nicht rein ionisch sind. Zudem wurden z und d_{PF} in vereinfachender Weise als konstant angenommen. Eine schwerwiegende Komplikation tritt auf, wenn verschiedenartige Liganden vorhanden sind. Dies kommt bereits zum Ausdruck bei H_2PF_3 , dessen Fluoratome bei -15° spektroskopisch äquivalent sind (Dublett bei $+54,5 \text{ ppm}$ relativ zu $CFCl_3$), bei -46° aber zwei Signale bei $+30,5$ und $+106,5 \text{ ppm}$ im Verhältnis 2 : 1 zeigen, entsprechend zwei apikalen und einem äquatorialen Fluoratom³⁷. Die ^{19}F -NMR-Spektren von Cl_2PF_3 und Br_2PF_3 zeigen eine ähnliche Temperaturabhängigkeit, während bei $(CH_3)_2PF_3$ keine Äquivalenz der Fluoratome beobachtet werden konnte⁷.

Ein anderes, verfeinertes Modell für die Ligandreorganisation in einer trigonalen Bipyramide wurde auf der Basis spektroskopischer Daten aufgebaut³⁸. Es handelt sich um eine Methode, die bereits früher mit Erfolg angewendet wurde, um die Höhe der Energiebarriere bei der Stickstoff-Inversion in Ammoniak zu berechnen. Die aus Vibrationsspektren gewonnenen Kraftkonstanten dienen als Grundlage, um den Energieverlauf während der Ligandreorganisation zu berechnen. Dabei wird eine Normalschwingung betrachtet, die im wesentlichen einer Beugung der axialen Bindungen mit kleineren Beiträgen der Beugung und Streckung der äquatorialen Bindungen entspricht und die bei Vergrößerung der Amplitude in die Bewegung der Pseudorotation übergeht. Aus der Potentialfunktion der Schwingung, deren Sattelpunkt auch in diesem Modell einer tetragonalen Pyramide entspricht, kann die Höhe der Energiebarriere berechnet werden. Der erhaltene Wert wird um 25 bis 40% reduziert, wenn man berücksichtigt, daß mit höherer Amplitude die Potentialfunktion nicht mehr harmonisch ist; dieser Effekt ist größer bei Molekülen mit höheren Energiebarrieren.

Tabelle 1. Berechnete Energiebarrieren für die Pseudorotation

PF_5	7,6 kcal/Mol
PCl_3F_2	8,6 kcal/Mol
PCl_5	13,5 kcal/Mol
$SbCl_5$	9,4 kcal/Mol
$PClF_4$	10,9 kcal/Mol
CH_3PF_4	15,0 kcal/Mol
PCl_2F_3	8,5 kcal/Mol

Aus den in Tabelle 1 angeführten korrigierten Werten lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten für die Pseudorotation, sowohl durch Aktivierung über die Energiebarriere als auch durch Tunneln, berechnen. Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten liegen zwar unter den mit NMR-Messungen erhaltenen Werten, doch

³⁸ R. R. HOLMES und SR. R. M. DEITERS, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 5021; *Inorg. Chem.* 7 (1968) 2229.

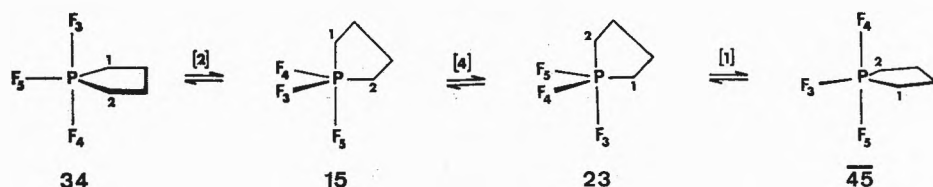


Abb. 13. Ligandreorganisationen in $\text{PF}_3(\text{CH}_2)_4$, die zur spektroskopischen Äquivalenz der Fluoratome führen

wird die Ordnung ($\text{PF}_5 > \text{PClF}_4 > \text{PCl}_5$) richtig wiedergegeben. Die Abweichung könnte ihre Ursache darin haben, daß eine zu kleine Anharmonizitätskorrektur verwendet wurde, oder aber in dem Umstand, daß die berechneten Werte eher einem Ligandenaustausch in der Gasphase entsprechen, während im flüssigen Zustand oder in Lösung die Energiebarriere durch intermolekulare Wechselwirkungen oder Komplexbildung herabgesetzt werden könnte.

Die Energiedifferenz zwischen den beiden Bipyramiden in Dialkyl-trifluorphosphoranen (Äquatorial-äquatorial- bzw. Äquatorial-apikal-Anordnung der Alkylgruppen) kann verkleinert werden, indem die beiden Alkylgruppen in einem kleinen Ring zusammengehalten werden. Im Falle eines Fünferinges beobachtet man bei Zimmertemperatur Äquivalenz der Fluoratome, während unterhalb -70° wieder das typische Dialkyl-trifluorphosphoran-Spektrum mit zwei Multipletten bei tiefem Feld für die apikalen Fluoratome und zwei Triplettten bei hohem Feld für das äquatoriale Fluor auftritt^{27, 29}.

Es kann angenommen werden, daß der C-P-C-Bindungswinkel in PC_4 -Ringsystemen bei 108 bis 110° liegt, also zwischen dem idealisierten 120° -Äquatorial-äquatorial-Winkel und dem 90° -Äquatorial-axial-Winkel. An einem Modell kann leicht gesehen werden, daß

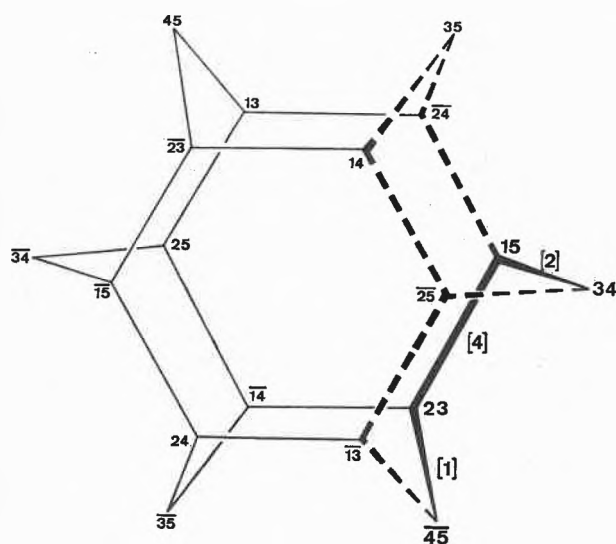


Abb. 12. Vereinfachter Balaban-Graph zur Analyse der Ligandreorganisation in $\text{PF}_3(\text{CH}_2)_4$ (der jeweilige Pivot ist in eckigen Klammern angegeben)

die Winkelspannung im Ring in der Äquatorial-axial-Konformation kleiner ist als in der Äquatorial-äquatorial-Anordnung. Es scheint also vernünftig, daß diese Abnahme der Ringspannung die Aktivierungsenergie für den Austausch herabsetzt. Die Aktivierungsenergie wurde aus dem Koaleszenzpunkt zu 7 kcal/Mol berechnet.

Mit Hilfe eines Balaban-Graphen kann abgeleitet werden, daß drei Pseudorotationen notwendig sind, um ein ursprünglich äquatoriales Fluoratom – bei gleichzeitiger äquatorialer Lage der Kohlenstoffatome – in apikale Lage zu bringen (Abb. 12), und daß außer der in Abb. 13 gezeichneten Sequenz drei weitere Möglichkeiten (gestrichelte Linien in Abb. 12) zum gleichen Resultat führen. Weil es nicht möglich ist, daß beide Ringkohlenstoffe gleichzeitig apikale Positionen einnehmen, konnten in Abb. 12 die Ecken 12 und 12 und die von ihnen ausgehenden Kanten weggelassen werden, wodurch der Balaban-Graph zu einem Graphen vereinfacht wird, der an das Kohlenstoffgerüst von Hexaasteran erinnert.

Bei der Verbindung mit einem sechsgliedrigen Ring, bei dem keine Ringspannung vorhanden ist, konnte auch beim Erwärmen bis 100° keine Ligandreorganisation festgestellt werden.

Elektronenmangel-Verbindungen

Die Strukturformeln von Elektronenmangelverbindungen wie Diboran, dimeres Trimethylaluminium oder polymeres Dimethylberyllium, in denen die Boratome über Wasserstoffbrücken und die Aluminium- und Berylliumatome über Methylbrücken verbunden sind, stehen im Widerspruch mit der Auffassung von Bindungsstrichen als Elektronpaarbindungen, denn es sind weniger Elektronen als Bindungen vorhanden^{8, 9, 39–42}.

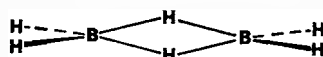


Abb. 14. Struktur von Diboran

³⁹ H. C. LONGUET-HIGGINS und R. P. BELL, *J. Chem. Soc.* 1943, 250.

⁴⁰ W. C. PRICE, *J. Chem. Physics* 16 (1948) 894.

⁴¹ K. HEDBERG und V. SCHOMAKER, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 1482.

⁴² P. H. LEWIS und R. E. RUNDLE, *J. Chem. Physics* 21 (1953) 986.

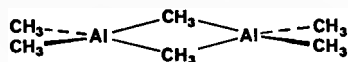


Abb. 15. Struktur von dimerem Trimethylaluminium

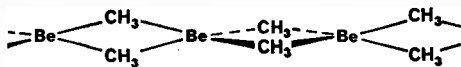
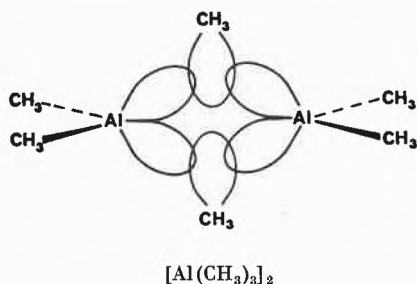
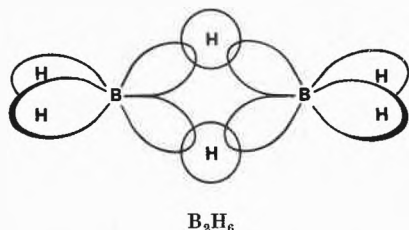


Abb. 16. Struktur von polymerem Dimethylberyllium

Alle diese Elektronenmangelverbindungen haben folgende Eigenschaften gemeinsam⁸:

1. Sie besitzen ein Atom mit mehr energiearmen Orbitalen als Valenzelektronen (Bor und Aluminium besitzen vier Valenzorbitale und drei Valenzelektronen, Beryllium hat vier Valenzorbitale und nur zwei Valenzelektronen). Solche Verhältnisse sind typisch für Metallatome.
2. Derartige Atome sind mit Atomen oder Gruppen verbunden, die keine freien Elektronenpaare besitzen (Wasserstoffatom, Methylgruppe).

Es scheint, daß unter diesen Umständen Delokalisation der Bindungen eintritt, um von allen energiearmen Valenzorbitalen Gebrauch zu machen. Je größer die Delokalisation von Bindungselektronen ist, desto stabiler ist die Bindung, vorausgesetzt natürlich, daß geeignete, energiearme Orbitale zur Verfügung stehen.



In Termen der MO-Theorie erhält man bei der Beschreibung der Moleküle das vertraute Bild wie bei früheren Berechnungen⁹, z. B. gilt für Diboran:

Zwei sp^3 -hybridisierte Bor-Atomorbitale kombinieren mit dem energetisch tiefer gelegenen Wasserstoff-1s-Orbital, wodurch ein bindendes, ein nichtbindendes und ein antibindendes Orbital entstehen. Die beiden zur Verfügung stehenden Elektronen besetzen das tiefstliegende Molekülorbital.

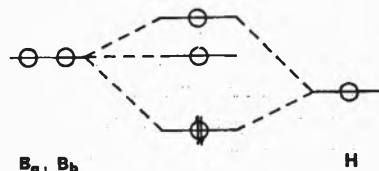


Abb. 17. MO-Termschema einer Brückenbindung in Diboran

Schlußbemerkung

In der MO-Theorie werden durch Kombinationen verschiedener Atomorbitale von mehreren Atomen neue Wellenfunktionen berechnet. Die entsprechenden Molekülorbitale sind nicht notwendigerweise zwischen zwei Atomkernen lokalisiert, sondern umfassen das ganze Molekül; die Bindungen sind delokalisiert. Diese Auffassung ist allgemein geläufig für π -Bindungen, ist aber nicht auf solche beschränkt. Vielmehr kann sie, auf σ -Bindungen angewendet, viele Phänomene erklären, die aus der herkömmlichen Auffassung der σ -Bindungen als lokalisierte Elektronenpaarbindungen nicht verständlich sind. Das «nichtklassische» dieser Betrachtungsweise ist, daß man damit stabile Bindungen postuliert, bei denen zwei Atome nicht unbedingt durch zwei, sondern durch ein oder anderthalb Elektronen zusammengehalten werden.

Es soll aber betont werden, daß alle diese Betrachtungen auf Modellen beruhen, bei denen sehr viele vereinfachende Annahmen gemacht wurden.

Für die Beschreibung von Diboran beispielsweise wurden die MO's auf drei Atome lokalisiert, während in eine ausführliche MO-Beschreibung auch die Valenzorbitale der übrigen Atome einbezogen werden müßten. In anderen Verbindungen könnten für genaue Berechnungen kleine Anteile von d -Orbitalen berücksichtigt werden. In allen Fällen wurde auf eine gruppentheoretische Analyse der Symmetrie der Orbitale verzichtet.

Es scheint jedoch, daß die beschriebenen Modelle, angewendet auf die besprochenen Verbindungen, eine größere Anzahl beobachteter Phänomene erklären können als das Modell von Elektronenpaarbindungen.

Über das Proton des Chemikers

Von HERBERT ZIMMERMANN*

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg im Breisgau

Zusammenfassung

Es wird der Tunneleffekt im Doppelminimumpotential von Wasserstoffbrückenbindungen anhand quantenmechanischer Modellrechnungen diskutiert. Nach den Untersuchungen sind die Tunnelraten in symmetrischen und schwach unsymmetrischen Doppelminimumpotentialen sehr hoch. Sie hängen empfindlich von den Potentialparametern ab und sind am größten im Fall des symmetrischen Doppelminimumpotentials. Für die Wasserstoffbrückenbindungen im $\text{H}_3\text{O}_4^\oplus$ -Ion, das in wässrigen Säurelösungen vorliegt, werden Tunnelhäufigkeiten von der Größenordnung 10^{12} sec^{-1} abgeschätzt.

Jeder physikalischen Messung ist eine charakteristische Meßzeit τ zuzuordnen, die durch die Meßmethode vorgegeben ist. Am Beispiel des Ammoniaks wird diskutiert, daß bei der Messung des Absorptionsspektrums und der Dielektrizitätskonstante Moleküle verschiedener Geometrie beobachtet werden. Das Paradoxon läßt sich auf den Unterschied in den charakteristischen Meßzeiten beider Methoden zurückführen und auf die Protonenbewegung im Molekül bei der Ammoniakinversion. Die Veränderung des Termschemas bei Variation der charakteristischen Meßzeit wird diskutiert.

Das Proton ist in zweifacher Weise am Aufbau der Materie beteiligt. Es ist Bestandteil aller Atomkerne, ein Aspekt, der den Physiker interessiert. Darüber hinaus kommt es als Kern des Wasserstoffatoms in zahlreichen Molekülen der anorganischen und organischen Chemie vor.

Das Proton ist der einzige Atomkern, der chemischen Reaktionen unterliegt. Im Gegensatz zu den üblichen chemischen Umsetzungen, an denen Atome mit einer Größe von 10^{-8} cm beteiligt sind, wird bei prototropen Reaktionen der nackte Atomkern von der Größe 10^{-13} cm übertragen. Wegen der Kleinheit des Protons kann man sich vorstellen, daß Protonenübertragungen einem anderen Mechanismus unterliegen als die Reaktionen, mit denen es der Chemiker üblicherweise zu tun hat.

In kondensierten Phasen erfolgen Protonenübertragungen im allgemeinen in Wasserstoffbrückenbindungen. Wir wollen den Mechanismus dieser Reaktion, der für die Chemie der Säuren und Basen von größter Bedeutung ist, unter theoretischen Gesichtspunkten studieren.

Bei der Dissoziation einer Säure in wässrigem Medium wird ein Proton auf ein Wassermolekül unter Bildung eines $\text{H}_3\text{O}^\oplus$ -Ions übertragen. Dieses Ion lagert über ungewöhnlich starke Wasserstoffbrückenbindungen drei Wassermoleküle an. Es entsteht der $\text{H}_9\text{O}_4^\oplus$ -Komplex, der den Zustand des «Überschußprotons» in wässrigem Medium darstellt (Abb. 1).

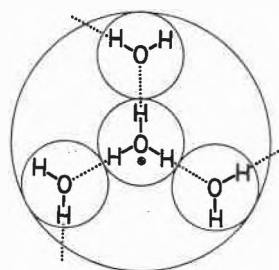
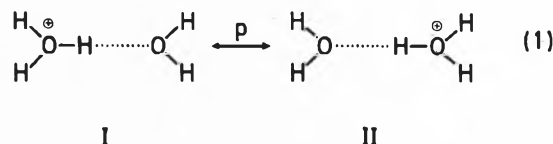


Abb. 1. $\text{H}_9\text{O}_4^\oplus$ -Ion

Das $\text{H}_3\text{O}_4^\oplus$ -Ion hat außergewöhnliche Eigenschaften. In seinen Wasserstoffbrückenbindungen erfolgen schnelle Protonenübertragungen zwischen $\text{H}_3\text{O}^\oplus$ -Ion und den H_2O -Molekülen.



Überschußproton bzw. positive Ladung sind über den ganzen Komplex delokalisiert^{1, 2, 3, 4}. Man hat abgeschätzt, daß die Häufigkeit des Protonenplatzwechsels 10^{12} bis 10^{13} sec^{-1} beträgt. Die Lebensdauer Δt eines individuellen $\text{H}_3\text{O}^\oplus$ -Ions wird damit formal auf 10^{-12} bis 10^{-13} sec verkürzt. Diese sehr kurze Lebensdauer hat man früher in Beziehung gesetzt zur Verbreiterung der Schwingungsbanden ΔE der $\text{H}_3\text{O}^\oplus$ -Ionen, die in den IR-Spektren wässriger Säurelösungen experimentell beobachtet wird und die man zunächst nach der Unschärfeleration $\Delta E \cdot \Delta t \approx h$ auch hätte erwarten können^{4, 5}.

Im Rahmen dieser Untersuchung sollen zwei Fragen diskutiert werden:

1. Welchem Mechanismus unterliegt die Protonenübertragung in Wasserstoffbrückenbindungen, bzw. wie läßt sich die rasche Protonenoszillation in den Wasserstoffbrücken theoretisch verstehen?
2. Welche experimentellen Beobachtungen lassen sich an Systemen theoretisch erwarten, in denen Protonen sehr schnell oszillieren, unter formaler Verkürzung der Lebensdauer entsprechender molekularer Spezies?

Zur Diskussion der ersten Frage betrachten wir allgemein eine Wasserstoffbrückenbindung $\text{AH} \cdots \text{B}$, die zwischen einem Protonendonator AH und einem Elektronendonator |B geknüpft ist. Wie die Erfahrung zeigt, haben die Protonendonatoren saure Eigenschaften. Demgegenüber sind die Elektronendonatoren Basen, da an das freie Elektronenpaar von |B ein Proton angelagert werden kann. In einer Wasserstoffbrückenbindung ist

* Vortrag, gehalten am 5. Juni 1969 vor der Basler Chemischen Gesellschaft

¹ E. WICKE, M. EIGEN und TH. ACKERMANN, *Z. physik. Chem. (N.F.)* 1 (1954) 340.

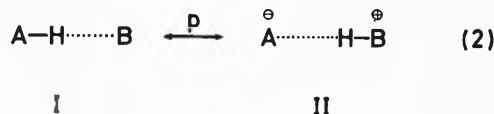
² M. EIGEN und L. DEMAEYER, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 59 (1955) 986.

³ G. ERTL und H. GERISCHER, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 65 (1961) 629; 66 (1962) 560.

⁴ M. EIGEN, *Angew. Chem.* 75 (1963) 489; *Angew. Chem. (intern. Edit.)* 3 (1964) 1.

⁵ TH. ACKERMANN, *Z. physik. Chem. (N.F.)* 27 (1961) 253.

demnach ein Lowry-Brönsted-Säure-Base-Paar verknüpft. Es ist deshalb naheliegend, anzunehmen, daß in der Wasserstoffbrückenbindung unter bestimmten Bedingungen ein Protonenübergang stattfinden kann.



Für die Brückenbindung existieren damit zwei «protomere» Grenzstrukturen I und II, die sich durch die Position des Protons unterscheiden. Das Proton hat zwei Orte größter Aufenthaltswahrscheinlichkeit und bewegt sich innerhalb der Bindung in einem Potential mit Doppelminimum.

Sind Protonen- und Elektronendonator schwache Säuren und Basen, so ist die Tendenz zum Protonenübergang sehr gering. Das Proton hält sich praktisch nur bei A auf. Die Potentialmulde in der Nachbarschaft zu A ist wesentlich tiefer als die bei B, und die Wasserstoffbrücke wird durch die Grenzstruktur I beschrieben.

Im Falle einer Bindung zwischen starken Säuren und Basen erfolgt praktisch vollständige Protonenübertragung von AH auf B. Die Potentialmulde bei B ist sehr viel tiefer als bei A, das Proton hält sich bei B auf, und die Brückenbindung entspricht der protomeren Grenzstruktur II. Zwischen diesen beiden Grenzfällen gibt es alle Übergänge. Von besonderem Interesse ist der Fall einer Brückenbindung, bei der beide Potentialmulden etwa gleich hoch sind. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Protons ist dann in beiden Potentialmulden von gleicher Größenordnung, und der Protonenzustand der Brückenbindung liegt zwischen I und II, ein Fall, der als Protomerie bezeichnet sei⁶.

Schließlich ist hier noch die Brückenbindung zwischen einem konjugierten Säure-Base-Paar zu betrachten, wie sie z. B. bei der Verknüpfung eines $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$ -Ions mit einem H_2O -Molekül im Idealfall vorliegt (1). Die beiden protomeren Grenzstrukturen I und II haben gleiche Energie, die beiden Potentialmulden sind gleich tief, und das Proton bewegt sich in der Brückenbindung in einem symmetrischen Doppelminimumpotential, das spiegelbildlich zum Mittelpunkt ist⁷.

Die Protonenübertragung zwischen den Potentialmulden (a) und (b) im Doppelminimumpotential ist aufzufassen als einfachste chemische Reaktion (Abb. 2). Zwei Wege sind für die Übertragungsreaktion denkbar. Entweder wird das Teilchen unter Zufuhr von Aktivierungsenergie über den Potentialwall gehoben, oder es tritt mit Hilfe eines quantenmechanischen Tunneleffekts durch den Potentialwall hindurch. Für den klassischen Protonensprungmechanismus stehen die üblichen kinetischen Theorien zur Verfügung, auf die hier nicht näher

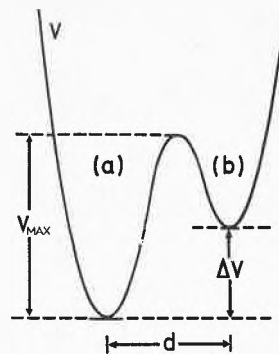


Abb. 2. Doppelminimumpotential mit Potentialparametern d , $V_{\max}$, ΔV (schematisch)

eingegangen werden soll. Die Frage nach dem Tunneleffekt des Protons im Doppelminimumpotential von Wasserstoffbrückenbindungen wurde vielfach mit unterschiedlichem Resultat diskutiert⁶. So hat man z. B. auch angenommen, daß die schnellen Protonenoszillationen im $\text{H}_3\text{O}_4^{\oplus}$ -Komplex durch Tunneleffekt ermöglicht werden. Experimentell ist die Frage nach dem Tunneleffekt in Wasserstoffbrücken sehr schwer eindeutig zu beantworten, weil Messungen an kondensierten Phasen, die hier erforderlich sind, Fehlinterpretationen unterliegen können. Wir haben deshalb versucht, diese Frage mit Hilfe der Theorie zu beantworten.

Zunächst muß präzisiert werden, daß der Tunneleffekt eines Elementarteilchens stets stattfinden kann. Die Frage, die beantwortet werden muß, ist demnach nicht die, ob Tunneleffekt möglich ist, sondern vielmehr, wie häufig er stattfindet.

Bereits früher wurden theoretische Abschätzungen über Tunnelhäufigkeiten in Wasserstoffbrücken nach der WKB-Approximation durchgeführt. Wie man zeigen kann, führen diese Abschätzungen zu falschen Resultaten, weil die Voraussetzungen der Approximation nicht erfüllt sind⁸.

Speziell für symmetrische Doppelminimumpotentiale existiert ein anderes theoretisches Verfahren, mit dessen Hilfe Tunnelfrequenzen aus Term aufspaltungen berechnet werden können⁹. Wir haben darüber hinausgehend eine Theorie entwickelt, die Tunnelhäufigkeiten für symmetrische und unsymmetrische Doppelminimumpotentiale zu berechnen gestattet^{9,10}. Der Gedankengang, der dieser Methode zugrunde liegt, sei im folgenden kurz geschildert, ohne dabei auf quantenmechanische Details näher einzugehen.

Die zu einem gegebenen Potential gehörenden stationären Protonenzustände lassen sich nach bekannten Verfahren mit der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung berechnen. Die energetisch tiefliegenden Terme, die bei

⁸ J. BRICKMANN und H. ZIMMERMANN, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 70 (1966) 157.

⁹ J. BRICKMANN und H. ZIMMERMANN, *Z. Naturforsch.* 23a (1968) 11.

¹⁰ J. BRICKMANN und H. ZIMMERMANN, *J. Chem. Physics* 50 (1969) 1608.

⁶ H. ZIMMERMANN, *Angew. Chem.* 76 (1964) 1.

⁷ H. ZIMMERMANN, *Angew. Chem.* 77 (1965) 65.

Zimmertemperatur praktisch ausschließlich besetzt sind, verlaufen im allgemeinen unterhalb der Spitze des Potentialwalls. Die entsprechenden Eigenfunktionen erstrecken sich über den Bereich beider Potentialmulden. Sie hängen empfindlich von den Potentialparametern d , $V_{\max}$ und insbesondere von ΔV ab (Abb. 2).

Für symmetrische oder annähernd symmetrische Doppelminimumpotentiale ($\Delta V \simeq 0$) sind die Eigenfunktionen in beiden Potentialmulden von Null verschieden, d. h. das Teilchen hält sich mit endlicher Wahrscheinlichkeit sowohl in (a) als auch in (b) auf und ist über beide Potentialmulden delokalisiert. Ein Proton, das einen Term unterhalb der Spitze der Potentialbarriere besetzt, oszilliert in diesem Zustand zwischen (a) und (b) hin und her. Die Protonenübertragung erfolgt dabei durch Tunneleffekt.

Bei unsymmetrischen Doppelminimumpotentialen ($\Delta V \gg 0$) wird die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Protons in einem Zustand mit wachsendem ΔV sehr schnell zugunsten einer der Potentialmulden (a) oder (b) verschoben. Das Proton hält sich dann vorwiegend nur in einer Mulde auf und tunnelt selten durch die Potentialbarriere in das andere Minimum. Die Verweilzeit des Teilchens in den Mulden muß damit empfindlich von ΔV abhängen.

Aus den stationären Protonenzuständen kann man zwar die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens in den Mulden berechnen, nicht aber die Verweilzeiten selbst, die prinzipiell aus der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung nicht gewonnen werden können. Um die Verweilzeit des Protons in einer Mulde und damit die uns interessierende Tunnelhäufigkeit zu bestimmen, muß man von der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung ausgehen. Ihre Anwendung setzt jedoch die Kenntnis des Systems zu einem gegebenen Zeitpunkt voraus. Dazu konstruieren wir «Initialzustände» mit Hilfe folgenden Gedankenexperiments. Wir bringen auf der Spitze des Potentialwalls eine «Tunnelsperre» an, die das Tunneln des Protons zwischen (a) und (b) verhindert, im übrigen aber das Potential nicht verändert. Das Doppelminimumpotential zerfällt damit in zwei getrennte Teilpotentiale für die Mulden (a) und (b), deren Energieeigenwerte und Eigenfunktionen berechnet werden können. Die Eigenfunktionen sind jeweils nur im Bereich einer der Mulden von Null verschieden und verschwinden im Bereich der anderen Mulde. Das Proton kann sich damit in diesen Initialzuständen entweder in (a) oder in (b) aufhalten.

Wir betrachten ein Proton, das einen Initialzustand der Mulde (a) besetzen möge. Seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit in (b) ist dann Null. Zu einem gegebenen Zeitpunkt $t = 0$ entfernen wir in unserem Gedankenexperiment die Tunnelsperre auf der Spitze des Potentialwalls. Damit werden die getrennten Teilpotentiale wieder zum Doppelminimumpotential vereinigt, und der Initialzustand muß in einen Protonenzustand des Gesamtpotentials übergehen, in dem das Teilchen über (a)

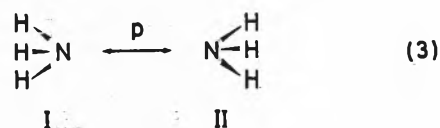
und (b) delokalisiert ist. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Mulde (b), die vorher im Initialzustand dort Null war, wächst an, da das Teilchen nach Entfernen der Tunnelsperre von (a) nach (b) tunnelt. Die Geschwindigkeit, mit der das Proton durch den Potentialwall tritt, mit der also seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit in (b) für $t > 0$ anwächst, läßt sich mit Hilfe der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung berechnen und damit die mittlere Verweilzeit des Teilchens in den Potentialmulden (a) und (b).

Wir haben Rechnungen an zahlreichen Modellpotentialen unter systematischer Variation von d , $V_{\max}$ und ΔV durchgeführt¹⁰. Wie zu erwarten war, nehmen die Verweilzeiten mit steigendem d und $V_{\max}$ zu, die Tunnelhäufigkeiten dementsprechend ab. Die kleinsten Verweilzeiten und damit größten Tunnelraten ergeben sich für symmetrische Doppelminimumpotentiale, $\Delta V = 0$. In diesem Fall berechnet sich z. B. mit $d = 0,6 \text{ \AA}$, $V_{\max} = 7000 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta V = 0$ die Verweilzeit des Protons in einer der Mulden zu $\tau \approx 10^{-12} \text{ sec}$. Mit steigendem ΔV nimmt die Verweilzeit schnell zu. Bei gleichen Potentialparametern d und $V_{\max}$ aber mit $\Delta V = 100 \text{ cm}^{-1}$ beträgt die Verweilzeit nur noch $\tau \approx 10^{-11} \text{ sec}$. Potentialparameter der diskutierten Größenordnung dürften für die Wasserstoffbrückenbindung des $\text{H}_3\text{O}_4^{\oplus}$ -Komplexes relevant sein. Für das symmetrische Doppelminimumpotential, das man im Idealfall im $\text{H}_3\text{O}_4^{\oplus}$ -Ion erwarten sollte, folgt nach den Berechnungen eine Häufigkeit für den Protonenplatzwechsel von 10^{12} sec^{-1} . Es ergibt sich damit die gleiche Größenordnung, die aus den Experimenten früher abgeschätzt wurde.

Allgemein darf man erwarten, daß der Tunneleffekt des Protons, insbesondere in symmetrischen Doppelminimumpotentialen, sehr häufig stattfindet und deshalb bei der Diskussion der Mechanismen von Protonenübertragungsreaktionen berücksichtigt werden muß.

Es wurde bereits erwähnt, daß man früher die Verbreiterung der IR-Banden wäßriger Säuren auf die schnellen Protonenoszillationen in den Wasserstoffbrücken des $\text{H}_3\text{O}_4^{\oplus}$ -Komplexes und die damit verbundene formale Verkürzung der Lebensdauer eines individuellen $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$ -Ions zurückgeführt hatte. Wir wollen untersuchen, ob dieser Schluß aufrechterhalten werden kann, und kommen damit zur Diskussion der zweiten eingangs gestellten Frage.

Um die Verhältnisse möglichst zu vereinfachen, betrachten wir als System gasförmiges Ammoniak. NH_3 ist pyramidal gebaut und unterliegt bekanntlich der Ammoniak-Inversion. Das Molekül kann durch zwei protomere Grenzstrukturen gleicher Energie beschrieben werden, die sich durch die Stellung der Wasserstoffatome unterscheiden.



Für ein herausgegriffenes Proton existieren damit zwei Potentialmulden links und rechts vom Stickstoffatom, und bei der Inversion bewegt sich das Teilchen in einem symmetrischen Doppelminimumpotential. Findet sich das Proton z. B. in der linken Mulde, so existiert formal die Grenzstruktur I; entsprechendes gilt für die rechte Mulde⁶.

Für das Gesamtsystem wollen wir zwei Grenzfälle diskutieren, die sich in der Möglichkeit bzw. Unmöglichkeit des Tunneleffekts bei der Inversion unterscheiden.

Schließt man im Grenzfall 1 den Tunneleffekt aus, so besteht das Gesamtpotential aus zwei spiegelbildlichen Teilpotentialen (a) und (b), deren Energieeigenwerte paarweise entartet sind und denen man Eigenfunktionen zuordnen kann, die sich jeweils nur über den Bereich einer Mulde erstrecken⁶. Die beiden Teilsysteme sind voneinander vollständig abgeschaltet und entsprechen den Initialzuständen, von denen bereits weiter oben die Rede war. Einem Proton, das sich z. B. in der Mulde (a) aufhält, ist dann exakt die Grenzstruktur I zuzuordnen (Abb. 3).

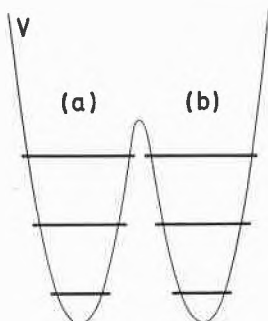


Abb. 3. Termschema der Protonenzustände eines Systems, bei dem kein Tunneleffekt im Doppelminimumpotential stattfindet (schematisch). Kurzzeitmessung

Ist demgegenüber im Grenzfall 2 Tunneleffekt möglich, so sind die beiden Teilsysteme (a) und (b) nicht mehr getrennt und unabhängig voneinander wie im Fall 1, sondern treten in Wechselwirkung (Abb. 4). Die paarweise Entartung der Terme aus Abb. 3 wird aufgehoben. Statt dessen treten im Grenzfall 2 paarweise aufgespaltene Terme auf (Abb. 4), deren Termdifferenz ΔE ein Maß für die Wechselwirkung und damit für den Tunneleffekt ist. ΔE ist der Tunnelfrequenz proportional und kann zur Berechnung der Verweilzeit des Protons in den Mulden verwendet werden. Die Protonenzustände erstrecken sich bei Fall 2 im Gegensatz zu Fall 1 über den Bereich beider Potentialmulden. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Protons ist in (a) und (b) aus Symmetriegründen gleich groß. Ein Teilchen, das einen Term unterhalb der Spitze des Potentialwalls besitzt, oszilliert über Tunneleffekt zwischen beiden Mulden hin und her.

Aus spektroskopischen Untersuchungen ist das Termschema des Ammoniaks genau bekannt. Aus den optischen Messungen folgt, daß Grenzfall 2 realisiert ist, die

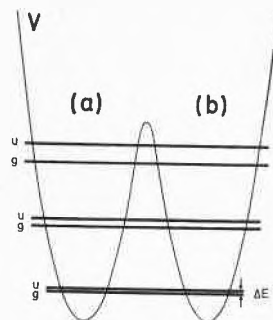


Abb. 4. Termschema der Protonenzustände eines Systems, bei dem Tunneleffekt im Doppelminimumpotential stattfindet (schematisch). Langzeitmessung

Inversion also über Tunneleffekt erfolgt. Die Term aufspaltung der energetisch niedrigsten Zustände beträgt $\Delta E = 0,67 \text{ cm}^{-1}$. Daraus berechnet sich eine Tunnelfrequenz von 10^{11} sec^{-1} , und die mittlere Verweilzeit des Protons in einer der Mulden ist von der Größenordnung $\tau \approx 10^{-11} \text{ sec}$.

Optisch beobachtet man aufgespaltene Zustände, denen man Eigenfunktionen zuordnen muß, die sich über den Bereich beider Potentialmulden erstrecken. Da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens, die aus diesen Eigenfunktionen folgt, in beiden Mulden gleich groß ist, beobachtet man bei der spektroskopischen Messung ein Molekül, das nicht durch eine Pyramide (wie man zunächst erwartet hätte), sondern in einfachster Näherung durch eine Doppelpyramide symbolisiert wird (Abb. 5).

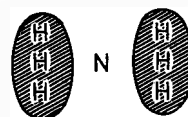


Abb. 5. Ammoniakmoleküle bei spektroskopischer Untersuchung (schematisch). Langzeitmessung. Schraffierte Fläche = Protonenwolke

Die Doppelpyramide sollte kein Dipolmoment besitzen*. Experimentell ist jedoch bekannt, daß Ammoniak ein Dipolmoment von 1,47 D hat. Das Dipolmoment wird aus der Dielektrizitätskonstante (DK) bestimmt. Offenbar besitzt das Molekül während der DK-Messung die Gestalt einer Pyramide (Abb. 6), für die ein permanentes Dipolmoment zu erwarten ist.



Abb. 6. Ammoniakmolekül bei DK-Messung (schematisch). Kurzzeitmessung. Schraffierte Fläche = Protonenwolke

* Trotz des verschwindenden Dipolmoments kann das System Licht absorbieren bzw. emittieren. Die Eigenfunktionen für ein Proton sind gerade (g) und ungerade (u) Funktionen. Für die Übergänge gelten die üblichen Auswahlregeln. Mikrowellen, IR: $g \leftrightarrow u$; Ra: $g \leftrightarrow g, u \leftrightarrow u$.

Der im vorstehenden beschriebene scheinbare Widerspruch löst sich auf, wenn man berücksichtigt, daß bei einer Messung ein Elementarprozeß mit einer charakteristischen Meßzeit abläuft, die durch die Natur der Messung vorgegeben ist. Ist die charakteristische Meßzeit für die optische Messung wesentlich größer als die Verweilzeit des Protons in einer der Mulden, $\tau_{\text{op}} \gg 10^{-11}$ sec, so tunnelt das Proton während des Elementarprozesses der Messung vielfach zwischen beiden Mulden hin und her. Man beobachtet dann aufgespaltene Protonenzustände (Fall 2, Abb. 4), die für den Tunneleffekt charakteristisch sind, und Protonen, die sich mit gleicher Wahrscheinlichkeit in den Potentialmulden zu beiden Seiten des Stickstoffatoms aufhalten (Abb. 5).

Ist demgegenüber die charakteristische Meßzeit für die DK-Messung $\tau_{\text{DK}} \ll 10^{-11}$ sec, so läuft der Elementarprozeß der Messung vollständig ab, während sich das Proton in einer der Mulden befindet. In dieser sehr kurzen Zeit tunnelt das Proton nicht zwischen den Mulden, und man beobachtet im Prinzip ein System, das durch das Termschema der Initialzustände beschrieben wird (Fall 1, Abb. 3), denen man die protomeren Grenzstrukturen mit Dipolmoment zuordnen muß (Abb. 6).

Wir wollen versuchen, die charakteristischen Meßzeiten τ_{op} und τ_{DK} abzuschätzen. Der Elementarprozeß bei der optischen Messung ist die Absorption eines Photons. Jedem Photon kann man über den Welle-Teilchen-Dualismus einen Wellenzug zuordnen, der sich mit Lichtgeschwindigkeit fortpflanzt. Seine Länge ist durch die Kohärenzlänge gegeben. Sie beträgt in der Regel einige 10 m. Zur Absorption eines Wellenzugs dieser Länge und Geschwindigkeit benötigt das Molekül $\tau_{\text{op}} \approx 10^{-8}$ sec. Diese Zeit ist die charakteristische Meßzeit, die durch den Meßvorgang vorgegeben ist. Sie ist in der Tat wesentlich länger als 10^{-11} sec, der Verweilzeit des Protons in einer der Mulden. Während das Photon absorbiert wird, tunnelt das Proton etwa 10^3 sec $^{-1}$. Das Photon «sieht» dann einen mittleren Zustand, bei dem das Proton über beide Mulden delokalisiert ist (Abb. 5).

Die Dielektrizitätskonstante wird im Prinzip aus der Kapazität eines Kondensators bestimmt, in der sich NH_3 als Dielektrikum befindet. Ohne elektrisches Feld sind die Moleküle zunächst regellos im Kondensator verteilt. Wird ein Feld angelegt, so orientieren sich die Dipole im Feld, die dielektrische Polarisierung wird aufgebaut. Zur Orientierung der Moleküle benötigt das System Zeit. Ein Maß dafür ist die dielektrische Relaxationszeit, die damit charakteristische Meßzeit für die DK-Messung ist. Für gasförmiges Ammoniak wurde die dielektrische Relaxationszeit bisher nicht gemessen. Für flüssiges Ammoniak beträgt sie $\tau_{\text{DK}} \approx 10^{-12}$ sec¹¹. Man kann annehmen, daß sie für die Gasphase die gleiche Größenordnung besitzt. Dann ist die dielektrische Relaxationszeit wesentlich kürzer als die Verweilzeit des

Protons in einer der Mulden. Bei der DK-Messung beobachtet man ein Molekül, bei dem sich das Proton im Mittel nur in einer Mulde aufhält. Während der sehr kurzen Meßzeit hat das Teilchen im allgemeinen keine Gelegenheit, durch den Potentialwall zu tunnelt. Für die DK-Messung besteht das Dielektrikum aus Dipolmolekülen (Abb. 6).

Bei einer Messung beobachtet man allgemein Zustände des Systems, die über die charakteristische Meßzeit gemittelt sind. Wenn sich das System während der Beobachtung verändert, führen «Langzeitmessung» und «Kurzzeitmessung» notwendigerweise zu verschiedenen Resultaten, wie es hier am Beispiel des Ammoniaks demonstriert wurde.

Kehren wir nochmals zu den Termschemata des Ammoniaks für die Grenzfälle 1 und 2 zurück. Während der Kurzzeitmessung (DK-Messung) befindet sich das Proton nur in einer der möglichen Potentialmulden (a) oder (b). Da es während der kurzen Meßzeit nicht tunnelt, erhält es keine Information über die Existenz der zweiten Mulde. Dem Teilchen sind die Energieeigenwerte und Eigenfunktionen einer – isoliert gedachten – Potentialmulde zuzuordnen. Da das Proton jede der beiden Mulden (a) und (b) im Prinzip besetzen kann, besteht das Energieschema des Gesamtsystems aus paarweise entarteten Zuständen (Abb. 3).

Während der Langzeitmessung (Messung des Spektrums) tunnelt das Teilchen. Es bewegt sich über den Bereich beider Potentialmulden. Sein Termschema ist durch die paarweise aufgespaltenen Zustände charakterisiert, die als Lösung der Schrödinger-Gleichung für ein Doppelminimumpotential erhalten werden (Abb. 4).

Damit kommen wir zu dem paradoxen Ergebnis, daß das Termschema des Systems von der Meßzeit τ abhängt. Bei Verkürzung der charakteristischen Meßzeit müßten demnach die paarweise aufgespaltenen Terme des Grenzfalles 2 stetig in die paarweise entarteten Terme von Grenzfalle 1 übergehen.

Die geschilderte Paradoxie läßt sich auflösen, wenn man die Breite der Terme berücksichtigt. Die diskutierten Terme sind nicht beliebig scharf, sondern besitzen eine natürliche Breite ΔE , die nach der Unschärferelation von der Meßzeit τ abhängt:

$$\Delta E \cdot \tau \approx h.$$

Für unendlich lange Meßzeit τ ist die Energieunschärfe $\Delta E = 0$, d. h. die Terme sind unendlich scharf, und das Termschema der Langzeitmessung besteht aus paarweise aufgespaltenen Termen (Abb. 4). Bei einer optischen Messung mit $\tau_{\text{op}} \approx 10^{-8}$ sec beträgt die Termbreite $\Delta E \approx 10^{-2}$ cm $^{-1}$. Die Termverbreiterung ist damit immer noch wesentlich kleiner als die Term aufspaltung von 0,67 cm $^{-1}$, die für die beiden untersten Zustände des Ammoniakmoleküls gefunden wurden. Experimentell ist damit die Term aufspaltung noch zu beobachten. Verkürzen wir die Meßzeit auf $\tau_{\text{DK}} \approx 10^{-12}$ sec, der charak-

¹¹ K. FISH, R. G. MILLER und C. P. SMYTH, *J. Chem. Physics* 29 (1958) 745.

teristischen Meßzeit der DK-Messung, so ist die Termverbreiterung von der Größenordnung $\Delta E \approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Die Termverbreiterung ist damit wesentlich größer als die Term aufspaltung von $0,67 \text{ cm}^{-1}$. Die beiden aufgespaltenen Terme verschmieren zu einem stark verbreiterten Zustand. Auf diese Weise verschwindet in der Tat die Term aufspaltung bei Verkürzung der Meßzeit über die Termverbreiterung. Das Termschema Abb. 4 geht in das Termschema Abb. 3 über, wie es oben gefordert wurde.

Betrachten wir abschließend nochmals den H_3O_4^+ -Komplex und die Verbreiterung der IR-Banden wäßriger Säurelösungen. Früher hatte man angenommen, daß die Bandenverbreiterung auf eine Verkürzung der Lebensdauer individueller H_3O^+ -Ionen im Komplex zurückzuführen ist, die durch die schnellen Protonenoszillationen in den Wasserstoffbrückenbindungen zwischen H_3O^+ -Ion und H_2O -Molekülen verursacht wird. Dieser Schluß ist nach den vorstehenden Überlegungen nicht mehr aufrechtzuerhalten.

Eine Wasserstoffbrückenbindung im H_3O_4^+ -Komplex (1) ist durch die protomeren Grenzstrukturen I und

II charakterisiert. Bei einer IR-spektroskopischen Messung, die eine Langzeitmessung ist, beobachtet man nicht die protomeren Grenzstrukturen I und II mit den individuellen H_3O^+ -Ionen und H_2O -Molekülen. Vielmehr sieht man einen über die Meßzeit τ_{op} gemittelten Zustand, bei dem das Proton gerade wegen der schnellen Protonenoszillation über zwei Potentialmulden delokalisiert ist. In Analogie zum Ammoniakmolekül muß man auch hier aufgespaltene Terme erwarten, die wegen der Länge der charakteristischen Meßzeit nur sehr wenig verbreitert sein sollten. Die beobachtete starke Verbreiterung der IR-Banden kann deshalb nicht direkt auf die Protonenoszillation in den Wasserstoffbrückenbindungen des H_3O_4^+ -Komplexes zurückgeführt werden.

Über die Ursache der Bandenverbreiterung wäßriger Säuren kann man heute noch nichts Gesichertes aussagen. Da für einen isolierten H_3O_4^+ -Komplex annähernd scharfe IR-Banden zu erwarten sind, muß die Verbreiterung in Beziehung stehen zu einer Störung, die der Komplex durch die Nachbarmoleküle in kondensierter Phase erfährt. Die Aufklärung dieses Problems muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

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

Zur enzymatischen Bildung von Acyl-Steringlycosid in Pflanzen*

Summary

Glucose-labeled steryl glycoside (0.5 mc/mM) has been obtained biosynthetically by incubation of a lettuce (*Lactuca sativa* L.) leaf particulate fraction with UDP-glucose- ^{14}C . When dissolved in dimethylsulfoxide and incubated with the same particulate fraction, steryl ^{14}C -glucoside (sg) was found to be converted by acylation to esterified steryl ^{14}C -glucoside (esg). The identity of esg has been confirmed by deacylation and by recrystallization of the deacylated product with carrier steryl glycoside to constant specific activity. This experiment demonstrates the biosynthesis of esg in plants by acylation of sg.

Steringlycosid (sg) und Acyl-Steringlycosid (Acyl-sg) sind in höheren Pflanzen weit verbreitet. Die hydrolytische Spaltung ergibt Gemische von Phytosterinen, Hexosen und, bei Acyl-SG, zusätzlich Fettsäuren im molaren Verhältnis 1:1:1^{1,2}.

In letzter Zeit wurden aus Sojasamen^{3,4}, grünen Blättern^{5,6} und Bohnenkeimlingen⁷ Partikelfractionen gewonnen, die die Übertragung eines Glucose-Rests von

UDP-Glucose auf freie Sterine katalysieren. Ein entsprechendes Enzym konnte, wohl infolge seiner starken Bindung an die Partikelstrukturen, bisher nicht isoliert werden. Hingegen darf aus diesen Ergebnissen geschlossen werden, daß der Zusammenbau von Zucker und Sterin auch *in vivo* auf diesem Weg erfolgt.

Bei Verwendung von UDP- ^{14}C -Glucose als Vorstufe wird regelmäßig ein Teil der Radioaktivität in das Acyl-sg eingebaut. Dies bedeutet, daß dieselben Partikel auch den zur Bildung des Acyl-sg notwendigen Acylierungsschritt durchführen können.

Nach Schema 1 kann die Bildung von Acyl-sg grundsätzlich auf zwei Wegen erfolgen, die sich durch die Reihenfolge von Glycosylierung und Acylierung unterscheiden.

Die Beobachtung, daß bei der Biosynthese anderer Acyl-Lipide wie Acyl-Galactosyldiglycerid⁸ und Acyl-Dihydroxyaceton⁹ die Acylierung als letzter Schritt erfolgt, spricht für eine direkte Acylierung von Steringlycosid (Weg 1). Da andererseits in der Natur acylierte Glucosen gefunden worden sind^{10,11}, wäre ebensogut

* Eingegangen am 22. September 1969.

¹ W. EICHENBERGER und W. MENKE, *Z. Naturforsch.* 21b (1966) 859.

² M. LEPAGE, *J. Lipid Res.* 5 (1964) 587.

³ C. T. HOU, Y. UMEMURA, M. NAKAMURA und S. FUNAHASHI, *J. Biochem.* [Tokyo] 62 (1967) 389.

⁴ C. T. HOU, Y. UMEMURA, M. NAKAMURA und S. FUNAHASHI, *J. Biochem.* [Tokyo] 63 (1968) 351.

⁵ W. EICHENBERGER und E. C. GROB, *Chimia* 22 (1968) 46.

⁶ W. EICHENBERGER und D. W. NEWMAN, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 32 (1968) 366.

⁷ H. KAUSS, *Z. Naturforsch.* 23b (1968) 1522.

⁸ E. HEINZ, *Biochim. Biophys. Acta* 144 (1967) 321, 333.

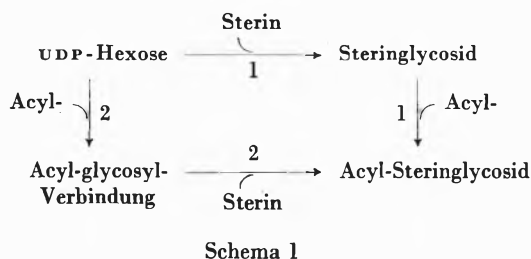
⁹ A. K. HAJRA, *J. Biol. Chem.* 243 (1968) 3458.

¹⁰ P. J. BRENNAN und D. P. LEHANE, *Biochim. Biophys. Acta* 176 (1969) 675.

¹¹ K. WELSH, N. SHAW und J. BADDILEY, *Biochem. J.* 107 (1968) 313.

denkbar, daß zuerst eine Acyl-glucosyl-Verbindung gebildet wird, die anschließend mit freiem Sterin kombiniert wird (Weg 2).

Es ist uns gelungen, mit einer Partikelfraktion aus Lattichblättern eine Umwandlung von Steringlycosid in das Acyl-Derivat zu erzielen. Daraus ist zu schließen, daß die Bildung von Acyl-sg in der Pflanze auf diesem Weg erfolgt.



Zur Isolierung der aktiven Partikelfraktion wurden junge Blätter von Lattich (*Lactuca sativa* L., Burpee's Ruby Red, Innenkultur) im Glashomogenisator mit Tris/HCl-Puffer (0,1M, pH 8,2) zerrieben und das Homogenat zur Entfernung grober Bestandteile 3 min bei 1500 g zentrifugiert. Der Überstand wurde anschließend 15 min bei 30000 g zentrifugiert und das Sediment, das die aktiven Partikel enthielt, in wenig Tris-Puffer aufgenommen. Zur Herstellung von markiertem Steringlycosid wurden 400 µl Partikelsuspension mit 2 µM ATP, 2 µC UDP-¹⁴C-Glucose (u.l., 194 mc/mM) und 100 µl Tris-Puffer enthaltend 0,2% Triton X-100, 2½ Stunden bei 30°C inkubiert.

Die mit Chloroform und Methanol extrahierten Lipide wurden auf DC-Platten (Kieselgel G, Chloroform-Methanol 6:1) getrennt und die Lage des gebildeten sg und Acyl-sg durch kurzzeitige Autoradiographie ermittelt.

Die Flecke wurden mit Methanol (sg) und Aceton (Acyl-sg) eluiert. Zusammen mit dem durch alkalische Hydrolyse aus dem Acyl-sg erhaltenen Produkt wurden 0,44 mg Glucose-markiertes Steringlycosid mit einer spezifischen Radioaktivität von 0,55 mc/mM erhalten.

Ein Teil dieses Materials (153000 cpm) wurde, in Dimethylsulfoxyd gelöst, mit 2 µM ATP und frischer Partikelsuspension in Tris-Puffer 3 Stunden bei 30°C inkubiert. Ein anderer Teil (118000 cpm) wurde unter gleichen Bedingungen mit Partikeln inkubiert, die vorher 5 min auf 90°C erhitzt worden waren. Die extrahierten Lipide wurden nebeneinander auf derselben DC-Platte chromatographiert und autoradiographiert. Nach Rückgewinnung der radioaktiven Zonen wurden die übrigen durch Sprühen mit HClO₄ sichtbar gemacht. Wie Abb. 1 zeigt, wurde das eingesetzte Steringlycosid durch die aktiven Partikel zu mehr als 30% in Acyl-Steringlycosid umgewandelt (50400 cpm), während die inaktivierte Partikelsuspension kein Acyl-sg zu bilden vermochte (130 cpm).

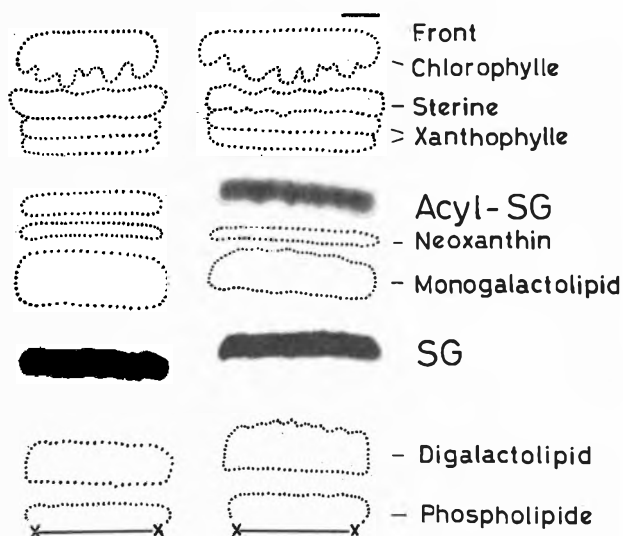


Abb. 1. Acylierung von ¹⁴C-markiertem Steringlycosid durch Partikel aus Lattichblättern. DC-Autoradiogramm (Trennung auf Kieselgel G mit Chloroform-Methanol 6:1). Bahn 1: Partikel vor Inkubation 5 min auf 90°C erhitzt. Bahn 2: Partikel unbehandelt.

Ein Teil des aus Bahn 2 zurückgewonnenen Acyl-sg (40700 cpm) wurde mit 100 µl KOH-Wasser-Äthanol 1:1:10 (g/v/v) 30 min bei 50°C deacyliert. Das Produkt, welches dieselben Laufeigenschaften wie Steringlycosid und eine Aktivität von 37500 cpm (92%) aufwies, wurde anschließend mit inaktivem Steringlycosid fünfmal aus Tetrahydrofuran umkristallisiert. Die spezifische Aktivität in den fünf aufeinanderfolgenden Fraktionen betrug 1400, 1560, 1500, 1540 und 1510 cpm/mg. Damit ist die Identität des enzymatisch gebildeten Produkts mit Acyl-sg bewiesen.

Aus diesen Ergebnissen ziehen wir den Schluß, daß das in der Natur vorkommende Acyl-Steringlycosid durch Acylierung von Steringlycosid gebildet wird, wobei die OH-Gruppe in 6-Stellung des Hexose-Rests verestert wird².

Eine ähnliche Reaktion, bei der die OH-Gruppe in 6-Stellung von Monogalactosyldiglycerid acyliert wird, findet in homogenisierten Spinatblättern statt und wird durch ein lösliches Enzym katalysiert^{8,12}.

Aus der Tatsache, daß auch ausgewaschene Partikel ohne Zusatz von Kofaktoren Steringlycosid acylieren können, geht hervor, daß sowohl das Enzym als auch der Acyl-Donor an die Partikelstrukturen gebunden sein müssen. Wir sind zur Zeit damit beschäftigt, die Herkunft der auf das Steringlycosid übertragenen Acyl-Gruppe näher zu studieren.

Die Arbeiten wurden mit Unterstützung des Schweizerischen Nationalfonds durchgeführt.

W. EICHENBERGER und E. C. GROB

Institut für organische Chemie der Universität Bern

¹² E. HEINZ und A. P. TULLOCH, *Z. physiol. Chem.* 350 (1969) 493.

Chronik



Zum 70. Geburtstag von Herrn Dr. Dr. h.c. Adolf Krebs

Am 4. Oktober 1969 darf Herr Dr. Dr. h.c. Krebs seinen 70. Geburtstag feiern und auf ein erfolgreiches Schaffen und eine reiche wissenschaftliche Ernte zurückblicken.

Adolf Krebs wurde in der zürcherischen Landgemeinde Embrach geboren. In der Mittelschule in Winterthur wurde er vom bekannten Botaniklehrer KELLER für die Naturwissenschaften begeistert. Für das anschließende Berufsstudium fiel die Entscheidung auf die Chemie. Es hätte damals wahrscheinlich nur eines kleinen Anstoßes von außen bedurft, um den mit breiten Interessen und noch breiteren Begabungen ausgestatteten Studenten auf das medizinische Studium zu lenken. Der junge Wissenschaftler hat sich nach seinem Eintritt in die J.R. Geigy AG nicht mit abstrakter und einseitiger Chemie zufrieden gegeben. Für ihn galt es, die Chemie zum Ausgangspunkt einer breiten angewandten Forschung zu machen. Durch Selbststudium, konsequente Verfolgung der naturwissenschaftlichen Entwicklungen in der einschlägigen Literatur und Diskussionen mit Fachgelehrten erwarb er sich ein weit über dem Durchschnitt des Chemikers stehendes Wissen auf den Gebieten der Biologie, Biochemie und Medizin. So war er nicht unvorbereitet, als er im Jahre 1955 als Mitglied der Geschäftsleitung der J.R. Geigy AG die Leitung der gesamten wissenschaftlichen Belange übernahm. Dabei interessierte ihn besonders die pharmazeutische Forschung. Damit kam er mit Biologie und Medizin in noch engeren und direkten Kontakt.

Für sein profundes Wissen spricht auch die Tatsache, mit welcher Leichtigkeit er in der Schweiz, in Deutschland, in England und in den USA nicht nur bei berühmten Chemikern, sondern auch bei Biochemikern, Ärzten und Klinikern eine offene Tür für wissenschaftliche Diskussionen fand und wie er die dabei gewonnenen Erkenntnisse an seine Mitarbeiter weitergeben konnte. Dankbar und mit voller Überzeugung stellte er sich dafür in verschiedenen staatlichen und privaten Gremien zur Verfügung, wo es galt, sowohl den wissenschaftlichen Nachwuchs als auch die naturwissenschaftliche und medizinische Forschung an Hochschulen und Kliniken zu fördern.

Sein tiefgründiges Wissen und seine Initiative zur hohen Mehrung des Ansehens schweizerischen Schaffens, seine Mithilfe an der wertvollen Bereicherung des Arzneischatzes, sein

großes Verständnis und sein Weitblick für alle Anliegen der Medizin rechtfertigten die höchste akademische Ehrung, die eine Hochschule zu vergeben hat, in höchstem Maße: die medizinische Fakultät der Universität Basel verlieh im Jahre 1963 Herrn Dr. sc. techn. Adolf Krebs den Titel eines *Doctor medicinae honoris causa*. Im Jahre 1964 hat zudem die Eidgenössische Technische Hochschule seine großen Verdienste um die wissenschaftliche Forschung in der technischen Chemie und um die Heranbildung und Förderung des akademischen Nachwuchses mit der Verleihung des Doktors der technischen Wissenschaften ehrenhalber öffentlich gewürdigt.

Als vor bald fünf Jahren Herr Dr. Krebs von der aktiven Tätigkeit zurücktrat, bedeutete dies für ihn kein *otium cum dignitate*, vielmehr stellte er seine ungebrochene Arbeitskraft, seine langjährigen Erfahrungen und seine umfassenden Kenntnisse dem Wissenschaftsrat, zu dessen Mitglied er ernannt worden war, zur Verfügung. Der Ausbildung, der Nachwuchsförderung, der Erfassung der zahlen- und richtungsmäßigen Ausbildungsbedürfnisse und der auf diesen Grundlagen basierenden Planung an unseren Hochschulen galt in enger, kollegialer Zusammenarbeit mit dem leider zu früh verstorbenen Vorsitzenden, Herrn Professor IMBODEN, sein besonderes Interesse. Ein wesentlicher Teil seiner Tätigkeit während der letzten Jahre hat er diesen Problemen gewidmet. Die durch langjährige Erfahrung als verantwortlicher Forschungsleiter gewonnenen Kenntnisse und Erkenntnisse ermöglichten es ihm, zu den brennenden Fragen einer gesamtschweizerischen Forschungspolitik sachkundig Stellung nehmen zu können und Anregungen zu machen. Die Notwendigkeit der Koordination und der Schwerpunktbildung, nicht zuletzt auch im Sinne einer interdisziplinären Zusammenarbeit in der Bearbeitung größerer Forschungsprojekte, wurden zu Anliegen, mit denen sich der Wissenschaftsrat ganz besonders befaßte, um von der Gefahr einer Zersplitterung – die durch unsere Struktur begünstigt wird – zu warnen. Dem Jubilar möchten wir für seine verdienstvolle Tätigkeit im Interesse einer gesamtschweizerischen Wissenschaftspolitik herzlich danken. Unsere besten Wünsche begleiten ihn ins achte Dezennium.

Ehrungen

Ruzicka-Preis. Der Schweizerische Schulrat hat den Ruzicka-Preis für Chemie des Jahres 1969 Dr. RICHARD F. ERNST, Privatdozent und wissenschaftlicher Mitarbeiter am Laboratorium für physikalische Chemie der ETH Zürich, für seine Arbeit *Sensitivity Enhancement in Magnetic Resonance* verliehen.

Warner Chilcott Award. Anlässlich des 7. Internationalen Kongresses für klinische Biologie wurde Dr. MANUEL SANZ, Batelle-Institut, Genf, mit dem «Warner Chilcott Award» ausgezeichnet. Dieser Preis, der alljährlich von der kanadischen Gesellschaft für klinische Chemie verliehen wird, wurde Dr. SANZ für seine Arbeiten über die ärztliche Ultramikro-Analyse zugesprochen.

George-von-Hevesy-Preis. Bei der Eröffnung der 7. Jahrestagung der Gesellschaft für Nuklearmedizin in Zürich wurde im Beisein von 250 Wissenschaftlern aus 22 Ländern erstmals der George-von-Hevesy-Preis für Nuklearmedizin verliehen, und zwar an Dr. H. SAUL WINCHELL von der University of California, Berkeley, für seine erfolgreichen Arbeiten und Forschungen am äußerst kurzlebigen Positronenstrahler ^{11}C . Gleichzeitig wurde Prof. Dr. FELINGER, Wien, die Urkunde der Ehrenmitgliedschaft übergeben. Professor FELINGER war auf dem Kontinent einer der ersten, die sich der nuklearmedizinischen Forschungsmethoden bediente.

Universität Lausanne. Prof. Dr. H. PRINZBACH ist auf den 30. September 1969 von seinem 2. Lehrstuhl für Organische

Chemie an der Universität Lausanne zurückgetreten, um ein Ordinariat an der Universität Freiburg im Breisgau zu übernehmen. Zu seinem Nachfolger hat der Regierungsrat des Kantons Waadt Prof. Dr. JIRI SICHER zum Ordinarius für Organische Chemie an der Universität ernannt. Professor SICHER war Mitglied der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften und Abteilungsleiter an deren Institut für Organische Chemie sowie ordentlicher Professor an der Karls-Universität in Prag. Seit Herbst 1968 war er als Gastprofessor an der Universität Zürich tätig. Er ist Autor von etwa hundert Publikationen, vor allem auf dem Gebiet der Stereochemie und der Konformationsanalyse.

Universität Zürich. Professor Dr. JEAN LINDENMANN, Extraordinarius für experimentelle Mikrobiologie an der Medizinischen Fakultät, wurde zum Ordinarius befördert. – Es wurden gewählt: Prof. Dr. GÜNTHER RASCHE als Extraordinarius für Theoretische Physik und Prof. Dr. NORBERT STRAUMANN als Extraordinarius *ad personam* ebenfalls für Theoretische Physik.

Neuer Generaldirektor der Eurochemic. Zum neuen Generaldirektor der Eurochemic, einer Anlage der Europäischen Kernenergieagentur (ENEA) zur Wiederaufbereitung bestrahlter Kernbrennstoffe in Mol (Belgien), wurde als Nachfolger des Schweizer Dr. R. ROMETSCH der Franzose YVES LECLERCQ-AUBRETON ernannt. Dr. ROMETSCH wurde als «Inspector General» der Internationalen Atomenergie-Organisation (IAEO) nach Wien berufen.

† **Prof. Dr. Paul Scherrer.** In Zürich ist Prof. Dr. PAUL SCHERRER, ehemals Ordinarius für Physik an der ETH Zürich und Vorsteher des Physikalischen Instituts dieser Hochschule, in seinem 79. Altersjahr gestorben. Als Forscher führte Professor SCHERRER grundlegende Arbeiten über die Strukturbestimmung von Kristallen mit Röntgenstrahlen aus. Seit 1928 wandte er sich mehr und mehr der Kernphysik zu, deren Bedeutung er schon sehr früh erkannt hatte. Als Lehrer und Forscher wie auch als Präsident wissenschaftlicher Kommissionen hat er die Entwicklung der Physik in der Schweiz in entscheidender Weise gefördert und geprägt. Die ETH erhielt durch ihn eines der ersten Zyklotrone in Europa und errang eine führende Rolle auf allen Gebieten der Kernforschung. Zu den wichtigsten Ergebnissen sind Absorptionsmessungen und Spektroskopie der Betastrahlen, die Entdeckung des Kernphotoeffekts an schweren Kernen und Neutronenuntersuchungen zu zählen. Als im Jahre 1946 die friedliche Anwendung der Atomenergie in greifbare Nähe rückte, ernannte der Bundesrat Professor SCHERRER zum Präsidenten der Schweizerischen Studienkommission für Atomenergie, welche bis 1958 eine wichtige Rolle zur Förderung und Koordinierung der Kernforschung an den schweizerischen Hochschulen spielte. Der Verstorbene war auch maßgeblich an der Gründung und Entwicklung des CERN (Centre Européen de Recherches Nucléaires) in Genf und der Reaktor AG, des schweizerischen Reaktorforschungszentrums, beteiligt gewesen.

Informationen

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 6. November: Prof. Dr. E. BAYER (Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Tübingen), Molybdän- und eisenhaltige Enzyme der Stickstoffassimilation und Modellkomplexe. – 20. November: Prof. Dr. E. ZIEGLER (Institut für Organische Chemie der Karl-Franzens-Universität, Graz), Zur Chemie der Ketene (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie der Universität Basel).

Berner Chemische Gesellschaft. 24. Oktober: Prof. Dr. A. RABENAU (Aachen), Hydrothermalsynthesen in sauren Medien als Methode in der präparativen anorganischen Chemie. – 14. November: Dr. H. LEHMKUHL (Mühlheim), Komplexe von Organo-Aluminium-Verbindungen mit elektronenaffinen Kohlenwasserstoffen (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Bern).

Chemische Gesellschaft Freiburg. 4. November: Prof. Dr. W. SCHNEIDER (Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH Zürich), Moderne Chemie und Hochschulreform. – 18. November: Prof. Dr. S. HÜNIG (Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg), Reversible Redoxsysteme mit stabilem Radikalion (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Chemischen Instituts der Universität Freiburg).

Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Section de Chimie. 5. November: Prof. Dr. V. PRELOG (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich), Geometrische Grundlagen der Stereoisomerie. – 19. November: Prof. Dr. H. SCHMID (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), Aromatische sigmatropische Umlagerungen (17.30 h., Ecole de chimie, Auditoire XII, Lausanne).

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich. 6. November: Dr. J. P. GALVIN (DuPont de Nemours & Co., Wilmington, USA), Luminescence of AgX at Low Temperatures (17.15 Uhr im Hörsaal 22f, Clausiusstraße 25, Zürich).

Anwendungen der radioaktiven Tracer-Technik und der Flüssigkeits-Szintillations-Spektrometrie in Chemie und Biologie. Das Gerichtlich-Medizinische Institut der Universität Bern führt vom 22. bis 24. Oktober 1969 (mit finanzieller und organisatorischer Unterstützung der Beckman Instruments International in Genf) in seinen Räumlichkeiten einen Kurs über «Anwendungen der radioaktiven Tracer-Technik und der Flüssigkeits-Szintillations-Spektrometrie in Chemie und Biologie» durch. Interessenten können sich mit dem Kursleiter, Herrn Dr. CH. SCHLATTER, Gerichtlich-Medizinisches Institut der Universität Bern, Bühlstraße 20, 3000 Bern, Telephon 031/236404, für weitere Auskunft in Verbindung setzen.

Konferenz über Luftverschmutzung und Wasserkonservierung. Vom 21. bis 23. Oktober 1969 organisiert die britische Non-Ferrous Metals Research Association in Basel eine Internationale Konferenz über Luftverschmutzung und Wasserkonservierung in der Kupfer- und Aluminiumindustrie. Während der Dauer der Veranstaltung findet im Konferenzsaal eine Ausstellung statt, die Einblick in das Schaffen der britischen Vereinigung gibt. Auskunft erteilt The British Non-Ferrous Metals Research Association, Euston Street, London NW 1.

Surface 69 mit Fachtagungen. In Verbindung mit der 2. Internationalen Fachmesse für die Oberflächenbehandlung, Surface 69, die vom 19. bis 25. November 1969 in den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel stattfindet, werden – ebenfalls in der Schweizer Mustermesse – zwei Fachtagungen durchgeführt, nämlich die Jahrestagung der Schweizerischen Galvanotechnischen Gesellschaft (20./21. November 1969) und die 64. Gesamtarbeitstagung der Schweizerischen Vereinigung der Lack- und Farbenchemiker (24. November 1969). An der Tagung der Schweizerischen Galvanotechnischen Gesellschaft kommen aktuelle Probleme der Galvanotechnik sowie Abwasserprobleme zur Sprache, während sich die Schweizerische Vereinigung der Lack- und Farbenchemiker mit dem Thema

der Verhinderung der Korrosion durch kunststoffhaltige Beschichtung beschäftigt wird.

Chemische und physikalische Grundlagen der Veredlung synthetischer Fasern ist das Thema eines technischen Forums, das vom Verein der Textilchemiker und Coloristen (VTCC) im Rahmen der Internationalen Föderation Textilchemischer und Coloristischer Vereine (FIACIC) vom 5. bis 11. April 1970 auf Schloß Elmau in den bayrischen Alpen durchgeführt wird. Anmeldeformulare und weitere Auskünfte sind erhältlich bei Dr. B. KERRES, c/o Girmes-Werke AG, Postfach 29, D-4155 Grefrath (Deutschland).

Neue Fachmesse in Utrecht. Vom 2. bis 9. April 1970 wird in den Gebäuden der Königlich-Niederländischen Messe in Utrecht erstmals die Fachmesse Enprodex 70 veranstaltet, die die drei Ausstellungsgruppen «Energie und Elektrotechnik», «Reinhaltung von Luft und Wasser», «Wartung und Versorgung», umfassen wird. Die Messe wird von Vortragsveranstaltungen ergänzt. Für nähere Auskunft wende man sich an die Koninklijke Nederlandse Jaarbeurs, Utrecht (Niederlande).

Euchem-Konferenz über Stereochemie. In der Woche vom 3. bis 9. Mai 1970 wird auf dem Bürgenstock bei Luzern die 5. Euchem-Konferenz über Stereochemie stattfinden. Die Teilnehmerzahl ist begrenzt. Interessenten werden gebeten, ihre Anmeldung bis spätestens am 10. Januar 1970 an den Präsidenten, Professor E. HAVINGA, Chemische Laboratoria, Rijksuniversiteit Leiden, Postbox 75, Leiden (Holland), zu richten.

1. *Internationale Konferenz über statische Elektrizität.* Die Arbeitsgruppe «Statische Elektrizität in der Industrie» der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen veranstaltet in Zusammenarbeit mit dem Österreichischen Verband für Elektrotechnik vom 3. bis 6. Mai 1970 in Wien erstmals eine Internationale Konferenz über statische Elektrizität. Diese Konferenz wird gleichzeitig die 93. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen sein. Die beiden folgenden Themen sollen behandelt werden: A. Theoretische, experimentelle und industrielle Untersuchungen über die Entstehung und das Abfließen elektrostatischer Aufladungen an und in festen, flüssigen und gasförmigen Stoffen. B. Fragen der Sicherheit gegenüber der elektrostatischen Aufladung bei industriellen Prozessen. Auskunft erteilt Dipl. Ing. E. CZEJKA, BVFA Arsenal, Objekt 221, A-1030 Wien.

Internationales Symposium über Probleme des Geruchs und Geschmacks. Vom 17. bis 19. Juni 1970 findet in Genf ein Internationales Symposium über Probleme des Geruchs und Geschmacks statt. Es steht unter der Schirmherrschaft der Firma Firmenich & Cie und wird anlässlich ihres Jubiläums zum 75-jährigen Bestehen veranstaltet, unter dem Ehrenpräsidium von Prof. Dr. L. RUZICKA, Zürich. Präsident des Symposiums ist Professor O. REVERDIN, Genf, unterstützt von den Vizepräsidenten Professor M. R. KARE, Philadelphia, Professor J. LEMAGNEN, Paris, und Professor D. OTTOSON, Stockholm. Die Vorträge behandeln Probleme aus den Themenkreisen der Physiologie und Neurophysiologie und beschäftigen sich außerdem mit der Theorie des Geruchs und Geschmacks sowie den Beziehungen zwischen molekularer Struktur und organoleptischen Eigenschaften chemischer Verbindungen. Weitere Informationen und das vorläufige Programm sind erhältlich beim Sekretariat des Symposiums, Postfach 124, 1211 Genf 8. Die Teilnehmerzahl ist beschränkt.

Tagung Biochemische Analytik 70 mit Internationaler Fachausstellung Analytica 70. Für diese Veranstaltungen, die in der Zeit vom 29. April bis 2. Mai 1970 in München stattfinden, sind Unterlagen für die Anmeldung von Kurzvorträgen und Filmen,

sowie zu verschiedenen Praktika über 1. Gas-Chromatographie, 2. Kombination Gas-Chromatographie/Massenspektrometrie, 3. Mikroskop-Photometrie, erhältlich bei PD Dr. H. SCHIEVELBEIN, Institut für Klinische Chemie und Klinische Biochemie der Universität, Nußbaumstraße 20, D-8 München 15 (Deutschland). Anmeldeschluß ist am 15. November 1969.

Preis Biochemische Analytik. Die Firma Boehringer, Mannheim, hat einen «Preis Biochemische Analytik» gestiftet. Der Preis ist mit 10 000 DM dotiert und wird für hervorragende Arbeiten auf dem Gebiet der biochemischen Analytik alle zwei Jahre anlässlich der Tagung über Biochemische Analytik vergeben. Für die erste Verleihung während der Tagung 1970 können Arbeiten, die in der Zeit vom 1. Januar 1968 bis 31. Dezember 1969 publiziert oder zur Publikation angenommen sein müssen, bis spätestens am 15. Januar 1970 in dreifacher Ausfertigung eingereicht werden an das Tagungssekretariat, PD Dr. H. SCHIEVELBEIN, Institut für Klinische Chemie und Klinische Biochemie der Universität, Nußbaumstraße 20, D-8 München 15 (Deutschland).

Einführungen in Kern- und Reaktorphysik sowie Strahlenschutz. Die Bernischen Kraftwerke (BKW) hatten im Frühling 1967 am Technikum Burgdorf einen Kurs für nukleare Grundausbildung durchgeführt, der sich an Ingenieure HTL richtete. Die damals gehaltenen Vorträge sind nun inzwischen in vier Bänden herausgegeben worden, wobei die BKW bereit sind, sie auch einem größeren Interessentenkreis zum Selbstkostenpreis zugänglich zu machen. Es handelt sich um *Kernphysik*, Band 1 und 2, von P. STOLL und J. BRANGER, 158 bzw. 171 Seiten, Preis je Fr. 13.—, *Reaktorphysik*, von H. R. LUTZ, 215 Seiten, Preis Fr. 16.50, sowie *Strahlenschutz*, von C. VUILLEUMIER, 167 Seiten, Preis Fr. 13.—. Die Bände können bei der Abteilung Sekretariat und Information der Bernischen Kraftwerke AG, Viktoriaplatz 2, 3000 Bern, angefordert werden.

Meßtechnik im Korrosionsschutz. Im Oktober 1969 erscheint ein Bericht über die Internationale Konferenz «Euromeskor», die im Jahre 1968 in Prag als 42. Veranstaltung der Europäischen Föderation Korrosion durchgeführt wurde. Der dreiteilige Sammelband enthält den Wortlaut der 40 Vorträge über Meßmethoden, die in der Korrosionsforschung und auf dem Gebiet des Materialschutzes Anwendung finden. Die Vorträge werden in der jeweiligen Originalsprache (Deutsch, Englisch oder Französisch) veröffentlicht. Der Sammelband ist zum Preis von \$ 12.00 zu beziehen beim Staatlichen Forschungsinstitut für Materialschutz, U mestanského pivovaru 4, Praha 7 (Tschechoslowakei).

Synthesis—International Journal of Methods in Synthetic Organic Chemistry. Im Verlag Georg Thieme, Stuttgart, und Academic Press, New York/London, ist im September 1969 das erste Heft einer neuen Zeitschrift mit dem obenstehenden Titel herausgekommen. Das Ziel von *Synthesis* ist es, über die neuesten Erfolge und Möglichkeiten der organischen Synthese zu berichten und eine Gesamtschau des organisch-synthetischen Fortschritts zu vermitteln. Die *Synthesis* wendet sich hauptsächlich an die organischen Chemiker an Hochschulen und in der Industrie, an fortgeschrittene Studenten sowie an die Chemiker der organischen, pharmazeutischen und biochemischen Forschung. Die Beiträge erscheinen in deutsch oder englisch. Jeder Artikel enthält eine Zusammenfassung in englischer Sprache. Als Redaktoren zeichnen G. SCHILL, Freiburg im Breisgau, M. SCHLOSSER, Heidelberg, G. SOSNOVSKY, Milwaukee (Wis.), H. J. ZIEGLER, Basel. Die Zeitschrift soll monatlich im Umfang von etwa 52 Seiten erscheinen. Das Abonnement kostet jährlich DM 140.—.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Die Generalversammlung

des Jahres 1970 wird Samstag, den 31. Januar, in Zürich abgehalten. Das Thema des wissenschaftlichen Teiles lautet:

Probleme der Chemieausbildung an Hochschulen, Techniken und Gymnasien

Der Besuch der Vorträge ist für alle Interessenten frei. Das genaue Programm der Versammlung wird in einer späteren Nummer der *Chimia* veröffentlicht.

Neue Mitglieder

Marco Roesli, dipl. Chem., Institut de Chimie, Bellevaux 51, 2000 Neuchâtel

Hans-Peter Hugener, dipl. Chem. HTL, Cité Bellevue 3, 1700 Fribourg

Anton Gerner, dipl. Chem. HTL, Hinterdorf 380, 9492 Eschen FL
Dr. Eugen Hauser, Kantonschemiker, Am Bach 11, 8750 Glarus
Dr. G. Gabriel, dipl. Ing., Brunnenstraße 2, 8304 Wallisellen

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

Wirtschaft

Schweizerische chemische Industrie

Schweizerische Gesamtausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Juli 1969, kumulativ für Januar bis Juli 1969, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres (Beträge in 1000 Franken)

Warengruppen	Juli 1969	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan. bis Juli 1969	Juli 1968	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan. bis Juli 1968
Maschinen und Apparate	429 576	24,2	2 490 237	343 130	22,5	2 101 702
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	114 736	6,5	713 638	107 685	7,1	594 563
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	74 717	4,2	455 236	61 170	4,0	401 492
Diverse Fahrzeuge	9 141	0,5	67 835	10 891	0,7	74 151
Diverse Metalle	106 634	6,0	677 960	87 535	5,7	594 315
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	58 732	3,3	430 593	57 634	3,8	401 070
Uhren	209 416	11,8	1 315 320	174 025	11,4	1 209 369
Chemische Erzeugnisse	377 681	21,3	2 491 758	337 095	22,1	2 092 944
Textilien (ohne Position 5910.01)	141 974	8,0	1 006 817	121 264	8,0	847 081
Übrige Warengruppen	251 141	14,2	1 478 431	224 888	14,7	1 321 896
Total	1 773 748	100,0	11 127 825	1 525 317	100,0	9 638 583
Zuwachsrates gegenüber dem Vorjahr (in %):	+ 16,3		+ 15,5	+ 26,5		+ 13,6

Schweizerische Gesamteinfuhr

Warengruppen	Juli 1969	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan. bis Juli 1969	Juli 1968	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan. bis Juli 1968
Maschinen und Apparate	214 348	10,7	1 265 438	203 405	11,4	1 136 455
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	109 302	5,4	681 899	90 146	5,0	568 556
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	47 306	2,4	291 369	36 617	2,0	230 792
Diverse Fahrzeuge	166 107	8,3	1 164 848	202 480	11,3	1 176 295
Diverse Metalle	243 091	12,1	1 428 990	186 211	10,4	1 114 808
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	67 559	3,4	433 571	49 743	2,8	427 566
Uhren	11 685	0,6	76 245	8 491	0,5	61 642
Chemische Erzeugnisse	225 460	11,3	1 462 060	209 807	11,7	1 233 789
Textilien (ohne Position 5910.01)	169 954	8,5	1 190 681	136 506	7,6	987 904
Übrige Warengruppen	747 502	37,3	4 588 406	668 231	37,3	4 136 538
Total	2 002 314	100,0	12 583 507	1 791 637	100,0	11 074 345
Zuwachsrates gegenüber dem Vorjahr (in %):	+ 11,8		+ 13,6	+ 22,3		+ 7,1

Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Juli 1969, verglichen mit Juli des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen (Beträge in 1000 Franken)

Warenbezeichnung	Kapitel	Export				Import			
		Juli 1969	Total Jan. bis Juli 1969	Juli 1968	Total Jan. bis Juli 1968	Juli 1969	Total Jan. bis Juli 1969	Juli 1968	Total Jan. bis Juli 1968
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	5222	40604	4406	32432	19618	134866	21588	123921
Organische chemische Erzeugnisse	29	127191	847116	108829	709326	72739	469877	66276	384077
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	83265	497907	77579	455727	13982	97905	13106	88077
Chemische Düngemittel	31a	100	1237	72	1273	7096	35433	8715	33445
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitten; Tinten	32	79497	508895	77377	446212	16617	103164	15394	89487
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	16737	116553	15348	95305	9007	56026	8178	50930
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	9017	59731	7971	47253	7415	42311	5523	33877
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	737	5489	689	4714	1984	15784	1726	12757
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetall-Legierungen; leicht entzündliche Stoffe	36b	357	2294	330	2129	865	16833	719	3220
Chemische Erzeugnisse für photographische Zwecke	37c	59	388	64	392	885	5118	914	5054
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	28923	236275	19445	151555	10732	84052	10746	71260
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39d	21331	140956	20440	117387	43495	276548	36304	220007
Diverse Chemikalien und Rohstoffe gemäß Erläuterung	Div.e	5245	34313	4545	29239	21025	124143	20618	117677
Total		377681	2491758	337095	2092944	225460	1462060	209807	1233789
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):		+ 12,0	+ 19,1	+ 38,8	+ 15,1	+ 7,5	+ 18,5	+ 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.

Singapur. Die neuen Kontrollbestimmungen für bestimmte Medikamente wurden von der Regierung von Singapur mit Verordnung vom 21. Juli 1969 in Kraft gesetzt. Nach den in dem «Drugs Act, 1969» enthaltenen Bestimmungen wird die Einfuhr von Amphetaminen und ähnlichen Substanzen, die im einzelnen in einem Anhang zum Gesetz festgelegt sind, kontrolliert. Der Besitz dieser Medikamente ohne behördliche Ausnahmegenehmigung oder Verschreibung ist strafbar.

Griechenland. Die Importbestimmungen für Arzneimittel wurden neu geregelt. Die wichtigsten neuen Bestimmungen lauten:

1. Bei Importen von registrierten Arzneimitteln ist ein Antrag an die Direktion für Medikamente und Apotheken im Ministerium für öffentliche Gesundheit zu richten.
2. Bei Importen von Kleinsendungen von Arzneimitteln für den Privatgebrauch ist ein Antrag an die zuständige soziale Fürsorgestelle des Empfängerwohnortes zu richten.

3. Bei Importen von nicht registrierten Medikamenten ist ein Antrag an den obersten Gesundheitsrat zu richten.
4. Die Einfuhr von Ärztemustern, auch in den üblichen Handelsverpackungen, sind unbeschränkt zugelassen, wenn die Mustersendungen ungeöffnet über die zentralen Fürsorgestellen an staatliche oder kommunale Krankenanstalten gehen und sofern sich diese Anstalten zur Verwendung der Präparate bereit erklären.

Uganda. Unter gleichzeitiger Aufhebung der bisher gültigen Liste der lizenzpflichtigen Waren hat der Minister für Handel und Industrie am 25. Mai 1969 eine neue Warenliste bekanntgegeben. In dieser Liste sind alle Güter aufgeführt, die nur auf Grund einer Einfuhrlizenz eingeführt werden dürfen.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Bücherbesprechungen

Carbene, Carbenoide und Carben-Analoga. Von W. KIRMSE. Chemische Taschenbücher, Band 7. Herausgegeben von W. FOERST und H. GRÜNEWALD. XII + 260 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1969. Broschiert DM 18,-. – Einer knappen Übersicht über Modellbetrachtungen, Spinzustände und spektroskopische Untersuchungen schließen sich die Reaktionen der Carbene in der Gasphase und in Lösung an. Den Carbenoiden mit ihrer erhöhten Selektivität sowie den intramolekularen Umwandlungen sind je ein besonderes Kapitel gewidmet. Präparative Anwendungen – Synthese von Cyclopropanderivaten und deren Reaktionen – werden in einem weiteren inhaltlich reichen Abschnitt beschrieben. Eine kurze Zusammenfassung über Atome und Molekülfragmente mit carbenanalogen Elektronenzuständen der IV., V., und VI. Hauptgruppe begrenzen den einem Taschenbuch angemessenen Umfang. – Seit der im Jahre 1964 vom gleichen Autor erschienenen Darstellung der Carbenchemie hat die Bedeutung dieses Gebietes insbesondere durch die Carbenoide, zu denen auch die Carbenkomplexe zu zählen sind, zugenommen. Dies wird in diesem Band an den 1059 zitierten Originalarbeiten, von denen über 700 aus den Jahren 1964–1968 stammen, sichtbar. Wer sich über die Chemie der Carbene und Carbenoide informieren will oder raschen Zugang zur Originalliteratur der letzten Jahre sucht, muß zu dieser überaus preiswerten Zusammenfassung greifen.

R. Keese

Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie. 3., völlig neu bearbeitete Auflage. Herausgegeben von W. FOERST. Redaktion: HERTHA BUCHHOLZ-MEISENHEIMER. Band 19: *Zement-Zwischenprodukte*. X + 418 Seiten. Gebunden DM 120,-. Gesamtregister: 354 Seiten. Gebunden DM 80,-. Verlag Urban & Schwarzenberg, München/Berlin/Wien 1969. – Die Herausgeber haben mit dem neuen Band und dem für sich getrennt erscheinenden Gesamtregister die dritte Auflage des «Ullmann» abgeschlossen. Eine tabellarische Übersicht organischer «Zwischenprodukte» (147 S.) füllt allein mehr als ein Drittel des Bandes 19. Weiter sind den beiden Metallen «Zink» und «Zinn» mit ihren Legierungen und Verbindungen je drei Abschnitte gewidmet (107 S. bzw. 31 S.). Darüber hinaus werden die Stichworte «Zement» (33 S.), «Zucker» und «Zuckerwaren» (zusammen 62 S.), «Zirkonium und Verbindungen» (24 S.), «Zündwaren» (9 S.) und «Zimtsäure» (4 S.) behandelt. – Bei dem jetzt mit 2 systematischen und 17 lexikalischen Bänden vorliegenden Werk ist das neu hinzugekommene Gesamtverzeichnis speziell hervorzuheben. Mit seiner überaus sorgfältigen Redigierung ist die Erschließung des in zwanzig Bänden enthaltenen Wissensgebietes gewährleistet. – Das fertiggestellte Werk hat eine erheblich längere Erscheinungsdauer beansprucht, als ursprünglich vorgesehen war. Andererseits übersteigt auch der Umfang der Neuauflage die anfänglich ins Auge gefaßte Bandzahl um etwa die Hälfte. Seit dem Erscheinen des ersten Bandes (1951) sind fast achtzehn Jahre vergangen. Wer konnte bei allem Optimismus im Zeitpunkt des Entschlusses zur Neubearbeitung des «Ullmann» – kurz nach Beendigung des letzten Weltkrieges – eine solche Expansion in Wissenschaft und Technik voraussehen, wie sie diese Epoche tatsächlich hervorgebracht hat? Der nicht enden wollende Strom von Neuentdeckungen und technischen Umwälzungen hat den Abschluß der Encyclopädie – sollte das Werk dieser Entwicklung gerecht werden – um Jahre zurückgehalten. – Es ist selbstverständlich, daß die Zeitdifferenz sich heute in der verschiedenen Aktualität der einzelnen Bände bemerkbar machen muß. Diese Tatsache darf indessen den Herausgebern nicht zum Vorwurf gemacht werden, denn die gesamte wissenschaftliche und technische Literatur ist dieser steten Wandlung unterworfen. Inhaltlich und drucktechnisch kann allgemein der dritten Auflage des «Ullmann» das beste Zeugnis ausgestellt werden. Er nimmt auch weiterhin in der einschlägigen Fachliteratur eine Vorzugsstellung ein. – Redaktion und Mitarbeiterstab verdienen für die umfassende und lebendige Darstellung der technischen Chemie Anerkennung und Dank. Um das Werk abzurunden und die naturgemäß im Laufe der Jahre entstandenen Lücken zu schließen, wird noch dieses Jahr ein Ergänzungsband des «Ullmann», betitelt *Neue Verfahren, neue Produkte, heutige Lage*, herauskommen.

H. Ammann

Structure and Stability of Biological Macromolecules. Herausgegeben von S. N. TIMASHEFF und G. D. FASMAN. Biological Macromolecules Series, Vol. 2. X + 694 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Gebunden \$ 33.50. – Der zweite Band der «Biological Macromolecules Series» beschäftigt sich praktisch ausschließlich mit der Konformation biologischer Makromoleküle, und zwar überwiegend mit Proteinen. Auf Probleme der Konstitution und Konfiguration

wird nicht eingegangen; sie sollen offenbar in den geplanten weiteren Bänden behandelt werden. Assoziationen werden in verschiedenen Kapiteln gestreift, aber nicht zusammenfassend dargestellt. Das erste Kapitel (H. DE VOE, Theory of the Conformations of Biological Macromolecules in Solution, 62 Seiten) faßt die bisherigen theoretischen Ansätze zur Berechnung von Protein-Konformationen zusammen. Auf experimentelle Unterlagen wird nicht eingegangen. Das Problem wird in zwei Teilprobleme unterteilt, nämlich Assoziation und Helix/Knäuel-Übergänge. Im Artikel von R. LUMRY und R. BILTONEN, Thermodynamic and Kinetic Aspects of Protein Conformations in Relation to Physiological Function, 142 Seiten, wird zunächst untersucht, ob und wie man von Untersuchungen an niedermolekularen Modellen stammende thermodynamische Daten zur Untersuchung der Konformationsgleichgewichte von Proteinen heranziehen kann. Die weiteren Ausführungen über die Rolle von Proteinen bei physiologischen Prozessen stützen sich vor allem auf Untersuchungen an Chymotrypsinogen und α -Chymotrypsin und dort wiederum auf eigene Arbeiten der Autoren. Der Aufsatz überschneidet sich teilweise mit dem folgenden von J. F. BRANDTS, Conformational Transitions of Proteins in Water and in Aqueous Mixtures, 78 Seiten, obwohl natürlich die Betrachtungsweise etwas verschieden ist. In diesem Aufsatz werden die für die Stabilität von Proteinmolekülen wichtigen Faktoren sowie die Thermodynamik und Kinetik der Denaturierung und die Einflüsse des Lösungsmittels auf die Proteinstruktur behandelt. Das letztere Problem wird von J. A. RUPLEY in seinem Artikel «The Comparison of Protein Structure in the Crystal and in Solution», 61 Seiten, aufgegriffen und mit größerer Ausführlichkeit in bezug auf Gleichgewichte, Kinetik und Reaktionen behandelt. Alle diese Artikel und auch der sehr ausführliche von P. H. VON HIPPEL und T. SCHLEICH, The Effects of Neutral Salts on the Structure and Conformational Stability of Macromolecules in Solution, 158 Seiten, beschäftigen sich fast ausschließlich mit Proteinen und Proteinmodellen. Die Konformationen einiger Polysaccharide werden in der Übersichtsarbeit von A. L. STONE, Conformations of Hexose Polysaccharides in Solution, 63 Seiten, beschrieben. Von dem guten Willen der Herausgeber, die künstlichen Schranken zwischen den verschiedenen Typen von Makromolekülen niederzureißen und eine einheitliche Darstellung zu geben, spürt man allerdings nur in dem letzten Aufsatz einen leisen Hauch, nämlich in dem Bericht von H. SUSI, Infrared Spectra of Biological Macromolecules and Related Systems, 89 Seiten. In dieser Arbeit wird außer auf die methodischen Aspekte auch auf die Ergebnisse an Polypeptiden, Proteinen, Nukleosiden, Nukleotiden und Nukleinsäuren eingegangen. Das ganze Werk ist sehr anregend und enthält an erfreulich vielen Stellen eine freimütige Diskussion der noch offenen Probleme. Die redaktionelle Bearbeitung scheint dagegen etwas zu kurz gekommen zu sein, vor allem das Stichwortverzeichnis. So sucht man vergeblich das Stichwort «Assoziation» (das sogar in der Überschrift eines Abschnittes von Kapitel 1 vorkommt). Dem Ungeübten könnten auch die unterschiedlichen Bezeichnungen Mühe bereiten. Während alle anderen Autoren den Ausdruck Konformation benutzen, wird z. B. im Kapitel 1 für die gleiche Strukturgröße der (bei Physikern meist übliche) Begriff «Konfiguration» verwendet. Der Referent ist auch nicht sicher, ob der Begriff der Theta-Lösung allen mit biologischen Makromolekülen Arbeitenden so vertraut ist, daß die gegebenen Erläuterungen genügen; der Begriff (obwohl z. B. auf S. 369 verwendet) fehlt übrigens ebenfalls im Stichwortverzeichnis. Die Ausstattung ist – wie nun schon vom Verlag Dekker gewohnt – hervorragend.

Hans-Georg Elias

Evolutionary Operation. A Method for Increasing Industrial Productivity. Von G. E. P. BOX und N. R. DRAPER. XII + 237 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1969. Gebunden 103 s. – Chapter 1: The basic ideas. Chapter 2: Simple statistical principles on which EVOP is based. Chapter 3: The 2² and 2³ factorial designs. Chapter 4: Worksheets for two-variable EVOP programs. Chapter 5: Worksheets for three-variable EVOP programs. Chapter 6: Some aspects of the organization of Evolutionary Operation. Chapter 7: EVOP, optimization and variations of EVOP. Chapter 8: Comments and questions on EVOP. Four appendices and seven statistical tables. – Evolutionary operation (EVOP) was first described nearly 20 years ago by Prof. Dr. G. E. P. Box and his co-workers in the Dyestuffs Division of Imperial Chemical Industries Ltd. This book now describes the philosophy and practice of EVOP in a clear and simple manner, incorporating the experienced gained in its subsequent application to industrial manufacturing processes, mainly in the chemical and

related industries. – The EVOP technique consists of applying small, systematic disturbances to the normal values of two or three operating variables, e.g. reaction temperature, concentration and/or type of catalyst etc., and measuring the responses of the process, e.g. yield, colour of product etc. corresponding to the various sets of operating conditions. Because of experimental errors in sampling and analysis and also because of uncontrolled fluctuations in other operating variables, the measured responses of the process are subject to error. Therefore EVOP is applied cyclically, whereby several cycles of each set of operating conditions are applied, so that the mean responses of the process become progressively more precise. A decision can then be taken as to whether an improved set of operating conditions has been found. If so this set becomes the new normal process and EVOP continues with the objective of further improvement. – The EVOP philosophy is that an industrial process should be operated to produce not only a saleable product, but also *information* as to how the process should evolve, in the sense of improving qualitatively or quantitatively the product. – This new book is direct and practical, although it is written by professional statisticians. It can profitably be read and appreciated by someone having little mathematical or statistical background, although Chapters 2 and 3 should be included if a more fundamental understanding is needed. However the book is intended for the person who wishes to apply EVOP and so it includes worksheets, detailed examples and advice on many practical questions, e.g. organising and action committees. The day-to-day application is made by relatively unskilled process operators and the interpretation of their results, which are recorded on an information board in the plant, is made by the plant manager, advised by a small technical committee. – There is no doubt that EVOP has shown profitable application to the improvement of many processes and persons who are responsible for efficient industrial production should be fully aware of this technique. They will find an excellent and authoritative introduction in this book.

J. R. Bourne

Handbook of Organometallic Compounds. Edited by N. HAGIHARA, M. KUMADA and R. OKAWARA. XVIII + 1044 pages. Benjamin Press, New York / Amsterdam 1968. Fr. 159.–. – This is a handbook which has been translated from the Japanese and updated in the English edition into 1967. As the editors state in the Preface, it is intended to be a general handbook of organometallic compounds, namely organic compounds of the alkali metals, the alkaline-earth metals, boron, aluminium, gallium, indium, thallium, silicon, germanium, tin, lead, phosphorus, arsenic, antimony, bismuth, selenium, tellurium, polonium, the transition metals zinc, cadmium and mercury. It is estimated that some 6400 derivatives are listed together with their structures, methods of preparation, physical properties and data, reactivity, uses and references. In addition there is a Part II of Short Explanations of Technical Terms commonly used in organometallic chemistry and an Index of the compounds listed. – It will be apparent that, in view of the number of compounds listed and the number of pages contained in this volume, the descriptions must be brief. Not only that, the coverage must also be highly selective. The editors are aware of these limitations and have restricted their selections on the basis of the criteria of fundamental importance and frequency of use. For example, the section on arsenic, antimony and bismuth occupies 39 pages, while M. DUB requires over 900 pages for a comprehensive survey of the same metals in *Organometallic Compounds* (1968). – This handbook, then, is a mini-Beilstein of organometallic compounds and as such is of limited use. With a modern library available, one would be advised to resort to other volumes providing a wider range of information.

H. H. Zeiss

Chelates in Analytical Chemistry, Vol. 2. A Collection of Monographs. Herausgegeben von H. A. FLASCHKA und A. J. BARNARD jr. XVI + 398 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Gebunden \$ 19.75. – Der zweite Band dieser Reihe enthält die folgenden Beiträge: 1. Monoarylazo- und Bis(arylazo)-Derivate der Chromotropsäure als photometrische Reagenzien (91 Seiten, 178 Zitate); 2. Die Anwendung von Chelatbildnern bei elektrometrischen Titrations mit zwei polarisierbaren Elektroden (22 Seiten, 70 Zitate); 3. Chelatbildner als Fällungsmittel für Metalle: Fortschritte während der Periode 1960–1965 (31 Seiten, 203 Zitate); 4. Analytische Anwendungen der Schiffischen Basen (28 Seiten, 66 Zitate); 5. Selektivität und analytische Anwendung von Dimethylglyoxim und verwandten Oximen (33 Seiten, 95 Zitate); 6. Chelate und Komplexbildner in der analytischen Chemie von Niob und Tantal (127 Seiten, 311 Zitate). – In diesem sehr schön ausgestatteten Buch fällt sofort die große Zahl der zitierten Arbeiten, die mehrheitlich in den letzten Jahren publiziert wurden, auf. Mehr als 50% aller Arbeiten sind nach 1960 veröffentlicht

worden. Nebst genauen Vorschriften für die Bestimmung von Metallen sind darin auch ausführliche Beschreibungen der Komplexchemie der behandelten Systeme zu finden. Man kann sich natürlich fragen, ob es wirklich notwendig sei, mehr als 100 Seiten über Niob und Tantal zu schreiben, doch geben die Autoren damit eine gute Einführung in die Komplexchemie dieser beiden Metalle in wässriger Lösung, wie sie sonst nirgends in dieser Art zusammengefaßt zu finden ist. An manchen Stellen fällt es schwer, sich mit der Auffassung und Ausdrucksweise der Autoren einverstanden erklären zu können. Im ersten Beitrag z.B. wird man kaum davon überzeugt, daß in den Komplexen der behandelten Liganden oft nur der Sauerstoff und nicht der Stickstoff als Donoratom wirkt. Der Komplexchemiker von heute verwendet den Ausdruck «penetration complexes» (S. 153) nicht mehr, weil damit keine saubere und vernünftige Klassifizierung der Komplexe erreicht wird. Im letzten Beitrag werden die Stabilitätskonstanten der Mischkomplexe «Nb-EDTA-pyroc» und «Ta-EDTA-pyroc» (pyroc = Pyrocatechol) aufgeführt $[\text{Nb-EDTA-pyroc}]/[\text{Nb-pyroc}][\text{EDTA}]$ usw., die für den Leser kaum nützlich sein können, weil z.B. nicht eindeutig feststeht, ob man für die Konzentration (EDTA) die Konzentration der vierprotonigen Säure oder die Summe der Konzentrationen der Spezies des nicht am Metall gebundenen Liganden einzusetzen hat. Im letzteren Fall wäre jedoch die Angabe des pH-Wertes, für welchen die Konstante gilt, notwendig.

G. Anderegg

The Organic Compounds of Lead. Von H. SHAPIRO und F. W. FREY. XIV + 486 Seiten. Interscience-Wiley, New York/London 1969. Gebunden 170 s. – Erstmals wird die Chemie der Organobleiverbindungen in einer neuzeitlichen Form zusammenfassend dargestellt. Die Monographie ist Bestandteil einer von DIETMAR SEYFERTH herausgegebenen Serie mit dem Titel «The Chemistry of Organometallic Compounds». In 17 Kapiteln werden Synthesemethoden, physikalische, chemische, physiologische und toxikologische Eigenschaften sowie die Analyse und Anwendung der Organobleiverbindungen beschrieben. Die Kapitel sind erfreulicherweise mit Tabellen versehen, in denen die Organobleiverbindungen in Klassen unterteilt, mit physikalischen Daten und Literaturzitate versehen, einzeln aufgeführt sind. Das Buch wird dem sich in metallorganischer Chemie betätigenden Chemiker ein wertvolles Hilfsmittel sein, da es ihm einerseits einen guten Überblick über den Stand der bleiorganischen Chemie vermittelt, andererseits aber auch die rasche Beantwortung spezieller Fragen erlaubt.

R. A. Sulzbach

Degradation of Herbicides. Herausgegeben von P. C. KEARNEY und D. D. KAUFMAN. XII + 394 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Gebunden \$ 18.75. – Die Anwendung von Pestiziden im weitesten Sinne in der Landwirtschaft hat heute riesige Ausmaße erreicht, wobei insbesondere die Herbizide in den letzten Jahren den stärksten Anstieg zeigten. Gegenwärtig sind über 125 Herbizide kommerziell erhältlich, die ganz verschiedenen Stoffklassen angehören. Die zum Teil noch sehr lückenhaften Kenntnisse der Umsetzungen und Abbaureaktionen der Pestizide im Boden und in der Pflanze sind nicht nur für die Wirksamkeit und den Wirkungsmechanismus von Bedeutung, sondern auch für eine objektive Abklärung der heute viel diskutierten Gefahren dieser Mittel (Rückstandprobleme im Boden und in der Pflanze usw.). – Es ist daher sehr zu begrüßen, daß erstmals eine ausführliche Abhandlung erschienen ist, die sich speziell mit den Abbaureaktionen der verschiedenen Gruppen von Herbiziden befaßt. Die Herausgeber haben sich dabei mit Erfolg bemüht, die einzelnen Kapitel von kompetenten Fachleuten verfassen zu lassen, und dadurch die Beiträge auf den letzten Stand der Kenntnisse gebracht. Von den 12 Kapiteln behandeln deren 11 die Abbaureaktionen einzelner wichtiger Klassen von Herbiziden, wobei zunächst immer die chemischen und physikalischen Eigenschaften der betreffenden Herbizide zusammengestellt werden. Anschließend folgt dann die Besprechung der Abbaureaktionen im Boden, in der Pflanze und im tierischen Organismus. Das letzte Kapitel behandelt ausschließlich die photochemische Zersetzung der Herbizide. Durch die einheitliche Abfassung der Kapitel wird das Buch sehr übersichtlich, und der Leser erhält ein gutes Bild über den heutigen Stand auf diesem Gebiet. – Das sehr gut präsentierende Buch kann nicht nur dem Spezialisten, sondern auch dem Chemiker und Pflanzenphysiologen, der sich für pflanzliche Biochemie und Pflanzenschutz interessiert, bestens empfohlen werden.

H. Neukom

Purification of Inorganic and Organic Materials; Techniques of Fractional Solidification. Herausgeber: M. ZIEF. XVIII + 318 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Gebunden \$ 17.75. – Technisch und wissenschaftlich haben in den letzten zwei Jahrzehnten Feststoffe definierter Reinheit und Struktur besondere Bedeutung erlangt. Angeregt durch die Erfolge der Festkörperphysik (Transistoren, Photo-

halbleiter, Gleichrichter, Laser ...) hat die Kristallchemie, die Spurenanalyse und die präparative Chemie einen vermehrten Auftrieb erhalten. Naturgemäß stehen dabei Reinigungs- und Meßverfahren an und mit fester Endstufe im Vordergrund. – Das vorliegende Buch von M. ZIEF befaßt sich ausschließlich mit Reinigungsmethoden, die eine feste Endphase in sich schließen. Es ist dabei sehr zu begrüßen, daß ein erster Teil des Werkes (Seiten 1–105) der Kontrolle der Endprodukte gewidmet ist und so Hersteller und Verbraucher in die Schwierigkeiten und Besonderheiten der Spurenanalyse eingeführt werden. Hervorzuheben ist auch die recht umfangreiche theoretische Behandlung der weniger bekannten und benutzten Hochreinigungungsverfahren (fraktionierte Kristallisation, fraktioniertes Schmelzen) und der Verzicht auf unnötige, oft zitierte Basisbetrachtungen zur Zonenreinigung und zur gerichteten Erstarrung. – Der präparative Teil des Buches (Seiten 107–296) bringt, auf über 200 Literaturangaben gestützt, eine reiche Auswahl von Einzeluntersuchungen an den verschiedensten Stoffklassen. Wenn dabei auch die apparativen Angaben etwas reichlich, die präparativen eher etwas knapp gehalten sind, ist doch diese bis heute fehlende Zusammenstellung von Hochreinigungsvorschriften für organische und anorganische Verbindungen zu begrüßen. Besondere Erwähnung verdient schließlich der interessante Überblick (Text und Tabelle) über Gefäßmaterial zu Aufbewahrung reiner Substanzen am Schluß des Buches (Seiten 297–306). – Dank der geschickten Kombination von Reinstoffkontrolle und Reinstoffherstellung, der Betonung nichtmetallischer Substanzen und der reichhaltigen Literaturangaben bietet das Buch von M. ZIEF jedem, der sich um hochreine Festkörper interessiert, eine Fülle von Angaben und Anregungen.

A. Gümman

Excitons in Molecular Crystals. Theory and Applications. Von D. P. CRAIG und S. H. WALMSLEY. *Frontiers in Chemistry.* Herausgegeben von R. BRESLOW und M. KARPUS. XII + 172 Seiten. Verlag Benjamin, New York/Amsterdam 1968. Gebunden \$ 12.95. – Dieser Band der Serie «Frontiers in Chemistry» liefert eine klare Einführung in die Theorie und Spektroskopie von Excitonen in Molekülkristallen. Anhand einfacher quantenmechanischer Modellvorstellungen wird der Exciton-Begriff erleuchtet. Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren einer Reihe von reinen Molekülkristallen werden mit der entwickelten Theorie eingehend diskutiert. Nur kurz wird auf gemischte Molekülkristalle eingegangen. Kenntnisse in Quantenmechanik und Gruppentheorie von Punktgruppen werden in diesem Buch vorausgesetzt.

U. Wild

Massenspektrometrie Organischer Verbindungen. Von W. BENZ, unter Mitwirkung von D. HENNEBERG. Methoden der Analyse in der Chemie, Band 8. XII + 425 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1969. Gebunden DM 75.–. – Die ständig zunehmende Bedeutung der Massenspektrometrie äußert sich in einer wachsenden Anzahl von Texten, die sich entsprechend der ebenso zunehmenden Vielfalt der Anwendungen mehr und mehr auf spezielle Arbeitsgebiete konzentrieren. Das vorliegende Werk in deutscher Sprache befaßt sich in erster Linie mit Strukturanalyse in der organischen Chemie und ist offensichtlich von einem Chemiker für Chemiker geschrieben. Prinzip und Instrumentierung sind in einem ersten minimalen Kapitel gerade nur soweit behandelt, als zum Verständnis notwendig ist. Die ausgedehnten Kapitel 2, 3, 6 und 7 beschreiben zum Teil bis in technische Details mit praktischen Arbeitsanweisungen Probenzuführungsmethoden, Auswertetechnik, quantitative Gemisch- und Isotopenanalyse und die Arbeit mit hochaufgelösten Spektren. Das Kernstück bilden die Kapitel 4 und 5, in denen die analytisch wichtigsten Fragmentierungsreaktionen nach dem bewährten Vorbild früherer Darstellungen klassifiziert und in der dem Chemiker vertrauten Weise mechanistisch formuliert werden. Ein wesentlicher Teil dieses Abschnittes fällt auf einen Versuch, das charakteristische Verhalten von etwa 30 einfachen Verbindungsklassen, zu äußerster Knappheit konzentriert, in «Kurzschrift» darzulegen. Die mangelnde Additivität der Inkremente steht solchen Versuchen diametral entgegen, zwangsläufig fällt das Ergebnis in manchen Fällen allzu summarisch und wenig typisch aus. Zudem enthält dieser Abschnitt Anleitungen zur Interpretation, Massenkorrelationstabellen zur Erleichterung der Arbeit für Ungeübte und 14 Übungsbeispiele. – Ein umfangreicher Anhang gibt eine Auswahl häufiger Massendublette, die Tabelle von HENNEBERG und CASPER zur Umrechnung genauer Massenzahlen in Summenformeln (wohl die Anordnung mit dem günstigsten Quotienten aus Umfang und Konversionsaufwand), eine Massen/Häufigkeits-Tabelle der natürlichen Isotopen, Isotopenintensitäten für Multiple der in der organischen Chemie wichtigsten Elemente und 350 Spektren einfacher Vertreter aus 20 Verbindungsklassen in tabellarischer Kurzform. Eine beschränkte Zahl von Literaturhinweisen (bis Mitte 1968) ist jedem

Kapitel angeschlossen. – Der Stoff ist einführend behandelt. Sporadisch auftretende kleine Fehler und Widersprüche [etwa die gekrümmte Flugbahn der Ionen im feldfreien Raum, Abbildung (1–5)] oder eine gelegentlich etwas umständliche Sprache beeinträchtigen den Wert der Arbeit nicht. Angesprochen sind in erster Linie Studierende und Chemiker, die sich mit massenspektrometrischer Strukturanalyse vertraut machen wollen. Aber auch Laboranten und technischen Assistenten mit der Aufgabe, Spektren aufzunehmen und zu bearbeiten, ist die Lektüre zu empfehlen.

J. Seibl

Complexometry with EDTA and Related Reagents. Von T. S. WEST. 3., neubearbeitete Auflage. 235 Seiten. B.D.H. Chemicals Ltd., Poole. Gebunden 50 s. – Offenbar hat das British Drug House die Schaffung dieses Buches vorgeschlagen, um den Verkauf seiner analytischen Reagenzien anzuregen. Der Text ist auf den Praktiker zugeschnitten, der sich nicht viel um die Theorie kümmert. Eine exakte Behandlung der sich im Verlauf einer Titration abspielenden Vorgänge fehlt, obschon eine solche eine sicherere Wahl der Bedingungen (pH, Maskierungsmittel, Indikator usw.) und Aussagen über die Schärfe des Endpunktes erlaubt (G. SCHWARZENBACH und H. FLASCHKA, *Die komplexometrische Titration*, Verlag Enke, Stuttgart 1966). Das Buch ist aber sonst sehr reichhaltig, indem eine große Anzahl von metallochromen und von Fluoreszenzindikatoren aufgezählt und alle wichtigen Maskierungsmittel beschrieben werden. Die Zusammenstellung ist aber nicht so vollständig wie im zitierten deutschen Text. Mehr als ein Drittel des Raumes nehmen die praktischen Arbeitsvorschriften ein.

G. Schwarzenbach

Transfer and Storage of Energy by Molecules, Vol. 1: Electronic Energy. Herausgeber: G. M. BURNETT und A. M. NORTH. XVI + 234 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1969. Gebunden 75 s. – Dieser erste Band, dem mindestens zwei weitere, einer über Schwingungsenergie und einer über Rotationsenergie, folgen sollen, enthält vier Übersichtsartikel: 1. Electronic and Vibrational Energy Transfer in Gas Phase Systems, von R. B. CUNDALL, University of Nottingham. 2. Thermal Population of Excited Electronic States-Excitation and Emission in Shock Waves, von J. N. BRADLEY, University of Essex. 3. Chemistry of Electronically Excited States of Organic Molecules, von A. KEARWELL, Norwich City College, and F. WILKINSON, University of East Anglia. 4. Energy Transfer in Radiation Chemistry, von M. BURTON, K. FUNABASHI, R. R. HENTZ, P. K. LUDWIG, J. L. MAGEE und A. MOZUMDER, University of Notre Dame, Indiana. Die Titel zeigen, daß eine zusammenfassende Darstellung des gegenwärtigen Wissens über die Entstehung, Desaktivierung und die physikalischen und chemischen Eigenschaften elektronisch angeregter Moleküle beabsichtigt ist. Dieses Unternehmen ist kühn in zweierlei Hinsicht. Erstens ist die gegenwärtige Kenntnis dieser Vorgänge und Eigenschaften, gemessen an dem, was man wissen sollte, zwar noch gering, aber gemessen an dem, was in einem Band dieses Umfangs verständlich dargestellt werden kann, sehr groß. Die Autoren sind mit dieser Schwierigkeit dadurch fertig geworden, daß sie ihren Beiträgen mehr oder weniger die Form von systematischen Literaturreferaten gegeben haben, in welchen die Publikationen bis 1967 oder Anfang 1968 berücksichtigt worden sind. Das Schwerkraft der Auswahl liegt eindeutig bei den physikalischen Grundlagen der Photochemie. Die ungeheure Varietät photochemischer Reaktionen konnte niemals umfassend miterbachtet werden. Zweitens ist das hier dargestellte Forschungsgebiet in so rascher Entwicklung begriffen, daß jede Darstellung bald veralten muß. Es ist den Herausgebern und Autoren sehr zu danken, daß sie es trotzdem unternommen haben, diesen Bericht über den Stand um 1968 zu geben. Er wird den vielen, welche heute schon über Mechanismen photochemischer Reaktionen arbeiten, dazu dienen, ihre Literaturkenntnisse zu vervollständigen, und den noch nicht Eingeweihten zu einer raschen und systematischen Übersicht verhelfen.

H. Labhart

Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Von F. A. BOVEY. X + 396 Seiten. Academic Press, New York/London 1969. Gebunden \$ 16.50. – Mit diesem Werk ist es dem Autor gelungen, eine für den Chemiker leichtverständliche Einführung in die Kernresonanzspektroskopie zu geben. Dies gilt besonders für die Beschreibung der Geräte (Kapitel II) sowie für die Analyse von Spektren höherer Ordnung (Kapitel IV). Ein weiterer wertvoller Teil des Buches ist die Beschreibung der kernresonanzspektroskopischen Untersuchung von Polymeren (Kapitel VII). Leider werden Lösungsmittelleffekte gar nicht behandelt. Die experimentellen Daten (chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten) sind zum Teil unglücklich ausgewählt. So ist z. B. die von TIERS vor mehr als zehn Jahren zusammengestellte Tabelle von chemischen Verschiebungen organischer Verbindungen heute kaum noch zeitgemäß. Eine ausgedehntere Datensammlung hätte sicher einen größeren praktischen Wert als die etwa

300 berechneten Spektren, die offenbar zur Zuordnung von Spinsystemen zu experimentellen Spektren dienen sollten (Appendix D). Das Buch kann trotzdem jedem Chemiker, der die Kernresonanzspektroskopie etwas vertiefter studieren will, sehr empfohlen werden, um so mehr, als es sich nach Ausmaß und Aufbau eher an den Spezialisten als an den rein organisch-chemisch tätigen Chemiker wendet.

E. Pretsch

Liquids and Liquid Mixtures. Von J.S. ROWLINSON. 2. Auflage. XVI + 371 Seiten. Verlag Butterworths, London 1969. Gebunden £ 6.10. – Der Aufbau und die Eigenschaften von Flüssigkeiten und flüssigen Gemischen sind von großem theoretischem Interesse und bilden auch eine wichtige Grundlage der chemischen Verfahrenstechnik. Das vorliegende Werk bringt eine moderne Darstellung dieses Gebiets. Seit der 1. Auflage (1958) haben unsere Kenntnisse der Flüssigkeiten und flüssigen Gemische bemerkenswerte Fortschritte gemacht, und das Buch ist dementsprechend stark überarbeitet worden. – Das erste Drittel der Monographie behandelt die reinen Flüssigkeiten, namentlich vom thermodynamischen Standpunkt aus. Ein längerer Abschnitt betrifft den kritischen Punkt, der zwar heute viel besser als nur noch vor zehn Jahren verstanden wird, wo aber immer noch wichtige Probleme der Aufklärung harren. Bereits die experimentelle Untersuchung gestaltet sich wegen der eigentümlichen Eigenschaften des kritischen Zustandes sehr schwierig, z.B. wegen der unendlichen Kompressibilität, die zur Folge hat, daß schon das Schwerfeld der Erde eine erhebliche Komplikation darstellt (die Untersuchung der kritischen Erscheinungen wäre eine interessante Aufgabe für ein Laboratorium auf dem Mond oder auf einer schwerelosen Raumstation!). Aufbauend auf die Diskussion der Einstoffsysteme werden in einem 2. Teil die flüssigen Gemische vom thermodynamischen und phänomenologischen Standpunkt besprochen. Dabei wird u.a. eine Übersicht der vielen neueren Arbeiten über die Azeotropie, das Verdampfungsgleichgewicht bei hohen Drucken und die verschiedenen kritischen Erscheinungen gegeben. Das letzte Drittel des Buches ist den Anwendungen der statistischen Thermodynamik gewidmet. Die statistische Theorie der reinen Flüssigkeiten hat im letzten Jahrzehnt einen beträchtlichen Aufschwung erfahren, und wir sind heute einer genauen quantitativen Behandlung z.B. des Verdampfungsgleichgewichtes nahe. Die neuen Ideen und Methoden haben jetzt auch auf die flüssigen Gemische übergegriffen und bereits vielversprechende Ergebnisse geliefert. Es ist dem Autor gelungen, dieses schwierige Thema auf ansehnlichem Niveau und doch leichtverständlich darzustellen. Die Theorie wird durch die Wiedergabe vieler experimenteller Ergebnisse illustriert. Diese zahlreichen Angaben vermindern allerdings den für die Erörterung der Theorie zur Verfügung stehenden Raum; sie sind aber z.B. für den Chemie-Ingenieur, der die praktischen Anwendungen im Auge behalten muß, sicherlich nützlich. Das Buch kann für eine vertiefte Einarbeitung in das Gebiet der Flüssigkeiten und flüssigen Gemische bestens empfohlen werden.

N. Ibl

Electrochimie des sels fondus. Par GENEVIÈVE MORAND et J. HLADIK. Collection de monographies de chimie, publiée sous la direction de G. PANNETIER. Tome I: *Propriétés de transport*. VI + 199 pages. Tome II: *Thermodynamique et cinétique aux électrodes*. 178 pages. Edition Masson, Paris 1969. Chaque tome broché 80 F. – Dans la collection de monographies de chimie dirigée par le Professeur G. PANNETIER, vient de paraître un ouvrage en deux tomes sur l'Electrochimie des sels fondus de G. MORAND et J. HLADIK. L'étude des sels fondus est actuellement en plein développement par suite du grand intérêt théorique qu'elle présente et des nombreuses applications auxquelles elle peut conduire. C'est à notre connaissance le premier ouvrage en langue française traitant de l'ensemble de ce problème et plus particulièrement de son aspect théorique. Le 1^{er} tome de cet ouvrage, intitulé *Propriétés de transport* est dû à GENEVIÈVE MORAND, une disciple du Professeur E. DARMOIS qui fut l'initiateur en France de l'électrochimie des sels fondus et sans doute le créateur de la cryométrie dans ces milieux, méthode fournissant de précieuses informations sur leur structure. Ce volume comprend trois chapitres. Le premier traite des bases expérimentales de la théorie des sels fondus: après un examen général de la situation actuelle des théories des milieux ioniques fondus, les différentes méthodes expérimentales d'étude de leur structure sont passées en revue. Le deuxième chapitre est consacré aux bases thermodynamiques et statistiques de l'électrochimie des phénomènes irréversibles des sels fondus dont le rôle, dans ce domaine est essentiel. Le dernier chapitre est consacré aux propriétés de transport dont on sait l'intérêt qu'elles présentent pour une meilleure connaissance de ces milieux. La partie mesures des conductivités et des nombres de transport est particulièrement développée.

Le 2^e volume de cet ouvrage *Thermodynamique et cinétique aux électrodes* a été rédigé par JEAN HLADIK. La première des deux parties qu'il comprend comporte d'abord un exposé sur la thermodynamique nécessaire à la compréhension des mécanismes d'équilibre et de cinétique électrochimiques; l'étude des électrodes de référence et des piles basées sur des travaux récents occupe une place importante de cette partie qui contient en outre un grand nombre de tableaux des f.e.m. de nombreux sels fondus à diverses températures, qui seront très appréciés des utilisateurs de ces milieux. La deuxième partie traite de la cinétique. Les différentes méthodes électrochimiques d'analyse des phénomènes aux électrodes, telles que la polarographie et les procédés galvano- et potentiostatiques, y sont décrites tant du point de vue de leur aspect théorique qu'expérimental. Ce volume se termine par un chapitre spécial sur l'électrochimie analytique en milieu solide dont l'idée et les premiers développements sont dus à l'auteur lui-même. – Si les auteurs ne s'étendent pas beaucoup sur les difficultés technologiques soulevées par l'agressivité de la plupart des sels fondus et par la température élevée à laquelle on est généralement tenu d'opérer, difficultés qui sont un obstacle important à leur étude, une abondante bibliographie, bien classée, permet de retrouver les travaux originaux. – Par le point qu'il fait sur la situation actuelle de nos connaissances théoriques et expérimentales sur les sels fondus cet ouvrage vient à son heure et certainement sera très apprécié par tous ceux qui ont affaire, pour une raison ou une autre, avec les sels fondus.

R. Monnier

Transition Metal Chemistry, Vol. 5. Herausgegeben von R. L. CARLIN. X + 305 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Gebunden \$ 15.75. – Der vorliegende Band enthält weitere drei wertvolle Beiträge über Teilgebiete der Chemie der Übergangselemente. Wie die früheren in der Serie erschienenen Monographien handelt es sich auch hier vorwiegend um theoretisch orientierte Studien, die vor allem der Ermittlung von Struktur und Bindungsverhältnissen in Komplexverbindungen mittels spektroskopischer Methoden dienen. L. S. FORSTER faßt die neueren Ergebnisse über Elektronenspektren von koordinierten Chrom (III)-Partikeln zusammen. Eine etwa 130 Seiten umfassende Übersicht von W. E. HATFIELD und R. WHYMAN orientiert über die Strukturen von Kupferkomplexen im Festkörper, soweit sie bis 1967 bekannt waren, und der dritte Beitrag von G. F. KOKOSZKA widmet sich dem Problem der Metall-Metall-Bindung in polynuklearen Strukturen. Das vor allem durch Messungen der magnetischen Suszeptibilität und der Elektronenspinresonanz beobachtbare Phänomen wird ebenfalls theoretisch untersucht.

S. Fallab

Organic Reactions, Vol. 17. Herausgegeben von G. DAUBEN. 337 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1969. Gebunden 98s. – Dieser neueste Band der *Organic Reactions* ist vor kurzem erschienen. Er bringt die Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse und Erfahrungen an 3 Reaktionen: a) D. E. BUBLITZ und K. L. RINEHART jr. (University of Illinois, Urbana) behandeln Synthesen von substituierten Ferrocenen und anderen π -Cyclopentadienyl-Metallverbindungen (659 Literaturzitate); TH. M. und C. M. HARRIS (Vanderbilt University) fassen die präparativen Aspekte der von HAUSER und HARRIS 1958 entdeckten terminalen Alkylierung von β -Dicarboxylverbindungen via ihre Dianionen zusammen; c) L. I. KRIMEN und D. J. COTA (Abbott Laboratories) geben eine Monographie der «Ritter-Reaktion» (Bildung von N-substituierten Amiden durch säurekatalysierte Addition von Nitrilen an Olefine). – Der neue Band entspricht im Standard seinen Vorgängern in jeder Hinsicht.

C. H. Eugster

Aromatic Nucleophilic Substitution. Von J. MILLER. Reaction Mechanisms in Organic Chemistry, Monograph 8. Herausgegeben von C. EABORN und N. B. CHAPMAN. Elsevier, Amsterdam/London/New York 1968. 408 Seiten. Gebunden Dfl. 65.–. – Ob die von EABORN und CHAPMAN herausgegebene Reihe «Reaction Mechanisms in Organic Chemistry» eine wirkliche Lücke schließt oder nicht, soll hier nicht diskutiert werden. Eine negative Antwort würde Autoren und Verleger auch kaum beeindrucken, denn bekanntlich schaffen sich Universitäts-, Instituts- und Industriebibliotheken unbesehen jede neue Reihe von Monographien an, selbst dann, wenn Übersichtsartikel mit den gleichen Themen in Zeitschriften für jedermann zugänglich sind. – Auch der Stoff des vorliegenden Bandes, die aromatische nukleophile Substitution, ist andernorts zusammenfassend behandelt worden. Wohl berücksichtigt MILLER praktisch sämtliche sich mit diesem Gebiet befassenden Artikel bis in das Jahr 1967, aber im Vergleich zu den kurzen, da und dort etwas veralteten Referaten von BUNNETT, HUISGEN oder ROSS ist das Buch von MILLER monoton und schwerfällig. Der Spezialist wird sich diesen Band dennoch gerne anschaffen, denn mit Inhaltsverzeichnis und detailliertem Sach-

register läßt sich jede beliebige Literaturstelle leicht und schnell auffinden. Aber daß die Monographie 8, wie es sich der Verleger erhofft, zum Lehrbuch für den Studenten, Universitätsprofessor, Industrieforscher oder Chemieingenieur wird, möchten wir bezweifeln. Heute sind auch die Wissenschaftler ein verwöhntes Publikum. – Einige der schwachen Punkte dieses Buches sollen hier kurz beleuchtet werden: Über viele wichtige Teilprobleme wird sich der Leser kein klares Urteil bilden können, weil sich MILLER mit der bestehenden Literatur nur selten kritisch auseinandersetzt. Langatmige Diskussionen kleinsten und oft recht fragwürdiger Effekte von Substituenten, Lösungsmitteln und Reaktionsbedingungen wirken nicht sehr überzeugend. MILLER unterscheidet acht Klassen von Substituenten und analysiert ihre Effekte für die *o*-, *m*-, und *p*-Stellungen in getrennten Unterkapiteln. Natürlich geht dabei die Übersicht öfters verloren, weil so Wiederholungen, manchmal sogar mehrfache, einfach nicht zu vermeiden sind. – Mancher Leser wird sich fragen, warum der Additions-Eliminations- und der Dehydrobenzol-Mechanismus unter dem Titel «Bimolecular Mechanisms, S_N2 » aufgeführt werden. Zudem sollte der Ausdruck « S_N2 » für den aliphatischen Einstufenmechanismus reserviert bleiben. – Wenn der Leser einer solchen Monographie vielversprechenden Titeln wie «The Energetics and Course of the Substitution Reactions» (S.15) oder «Transition State Theory» (S.64) begegnet, so erwartet er bestimmt mehr als die üblichen unverbindlichen Sätze und Gleichungen aus Lehrbüchern der ersten Semester. – Scheinbare und wirkliche Widersprüche sollten in der endgültigen Fassung eines Textes ausgemerzt sein. Erstaunt liest man auf S. 29 (Zeilen 4 und 5), daß «conjugation to stabilise Ar^+ ... is not possible», aber auch (Zeilen 2 bis 5, 2. Absatz) «... that an aryl cation ... can obtain further stability by conjugation». – Völlig überflüssige Elektronenpfeile verunstalten viele Formeln (z.B. S. 367); im Benzobicyclo [2.2.2] octatrien (S. 56) ist das Längenverhältnis zweier C—C-Bindungen wie 1:4. – Das Zitieren der eigenen Person ist bekanntlich eine Kunst, die nur wenige Autoren zur Zufriedenheit der neidischen Kollegen beherrschen. Wir nehmen es MILLER bestimmt nicht übel, wenn er sich in seinem eigenen Buch öfters zitiert. Problematisch allerdings wird dieser Stil, wenn der Buchautor MILLER den Forscher MILLER als Zeugen aufruft, etwa so (S. 125/126): «Ho and Miller predicted that ... Their prediction has since been confirmed by Miller and Yeung», oder noch besser auf S.151: «These conclusions [nämlich diejenigen MILLERS] are strongly supported by the work of Lam and Miller. Commenting on ... , they [LAM und MILLER] also pointed out that Miller's calculations lead to the conclusion that ...» Bemerkungen wie «It is noteworthy that Miller and his co-workers have suggested ...» oder «The results of Miller and his co-workers permit the important comparison ...» begegnet man laufend. – In einer berühmten gewordenen Buchbesprechung war einmal die Rede vom Ei des Pastors. Da auch die Monographie von MILLER an jenes Ei erinnert, können wir sie nur teilweise empfehlen. E. F. Jenny

Characterization of Organometallic Compounds, Part I. Edited by M. TSUTSUMI. VIII + 371 pages. Interscience/Wiley, New York/London 1969. Bound 140 s. – The overall objective of this new series is to collect and discuss the general techniques and procedures available for the analysis and identification of organometallic compounds. The present volume (Part I) starts with a succinct, yet comprehensive account, by F. K. CARTLEDGE and H. GILMAN, of the more general methods available for the preparation of sigma-bonded organometallic compounds. In the second chapter, O. and F. SCHWARZKOPF review the elementary analysis of most types of organometallic compounds. There follow five chapters discussing the use of some physical methods in the characterization of organometallic compounds. Chapter 3, by K. NAKAMOTO concerns infrared spectroscopy (range 4000 to 50 cm^{-1}); chapter 4, by R. W. KISER, mass-spectrometry; chapter 5, by N. C. BAENZIGER, X-ray diffraction; chapter 6, by R. VARMA, microwave spectroscopy; chapter 7, by R. H. HERBER, Mössbauer spectroscopy. All the authors have made an excellent job of collecting and presenting material and references germane to the topic of the characterization of organometallic compounds. – One of the major problems facing organometallic chemists is to prove that in a particular species there is a particular organic group bonded to the metal *via* a particular carbon atom. It would therefore appear to be more appropriate to discuss the chemical methods available for the detection and characterization of carbon-metal bonds (e.g. reaction with CO_2 , I_2 , D_2O etc.) before treating of the more physical methods. However, such a chapter is perhaps foreseen for the subsequent volumes. – The present series promises to be a valuable addition to the libraries of those interested in organometallic chemistry. R. P. A. Sneed

Lehrbuch der Pharmakognosie auf phytochemischer Grundlage. Von E. STEINEGGER und R. HÄNSEL. Zweite, neubearbeitete Auflage. XII + 531 Seiten, mit zahlreichen Formeln und Tabellen. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968. Gebunden DM 78,-. – Das *Lehrbuch der Pharmakognosie*, in erster Auflage (1963), hat offensichtlich zahlreiche Leser gefunden, was eine zweite Auflage nach Ablauf weniger Jahre notwendig machte. Für die Autoren war wohl die rasch fortschreitende Entwicklung maßgebend, die immer mehr von der unverarbeiteten Form pflanzlicher Drogen zu den industriell hergestellten, standardisierten Handelspräparaten führt. – Dabei war vor allem der einleitende Teil II umzugestalten, wodurch der sehr interessante Abschnitt «Einführung in die phytochemischen Grundlagen der Pharmakognosie» entstanden ist. Hier werden dem Leser, insbesondere dem Studierenden, in geballter Form überaus wertvolle Zusammenhänge dargelegt, die für das Verständnis der Struktur der Pflanzenstoffe von großer Bedeutung sind. In den Abschnitten V (Glykosiddrogen) und VIII (Alkaloidrogen) finden sich zwar größtenteils die schon vorher aufgeführten Stoffe, doch ist überall gesichtet, gekürzt oder ergänzt worden, offensichtlich eine Anpassung an den heutigen Stand des Wissens. Beide Abschnitte sind jedoch im Umfang nahezu gleich geblieben. Wir stellen also mit aller Anerkennung fest, daß das Werk gründlich überarbeitet, verbessert und ergänzt wurde, aber – ein Wunder – im Umfang nicht größer, sondern sogar kleiner geworden ist, von 595 auf 531 Seiten! – Die Kürzungen finden sich vor allem in Teil II, der eben gänzlich neu konzipiert wurde, und im Sachregister. Zum Vorteil des Buches? Ich glaube, dies bejahen zu dürfen. Das schon vorher ausgezeichnete Werk gibt noch prägnanter den Überblick über die moderne Pharmakognosie. O. Högl

Weitere eingegangene und angekündigte Bücher Besprechung vorbehalten

- Electrochemical Processes in Fuel Cells.* Von M. W. BREITER. Anorganische und allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen, Band IX. XI + 274 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1969. Gebunden DM 48,-.
- Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry.* Von L. M. JACKMAN und S. STERNHELL. 2nd Edition. International Series of Monographs in Organic Chemistry, Vol. 5. XVI + 456 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1969. Gebunden 80 s.
- Solid-Liquid Equilibrium.* Von R. HAASE und H. SCHÖNERT. The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics, Topic 13: *Mixtures, Solutions, Chemical and Phase Equilibria*, Vol. 1. X + 260 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1969. Gebunden £ 6.
- Elektronenmikroskopische Methodik.* Von G. SCHIMMEL. VIII + 243 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1969. Gebunden DM 78,-.
- Nucleinsäuren.* Biochemie und Funktionen. Von E. HARRERS. Einführungen zur Molekularbiologie, Band 1. XII + 216 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1969. Flexibles Taschenbuch DM 9,-.
- Einschlußverbindungen.* Additionsverbindungen, Clathrate. Von G. GAWALEK. Physikalisch-chemische Trenn- und Meßmethoden, Band 15. 318 Seiten. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1969. Gebunden MDN 46,-.
- Molten Salts.* Characterization and Analysis. Herausgegeben von G. MAMANTOV. XVI + 611 Seiten. Verlag Dekker, New York/London 1969. Gebunden \$ 16.75.
- The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds.* Von D. R. STULL, E. F. WESTRUM und G. SINKE. XX + 865 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1969. Gebunden 281 s.
- Significant Liquid Structures.* Von H. EYRING und M. S. JHON. X + 149 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1969. Gebunden 95 s.
- Chemie für Mediziner – Übungsfragen.* Von H. M. RAUEN. Heidelberger Taschenbücher, Band 52. VIII + 64 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1969. Geheftet DM 7,80.
- Biochemie – Übungsfragen.* Von H. M. RAUEN. Heidelberger Taschenbücher, Band 53. VIII + 123 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1969. Geheftet DM 9,80.
- Produits pharmaceutiques.* Rapport présenté pour information à la troisième conférence ministérielle sur la science des pays de l'O.C.D.E. Série «Ecart technologiques entre pays membres». 181 pages. Publication de l'Organisation de Coopération et de Développement Economiques (O.C.D.E.), Paris 1969. Broché.

Flame Emission and Atomic Absorption Spectrometry. Vol. 1: *Theory*. Herausgegeben von J.A.DEAN und T.C.RAINS. XVI + 436 Seiten. Verlag Dekker, New York/London 1969. Gebunden \$ 21.75.

Chemical Rockets and Flame and Explosives Technology. Von R.T. HOLZMANN. XII + 449 Seiten. Verlag Dekker, New York/London 1969. Gebunden \$ 25.75.

Electrochimie. Par G.MILAZZO. Edition Dunod, Paris 1969. Tome I: *Bases théoriques. Applications analytiques. Electrochimie des colloïdes*. XVI + 426 pages. Relié 68 F. – Tome II: *Applications industrielles*. XIV + 282 pages. Relié 54 F.

Pharmaceutical Chemistry. Vol. 2: *Instrumental Techniques*. Herausgegeben von I.G.CHATTEN. XVI + 773 Seiten. Verlag Dekker, New York/London 1969. Gebunden \$ 29.50.

Peintures et vernis. Par G.NEDEV. 128 Seiten. Presses Universitaires de France, Paris 1969. Taschenbuch «Que sais-je?»

Forest Fertilization/Walddüngung. Bericht über das V. Kolloquium des Internationalen Kali-Instituts in Jyväskylä (Finnland) 1967. 379 Seiten. Verlag Internationales Kali-Institut, Bern. Gebunden.

Thermodynamique chimique. Recueil de travaux des sessions de perfectionnement, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, No. 6. Coordonnateur: J.BOUSQUET. 192 pages. Edition Masson, Paris 1969. Broché 44 F.

Contribution à l'étude de l'acide déhydroabiétique. Par G.DEFAYE. Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air. 78 pages. Edité par le Centre de Documentation de l'Armement, Paris 1969. Broché.

Transport Phenomena in Fluids. Von H.J.M.HANLEY. XII + 509 Seiten. Verlag Dekker, New York/London 1969. Gebunden \$ 25.50.

Gas Kinetics. Von G.L.PRATT. X + 246 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1969. Gebunden 70 s (paper 45 s).

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Terasil* - ® *Cibacetscharlach GR flüssig* ist ein neuer Dispersionsfarbstoff von reiner gelbstichiger Scharlachnuance für das Bedrucken von synthetischen Faserstoffen. Es werden zwei Verkaufszeichnungen geführt:

Terasilscharlach GR flüssig eignet sich für das Bedrucken von Polyesterfaserstoffen sowie deren Mischungen mit Cellulosefasern oder Wolle. Das Produkt erzielt sehr gute Licht- und Naßechtheiten und läßt sich durch Thermofixieren oder Dämpfen unter Druck gut fixieren.

Cibacetscharlach GR flüssig wird für das Bedrucken von Triacetat-, Acetat-, Polyamid- sowie Polyacrylnitrilfaserstoffen empfohlen. Auch hier ist das ausgezeichnete Echtheitsniveau zu erwähnen, insbesondere die sehr gute Lichtechtheit auf Triacetatmaterialien (MK-Nachtrag 4030-1).

Neuentwicklungen auf dem Gebiete der automatischen Filtration und Feinst-Naßmahlung der Firma Willy A. Bachofen, Basel

Dyno-Filter (pat. & pat. pend.)

Vollautomatisch arbeitendes Rotations-Druckfilter. Filterkuchen und Filtrat treten kontinuierlich aus. Filtration in völlig geschlossenem System. Verarbeitung von geruchsbelästigenden, giftigen und schädlichen Materialien und Stoffen, die mit der Atmosphäre nicht in Berührung kommen sollen. Abführung von Filterkuchen und Filtrat über große Distanzen. Verwendung als Filter zur Gewinnung von feststoffreichen Filterkuchen und völlig reinem Filtrat. Als Eindickfilter für Suspensionen unterschiedlicher Feststoffgehalte, d.h. zur Anreicherung von Suspensionen auf einen bestimmten Trockengehalt. Automatische Steuerung ermöglicht Varianzierung des Filterkuchen-Trockengehaltes.

Dyno-Mühle (pat. & pat. pend.)

Vollautomatisch arbeitende Rührwerks-Kugelmühle zur kontinuierlichen Feinstnaßvermahlung von leichtflüssigen bis hochviskosen Suspensionen, zur Desintegration und Dispersion sowie als Kolloidmühle zu verwenden. Horizontaler Arbeitsbehälter ermöglicht Arbeitsweise in völlig geschlossenem System bei höherer Leistung. Mahlbehälter kann gekühlt und beheizt werden. Geschlossener Arbeitsbehälter ermöglicht Behandlung von geruchsbelästigenden, lösungsmittelhaltigen, empfindlichen und schäumenden Materialien. Materialberührte Teile leicht auswechselbar und den Arbeitsbedingungen anpaßbar.

Philips steigt in das Gebiet «Process-Control» ein

Das neue PCS-Programm der Philips AG umfaßt neben den PID-Reglern eine Serie von Universal-Transmittern und potentiometrische Prozeßschreiber. Weiter stehen verschiedene Meßwertaufnehmer, Wandler, Stellantriebe, galvanometrische und potentiometrische Registriergeräte zur Verfügung.

Das PCS-Reglerprogramm umfaßt zwei Grundtypen. Dies sind ein PI- und ein PID-Regler, beide mit einem stetigen Ausgang von 0...20 mA. Festwert-, Verhältnis-, Kaskaden- und Dreikomponentenregelungen lassen sich mit den Geräten realisieren. Die Computer-Kompatibilität ist gewährleistet.

Die PCS-Transmitter, für die verschiedensten Meßsignale ausgelegt, liefern einen eingepprägten Gleichstrom. Mit steckbaren Einheiten ausgerüstet können sie einfach den verschiedenen Meßaufgaben angepaßt werden.

Der Prozeß-Recorder ist in Einkanal- oder Zweikanalausführung lieferbar. Das Gerät ist für platzsparenden Einbau in der Schalttafel ausgelegt.

Alle Grundgeräte der PCS-Reihe haben eigensichere Eingangs- und Ausgangskreise (Ex) i.

Eine Reihe von Zweipunkt-, Dreipunkt- und Schrittreglern mit PD- und PI-Verhalten ermöglicht den Einsatz auch in komplexeren Regelstrecken. Diese Regler und verschiedene Einheiten, wie Thyristor-Leistungssteller, Wandler, Stellmotoren und Registriergeräte, ergänzen das PCS-Programm.

Das analytische Elektronenmikroskop «Emma-4»

Das analytische Elektronenmikroskop, Typ «Emma-4», ist eine wichtige Neuentwicklung der AEI, welche es zum erstenmal ermöglicht, vom gleichen Submikronbereich eines Präparates gleichzeitig Hochauflösungs-Mikroskopbilder, Doppelkanal-Röntgenmikroanalysen und Feinbereichsbeugungsdiagramme zu erhalten.

Diese Möglichkeiten sind gegeben durch die erfolgreiche Kombination von Hochauflösungs-Elektronenmikroskopie und hochempfindlicher Röntgenmikroanalyse in einem Instrument. Dies sind zwei der hochentwickeltesten Methoden, die dem Analytiker heute zur Verfügung stehen. Die Kombination in diesem Instrument wurde erzielt, ohne die Leistung der einen oder anderen Methode zu beeinträchtigen.

Dr. P. DUNCUMB und Dr. C. J. COOKE von Tube Investments Research Laboratories haben bereits gezeigt, daß sich diese Kombination vor allem eignet für Untersuchungen von:

- Einzelkristall-Goldfolien
- Ausscheidungen und Einschlüssen in Stahl
- Elastischen Geweben in menschlicher Haut
- Partikeln aus der oberen Atmosphäre

Andere Anwendungsgebiete des «Emma-4» sind:

- Analysen von Gewebesubstanzen
- Analysen von Knochen, Zähnen, Netzhäuten der Augen und Blutsubstanzen
- Phasenbildung
- Entmischung von Legierungen
- Diffusions- und Korrosionsvorgänge
- Analysen von Submikronpartikeln auf der Oberfläche von polierten Metallen
- Frakturoberflächen
- Analysen von Partikeln in Ausziehkohlenabdrücken
- Analysen von Farben, Lacken und Schutzschichten
- Glas-, Keramik-, Mineralstoffe, Halbleiter, Kunststoffe und Gummi

La photographie en couleur et ses problèmes chimiques*

De W. DEUSCHEL

CIBA Photochimie S.A., Fribourg

Abstract

Some principles of the silver-dye bleach process are treated, followed by a review of the azo-dyestuffs used in this process and by a discussion of the most important problems in connection with purity, diffusion, association, light-fastness, spectral absorption, scission of the azo-group and synthesis. Some specific properties of mono-, di- and trisazo-dyes are also discussed.

Un matériel photographique en couleur se base sur une multitude de produits de départ et un grand nombre d'étapes de fabrication ainsi que sur différents processus pour obtenir l'image.

Dans cet exposé nous nous intéressons seulement aux matériaux pour les couches et les bains et encore plus spécialement aux produits organiques qui sont spécifiques pour la formation d'une image photographique en couleur.

Bien entendu, il y a beaucoup de possibilités de former une image colorée¹. Limitons-nous à la chimie organique des processus photographiques couleur qui sont liés à la dégradation de l'image argentique.

En ce cas, la formation d'une image monochrome ou polychrome est due à la dégradation d'un colorant déjà incorporé dans une couche photographique.

Dans ce processus du blanchiment par l'argent, l'image en couleur est formée par la dégradation de l'image argentique, produite auparavant par un simple développement noir et blanc.

Le procédé habituel, où l'image en couleur est directement formée pendant le développement de l'image argentique, est appelé processus chromogène.

Pour former l'image polychrome par le processus du blanchiment par l'argent, il est avantageux, comme dans le processus chromogène, de travailler avec 3 couches différemment colorées qui fonctionnent comme 3 filtres substractifs². Ces filtres transmettent 2/3 de la lumière du spectre visible et la superposition de 2 filtres nous donne la transmission d'une nouvelle couleur.

Ainsi le jaune, absorbant dans le bleu, et le pourpre absorbant dans le vert, donnent le rouge, le pourpre et le bleu-vert, absorbant dans le rouge, donnent le bleu,

Filtres	Absorption - transmission			
jaune:	abs.	transm.	transm.	
pourpre:	transm.	abs.	transm.	
bleu-vert:	transm.	transm.	abs.	
	bleu	vert	rouge	longueur d'onde en nm
	400	500	600	700

Fig. 1. Principe des filtres substractifs

enfin le bleu-vert et le jaune donnent le vert, et les trois ensemble donnent le gris (Fig. 1).

Selon ces 3 couleurs, le matériel photographique en couleur est nécessairement divisé en 3 canaux d'enregistrement: un pour la lumière bleue qui contient le colorant jaune - un pour la lumière verte avec le colorant pourpre - un pour la lumière rouge avec le colorant bleu-vert (Fig. 2).

	Sensibilité spectrale	Couleur de l'image
Couches:	bleue verte rouge	jaune pourpre bleu-vert

Fig. 2. Sensibilité et couleur de l'image dans les couches d'un matériel photographique en couleur

Mais l'halogénure d'argent est seulement sensible à la lumière bleue. Pour le vert et le rouge, une sensibilisation spectrale devient nécessaire. Dans un matériel photographique en couleur elle se fait habituellement avec des colorants cyanines. Ce qui se fait également dans le procédé du blanchiment par argent³. Ce sont des systèmes accepteur - donneur d'électrons liés par une chaîne d'atomes de carbone non saturée impaire. Les plus efficaces sont les cyanines et mérocyanines.

* Conférence donnée devant la Société de chimie de Genève le 30 mai 1969.

¹ J.S. FRIEDMAN, *History of Color Photography*, Focal Press, London/New York 1968.

² R.W.G. HUNT, *The Reproduction of Colour*, Fountain Press, London 1967, p. 163.

³ DAS 1.083.124; cf.: F.M. HAMER, *The Cyanin Dyes and Related Compounds*, Interscience Publishers, New York/London 1964.

Grâce à l'absorption spectrale des molécules cyanines adsorbées sur les faces des cristaux d'halogénure d'argent, et la transposition de leur énergie d'excitation aux cristaux, la sensibilité spectrale de l'halogénure d'argent est étendue dans le vert ou dans le rouge.

Dans le processus de blanchiment par argent, un matériel multicolore doit contenir les colorants dès la fabrication. Les colorants sont donc déjà présents dans les couches pendant l'exposition de l'émulsion. Cela constitue la différence essentielle entre le processus chromogène et celui du blanchiment par argent, spécialement si les colorants sont dans la couche photosensible.

Sur un support nous trouvons donc les 3 couches d'émulsion sensibles à la lumière rouge, verte et bleue qui contiennent les colorants bleu-vert (Cyan), pourpre (Magenta) et jaune (Yellow) (Fig. 3).

CIBACHROME-PRINT

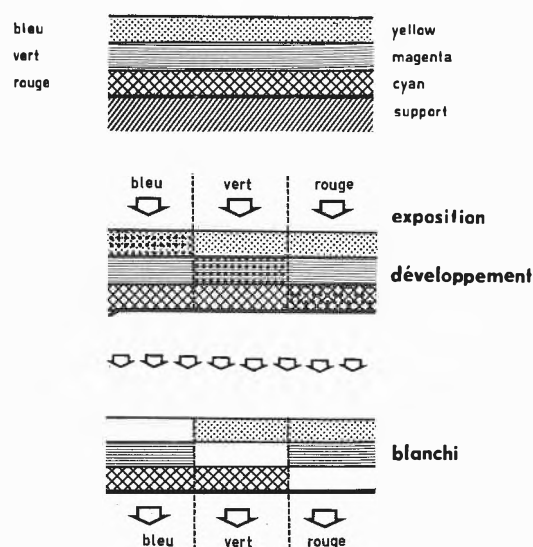


Fig. 3. Principe d'un matériel photographique en couleur par le blanchiment par l'argent

Exposé à la lumière bleue, verte et rouge, il se forme l'image latente qui sert de noyau de développement noir et blanc. Mais cette fois-ci la sensibilité est amortie par l'absorption des colorants ayant un minimum de transmission spectrale dans la région où l'halogénure d'argent possède le maximum de sa sensibilité.

Grâce à cet amortissage, la résolution et la définition de l'image sont meilleures. Cela constitue un avantage vis-à-vis du matériel chromogène⁴.

D'autre part, la sensibilité est moins grande ; désavantage qui peut être éliminé par séparation des couches sensibles et colorées.

Après le développement noir et blanc de l'argent, celui-ci est employé pour dégrader les colorants dans les

couches en fonction de l'argent présent. Le processus est terminé par un fixage et donne directement une image positive.

La coloration de telles couches d'émulsion exige un grand nombre de propriétés spécifiques des colorants. Les couches d'émulsion ne sont que de quelques μ d'épaisseur (1,5 à 3,5 μ). Une image transparente (diapositive) demande des densités de 2,6 à 3,0 au maximum de l'absorption spectrale et de 1,6 en rémission (image papier). Ces densités sont atteintes avec 75-350 mg de colorant par m^2 . Par rapport à la gélatine, cela signifie 1,5 à 10% de colorant.

De tels colorants doivent être d'une extrême pureté, qui dépasse en général largement la qualité des colorants pour textiles ou d'autres. Leur solubilité dans l'eau doit être au moins $\frac{1}{2}$ ou 1%. Ces solutions doivent être absolument stables et ne doivent ni cristalliser ni geler.

Leur comportement dans la solution de gélatine doit être aussi neutre que possible, surtout ne pas augmenter la viscosité, ni précipiter la gélatine, pas même avec les ions Ca^{++} qui y sont toujours présents.

Plus important encore est le comportement dans la couche de gélatine même. Aucun changement incontrôlable de l'absorption spectrale n'est admis pendant tout le processus. Et surtout, on ne tolère pas de diffusion dans une couche voisine, ni pendant l'étendage, ni lors du traitement dans les bains.

Pour obtenir une image durable, une grande solidité à la lumière est également désirée. Cette solidité à la lumière doit être équivalente entre les 3 colorants et pour les différentes densités de l'image. Elle est en général moins grande pour les densités faibles.

Finalement le comportement photographique est d'une grande importance. Surtout l'influence sur la sensibilité de l'émulsion doit être aussi petite que possible.

Une des qualités les plus importantes du procédé est le blanchiment. Il doit se passer avec la plus grande facilité jusqu'à décoloration parfaite, donnant un blanc pur, sans laisser de résidus appréciables dans les couches.

Enfin la coloration dans la couche doit répondre aux plus hautes exigences en ce qui concerne son absorption spectrale.

Les méthodes de la colorimétrie nous permettent de calculer exactement l'effet de la variation des absorptions spectrales sur l'extension ou le déplacement d'un lieu de couleur dans l'espace de couleur.

La reproduction des couleurs dans cet espace se fait avec un système métrique qui correspond à la sensibilité de l'œil⁴.

Des bons colorants correspondent aux absorptions gaussiennes avec l'absorption maximale dans le bleu, le vert et le rouge. La superposition donne une droite parallèle à l'abscisse des longueurs d'onde. Cette droite représente un gris non sélectif. Les colorants réels donnent une ligne de gris qui est courbe, représentant un gris dit «sélectif». Cette sélectivité a des suites néfastes pour la reproduction des couleurs (Fig. 4).

⁴ A. MEYER, J. Photogr. Sci. 13 (1965) 90.

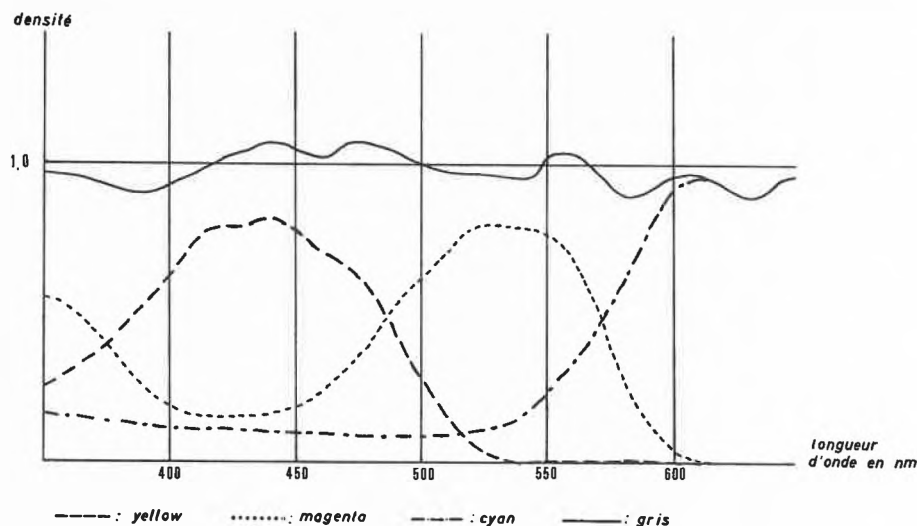
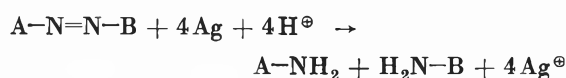


Fig. 4. Absorption spectrale d'un triplet de colorant

Cependant, par une analyse de la méthode des vecteurs caractéristiques, on trouve des spectres idéalisés des colorants réels, dits «standards» qui pourraient être réalisés si l'on prenait de chaque colorant la meilleure partie de son absorption spectrale. Nous essayons de synthétiser des colorants avec ces propriétés spectrales.

Entre les différentes sortes de colorants comme p.ex. les triphénylméthanés, les anthraquinones et les indigos les colorants azo répondent le mieux à toutes les exigences.

Eux seuls possèdent un système chromophore qui peut être dégradé en fragments non colorés.



A: composé azo

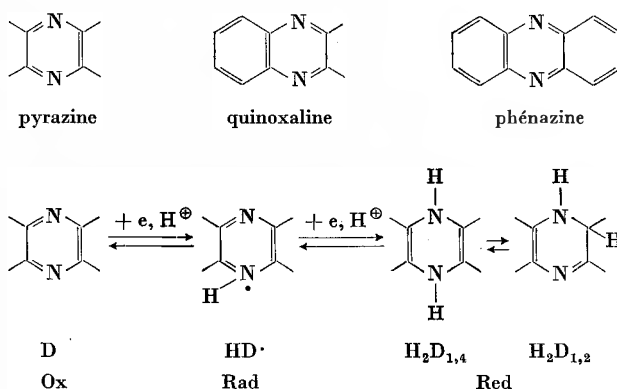
B: composé diazo

Cette réaction se passe en milieu acide et en présence de moyen complexant d'argent comme la thiourée, le bromure ou le iodure. Cela sert à abaisser le potentiel oxido-réducteur de l'argent, sinon la réaction n'a pas lieu.

Puisque d'une part l'argent déposé dans la couche par le processus photographique noir et blanc et d'autre part le colorant sont tous deux nécessairement immobiles, il faut un véhicule qui transporte les électrons de l'argent au colorant azo. Ce rôle est joué par un catalyseur de blanchiment: de préférence une 1,4-diazine, comme la pyrazine, la quinoxaline et la phénazine (Formules 5)⁵.

Une telle substance capte deux fois un électron de la réaction de deux atomes en deux ions d'argent en milieu acide. Ainsi la forme oxydante de la diazine (D) passe via la forme radicalaire hydro-diazine (HD[•]) à la forme réductrice dihydro-diazine (H₂D).

A ces deux passages correspondent deux équilibres et deux potentiels oxido-réducteurs E₁ et E₂. Une partie



Formule 5. Catalyseur de blanchiment: diazines

de ces potentiels est connue; d'autres ont été mesurés chez nous par potentiométrie ou polarographie⁶. Il est commode de déterminer le demi-potentiel de la somme des deux, $\frac{E_1 + E_2}{2}$. Le potentiel oxido-réducteur doit

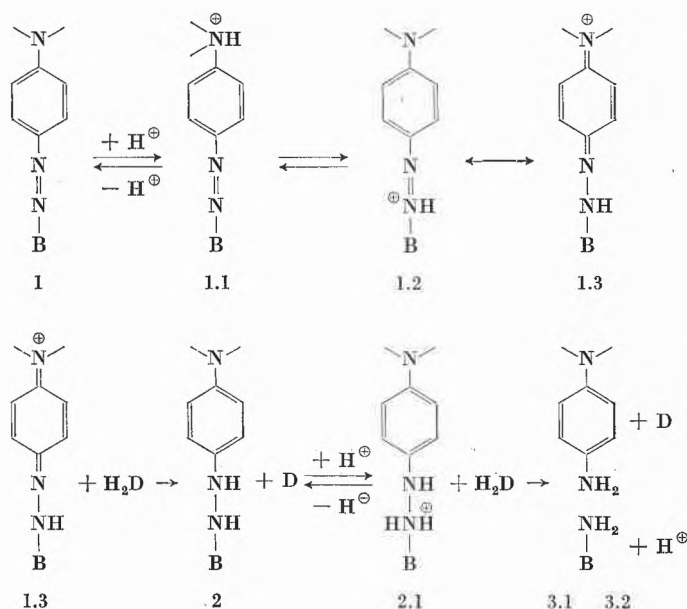
se situer entre celui de l'argent/ion d'argent - abaissé par la présence d'un moyen complexant de l'argent de 812 mV/NHE à 0 mV - et celui du colorant azo; soit entre - 0 et + 300 à 500 mV/NHE.

Le mécanisme et la cinétique de la réduction de la diazine dépendent également de la protonation des étapes diazine - hydro-diazine - dihydrodiazine. La dihydro-diazine peut exister sous deux formes tautomères, la forme 1,4 et 1,2. Il peut y avoir équilibre ou non. L'isomère -1,2 n'est pas capable de réduire le groupe azoïque. On risque donc une perte d'équivalent de réduction.

La réduction et scission du colorant azoïque se fait avec la forme Rad et Red selon le cas. Bien étudiée est la réduction de l'orange de méthyle, publiée récemment par SCHELLENBERG-STEINMETZ dans les *Helvetica Chimica Acta*⁶.

⁵ Brev. suisse 424.475; 438.936; 433.980; 439.964.

⁶ M. SCHELLENBERG et R. STEINMETZ, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 431.



Formules 6. Scission d'un colorant azo (1) par 2 molécules de dihydrodiazine (H_2D)

La première étape est la protonation du colorant azo (1) soit sous forme azo-ammonium (1.1), azonium (1.2) ou hydrazon-ammonium (1.3) (Formules 6). C'est donc la forme quinone-hydrazone qui est attaquée par la dihydrodiazine (H_2D) et transformée en hydrazine (2) et diazine (D). La suite de la réduction est une réduction de l'hydrazine protonée (2.1) par une deuxième molécule de dihydrodiazine (H_2D) qui amène aux 2 molécules de diamine (3.1 et 3.2). Tout substituant augmentant la densité d'électrons sur l'un des atomes d'azote de la fonction azo favorise, réciproquement, tout substituant diminuant la densité d'électrons diminue la facilité de la scission. Heureusement tout colorant azo produit par copolymérisation porte un tel substituant en *ortho* ou *para* du groupe azo.

Il y a plusieurs possibilités d'incorporer des colorants dans des couches :

des méthodes chimiques

- formation de sel insoluble, polymérisation⁷, coloration réactive de la gélatine⁸,

et des méthodes physiques

- association, cristallisation⁹, répartition par solubilité différentielle.

Les colorants solubles dans l'eau et solides à la migration dans les couches de gélatine que nous employons forment tous des associés. Nous transformons des systèmes chromophores - auxochromes appropriés par modification de la périphérie de la molécule en colorants associables. Un bon moyen est d'en faire une molécule allongée qui associe comme des pièces de monnaie. Ces

associés s'orientent sous différents angles et, selon les angles, les molécules se touchent plus ou moins. La distance et la surface de contact déterminent les forces avec lesquelles les molécules sont tenues ensemble. Cela détermine aussi si l'absorption spectrale est hypsochrome ou bathochrome envers le colorant monomère¹⁰. Cela est bien démontré par le point isosbestique d'un colorant magenta avec le spectre du monomère et polymère. Les associés s'orientent dans les couches. Et si l'on étire la gélatine, on obtient un fort dichroïsme (Fig. 7).

Nous avons observé de l'association primaire $nF \rightarrow F_n$ et secondaire $mFn \rightarrow Fnm$ ¹¹. Les associés primaires forment de long fils aplatis, de 25 Å de large et de $\frac{1}{2}$ à 1 μ de long. L'association secondaire amène à des paquets de fils ou à un réseau feutré (Fig. 8).

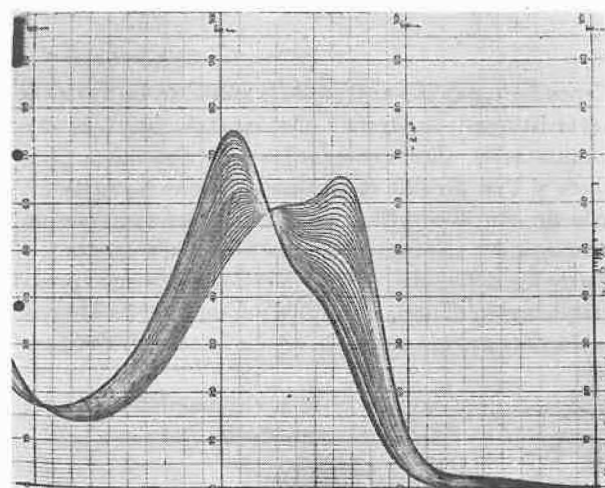


Fig. 7. Absorption spectrale d'un colorant magenta en solution aqueuse en passant de l'état monomère à l'état associé



Fig. 8. Colorant associé, 40 000 fois agrandi

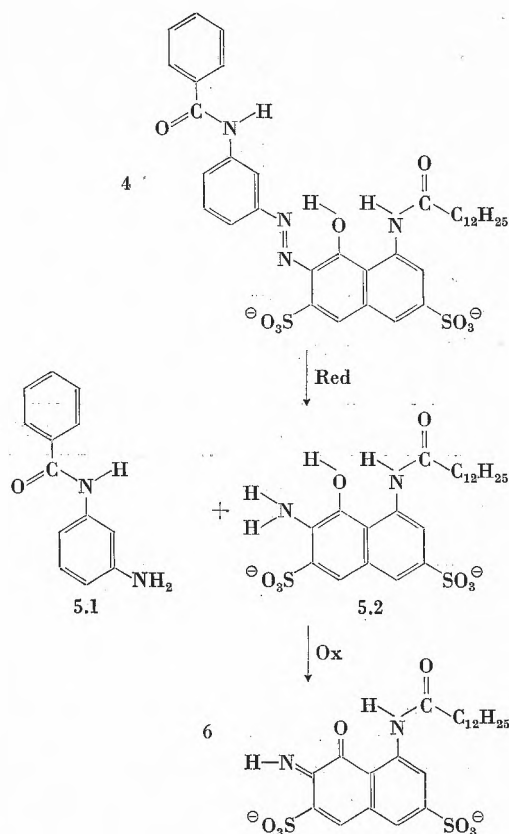
⁹ Brev. suisse 398.308; 412.566.

¹⁰ G. R. BIRD et al., *Photogr. Sci. Eng.* 12 (1968) 196; S. F. MASON, *J. Soc. Dyers Colourists* 1968, 604.

¹¹ H. G. ELIAS et R. BAREISS, *Chimia* 21 (1967) 53; A. H. WACHTER et W. SIMON, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 371.

⁷ Brev. suisse 392.257.

⁸ Brev. français 1.317.833.



Formules 9. Scission d'un colorant monoazoïque magenta

L'équilibre thermodynamique n'est pas seul responsable de la solidité à la diffusion dans les couches de gélatine. Il faut aussi considérer la cinétique de formation et de dissociation de ces aggrégats. Les associés rapidement dissociables sont moins solides à la diffusion et inversement.

Les colorants azo que nous employons possèdent outre le système chromophore et auxochrome des groupes

solubilisants – carboxyliques et sulfoniques – et des groupes qui assurent l'association.

De tels colorants ont déjà été proposés par Agfa, Kodak, Gaspar, CIBA et autres: Ilford, Geigy, C.A.F., ICI¹².

Des colorants mono-, dis-, tris- et polyazoïques sont convenables à cet effet. Les colorants complexes sont trop stables ou ne le sont pas assez pour être traités convenablement dans le processus de blanchiment.

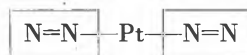
Dans les colorants monoazoïques, on trouve de préférence des colorants jaunes¹³ et magentas¹⁴. Il est très important que les groupes solubilisants et empêchant la diffusion soient bien équilibrés dans la molécule. Sinon, il reste une partie indésirable dans la couche, qui donne naissance à une coloration, p.ex. par oxydation, à une *ortho*-quinone-imine colorée (6, Formules 9).

En général, il est assez difficile de trouver des monoazoïques solides à la diffusion, bien blanchissables et d'une intensité suffisante¹⁵.

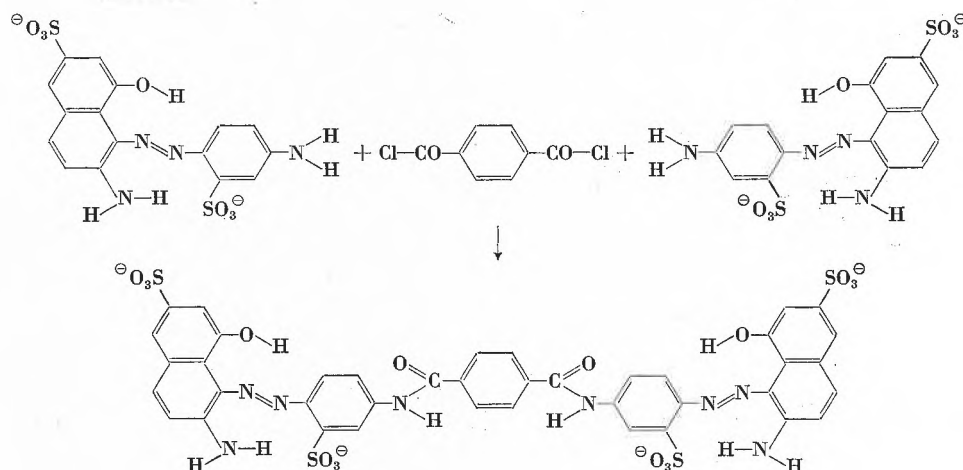
Les disazos s'adaptent plus facilement à nos exigences.

Nous en utilisons deux sortes: des non-conjugués et des conjugués.

Les non-conjugués ont deux systèmes azoïques liés par un pont indifférent au passage d'électrons.



La production de ces colorants est différente selon le «pont». Une très grande variété est offerte par la bicondensation de deux moles de colorant amino-azoïque avec un reste acyle bifonctionnel¹⁶. Ces condensations posent le problème de la réaction des chlorures d'acide insolubles et hydrolysables dans l'eau avec des amines solubles dans l'eau. Le risque d'une réaction imparfaite est spécialement grand, et amène facilement à un mélange de mono- et dis-azoïque souvent difficilement séparable (Formules 10).



Formules 10. Colorant disazoïque magenta non conjugué par bicondensation

¹² J.S. FRIEDMAN, *History of Color Photography*, Focal Press, London/New York 1968, p. 405.

¹³ Brev. suisse 398.308.

¹⁴ Brev. suisse 376.768.

¹⁵ Brev. français 1.521.909.

¹⁶ Brev. suisse 398.307; 418.128; 448.740; 392.258.

Pt	Solution nm	Gélatine nm
	394	404
	404	416
	408	434

Fig. 11. Influence du «pont» sur l'absorption spectrale du colorant dans la gélatine

La grandeur du pont de ces colorants magentas est essentielle pour la solubilité, la sensibilité aux ions Ca^{++} et la diffusion.

Les colorants Yellow ont une structure semblable. On les obtient par copulation d'un reste naphthylamine-sulfonique avec une aniline substituée et condensation avec un dichlorure d'acide¹⁷.

L'absorption spectrale dépend du «pont» et des substituants dans l'aniline. Alors que l'absorption n'augmente que de quelques nm en solution, l'effet est d'ordre de 30 nm en gélatine, en passant de l'acide pyridine-dicar-

boxylique par l'acide terephthalique à l'acide thiophène-dicarboxylique (Fig. 11). Remarquons aussi l'effet du substituant en *ortho* du groupe aminoacyl dans l'aniline, qui permet de varier l'absorption spectrale en gélatine de 385 nm jusqu'à 475 nm (Fig. 12).

R	Solution nm	Gélatine nm
H	394	404
CH_3	409	412
OCH_3	430	448

Fig. 12. Influence du substituant R sur l'absorption spectrale du colorant dans la gélatine

Il est très difficile d'assurer la solidité à la diffusion dans cette classe de colorants jaunes. Cela amène à l'emploi de «ponts» d'une grandeur importante, comme des acides azobenzène-dicarboxyliques ou disulfoniques. Les modèles linéaires avec le dérivé *para-para* sont moins sensibles aux ions Ca^{++} que les modèles *méta-méta*. Par contre ces derniers sont plus facilement blanchissables. D'ailleurs le système azoïque central n'apporte pratiquement rien à la couleur. L'absorption maximale des ponts est située en dessous de 400 nm (Fig. 13).

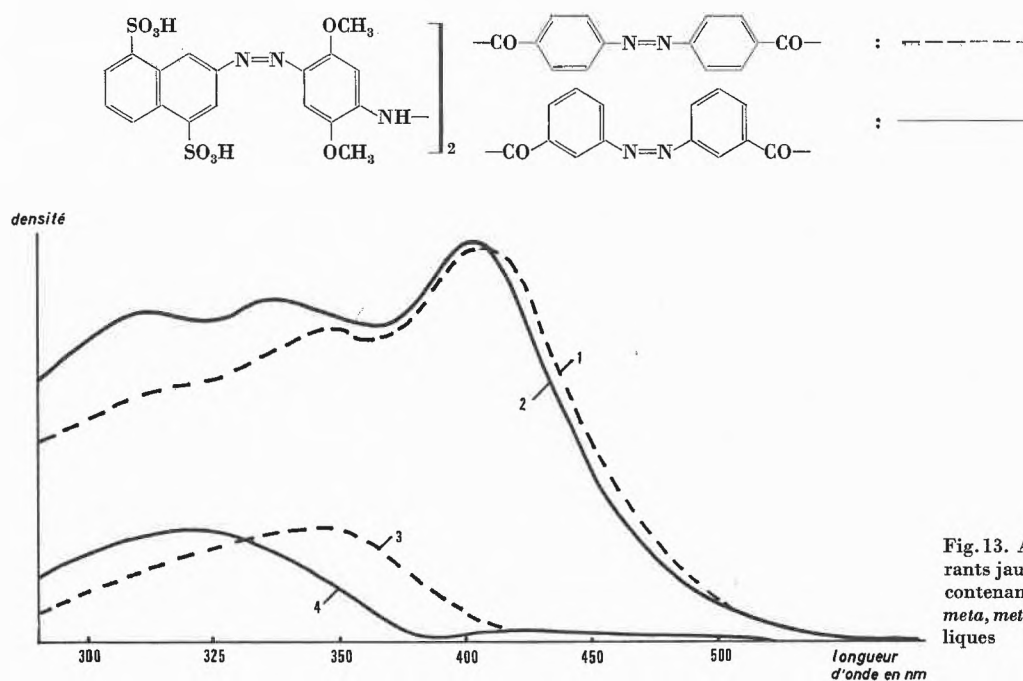


Fig. 13. Absorption spectrale des colorants jaunes dans la gélatine (1) et (2) contenant des acides *para,para* (3) et *meta,meta* (4) azobenzène-dicarboxyliques

¹⁷ Brev. suisse 378.678; 415.294; 440.967; DAS 1.156.311.

¹⁸ Brev. suisse 448.739; 473.403.

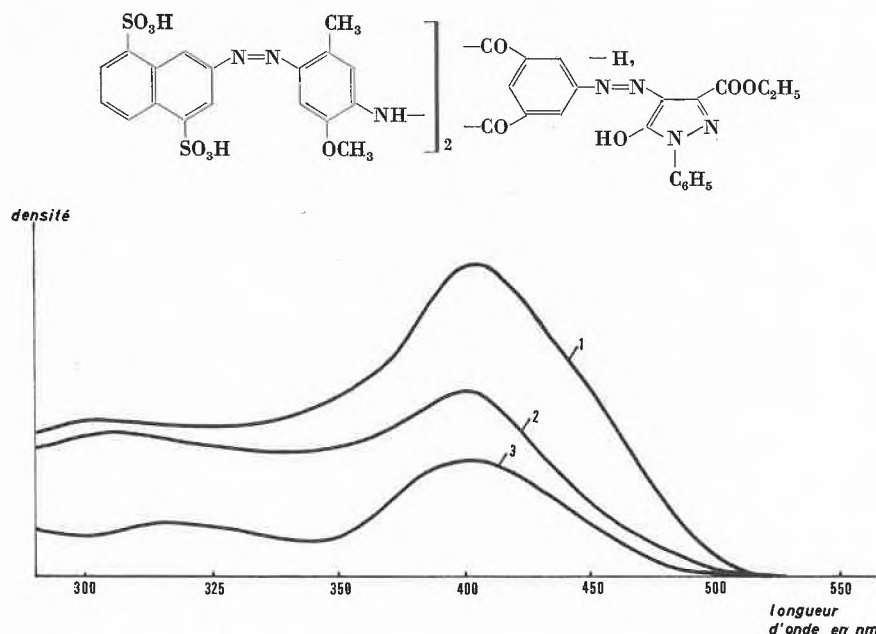


Fig. 14. Absorption spectrale des colorants jaunes en gélatine complet (1), sans pyrazolone-azo- (2) et de la partie pyrazolone-azo-benzène-dicarboxylique seule (3)

Cela est différent pour des modèles asymétriques ou de forme étoilée¹⁹. La contribution d'un tel pont à l'absorption dans la région visible est d'ordre de grandeur d'un tiers (Fig. 14).

Ces systèmes possèdent entre autres une symétrie inférieure à la symétrie d'une molécule allongée et sont extrêmement bien solubles et blanchissables.

Les colorants disazo conjugués sont le domaine des cyans.

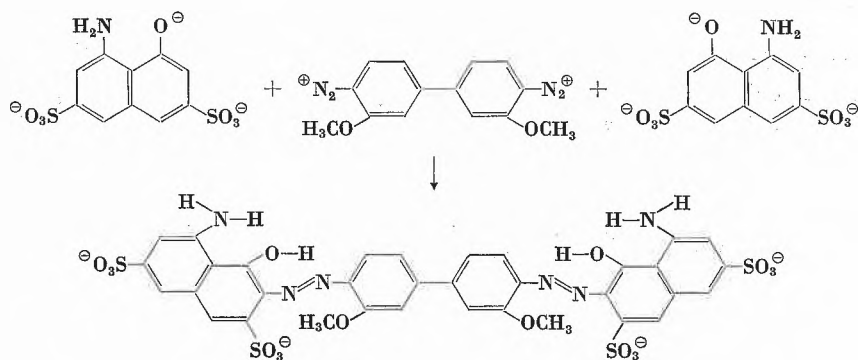


Il y a plusieurs possibilités de les produire.

Par exemple une anisidine est tétrazotée et copulée deux fois sur 2 moles de naphthol (Formule 15)²⁰. Ou,

encore un benzène contenant deux fonctions d'azote, dont l'une est un groupe amino, est diazoté et copulé sur un naphthol et après, l'autre azote est transformé en groupe azo. Avec ce genre de procédé, il se pose souvent le problème de la réduction sélective d'un groupement nitro en présence d'un groupe azoïque. Cela implique des grands problèmes de pureté et de séparation.

Certains des colorants de l'acide H (1-amino-8-naphthol-3,6-disulfonique) montrent une forte dépendance de l'absorption spectrale en fonction de petites modifications dans la molécule. Alors que la bande d'absorption en solution diméthylformamide : eau est de 650 nm – à 5 nm près –, elle varie de 150 nm, soit de 560 à 710 dans la gélatine (Fig. 16)²¹.



Formules 15. Colorant cyan

¹⁹ Brev. belge 720.182.

²⁰ Brev. suisse 398.309; 376.768.

²¹ Brev. suisse 398.310; 440.965.

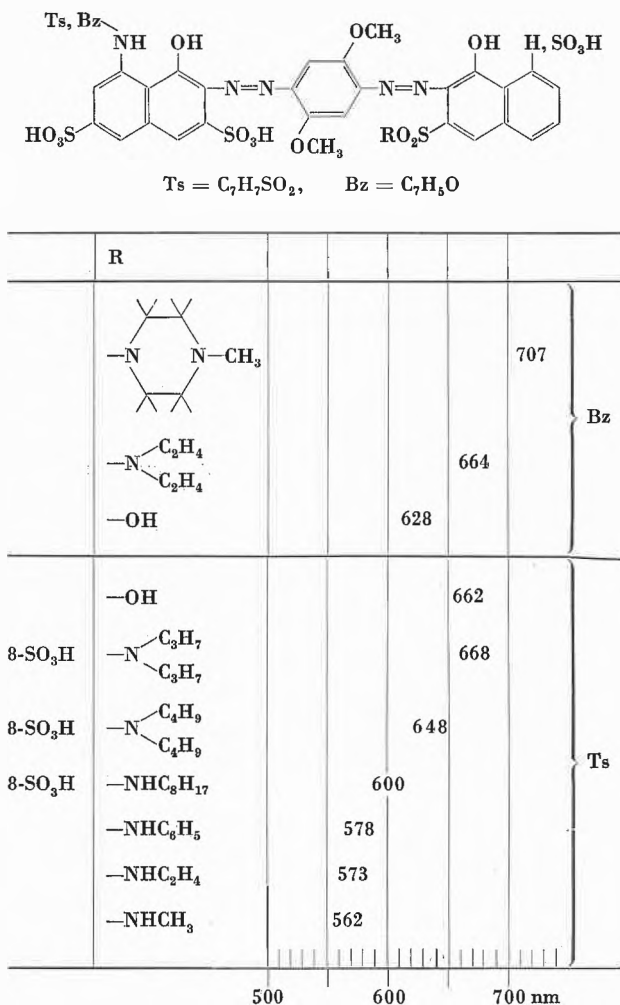


Fig. 16. Influence des substituents dans la molécule des colorants cyans sur l'absorption spectrale dans la gélatine

Cet effet est dû à différentes formes de l'association. Spécialement résistantes sont les formes absorbant en dessous de 650 nm. On suppose qu'il s'agit de formes où les angles des axes de la molécule forment un angle presque perpendiculaire avec la direction de l'extension longitudinale de l'associat¹⁰.

Cette chimie des colorants azoïques solubles dans l'eau et de leurs intermédiaires est bien loin de la chimie des colorants classiques. C'est pour cela que toute étape de synthèse est rigoureusement contrôlée par toutes sortes de méthodes analytiques et de séparation.

Un joli exemple est le contrôle d'une vingtaine de produits d'acylation de l'acide H par spectroscopie RMN.

Nous avons trouvé une forte influence de la substitution à l'azote par les différents restes acyles sur l'hydrogène en *ortho* – donc en position β du noyau naphthalénique. L'influence est d'ordre de grandeur d'un ppm vers des intensités de champs magnétiques inférieures. Au même moment, le signal du proton amidique subit un déplacement vers des champs magnétiques inférieures à cause de la diminution de la rotation libre, due aux ponts d'hydrogènes, qui se forment entre les groupes hydroxyle et amino en position péri d'une part, et l'oxygène du groupe carbonyle et l'hydrogène en position β d'autre part. Le signal apparaît entre 10–13 ppm au lieu de 8 ppm (Fig. 17).

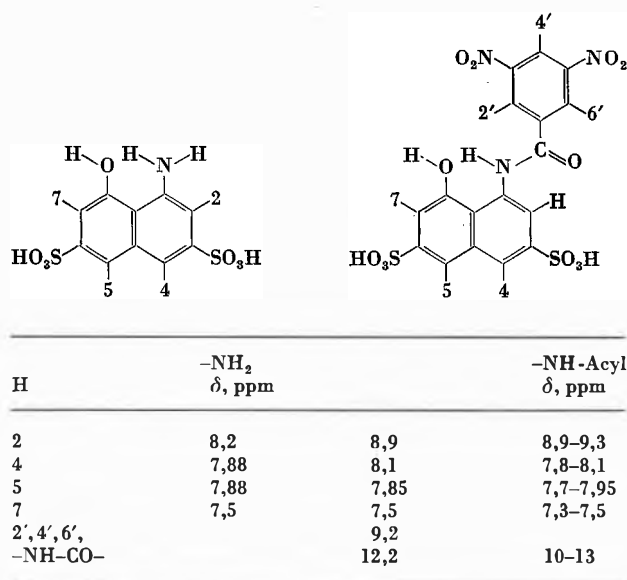


Fig. 17. Influence de l'acylation du groupe amino dans l'acide 1-amido-8-naphthol-3,6-disulfonique sur les spectres RMN

Les spectres montrent d'ailleurs tous les détails conformes à la structure, comme les faibles copulations *méta*, etc.

Ce texte est un résumé de nos connaissances actuelles de la synthèse et du comportement de nos colorants azoïques. Il se base principalement sur les travaux de synthèse de Messieurs ANDERAU, DREYFUSS, FRÖHLICH, LOEFFEL, MORY, PILLER, STAUNER et TSCHOPP. Le mécanisme du blanchiment par argent a été étudié par M. SCHELLENBERG et M. STEINMETZ, l'association par M. KURZEN et la colorimétrie par M. SCHMID et M. SAGER.

Je remercie M. le professeur SCHUMACHER et M. DREYFUSS pour les propositions de corrections de la matière et M. LENOIR pour la correction du texte français.

Kurze Mitteilungen

Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen

Die Decarboxylierung von Dideutero-Maleinsäure in Gegenwart von Pyridin und Chinolin*

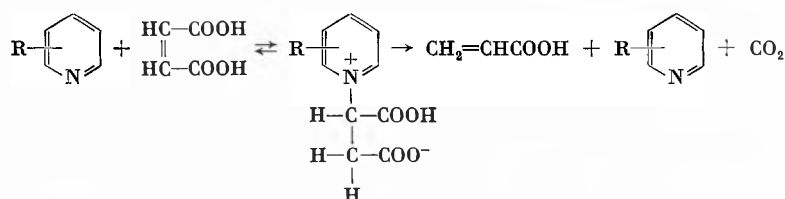
Dr. E. Stirnemann zum 70. Geburtstag gewidmet

Summary

The decarboxylation of dideuterated maleic acid (DOOCCH=CHCOOD) in the presence of pyridine and quinoline was studied. The quantitative determination of the extent of deuterium incorporation in the resulting acrylic acid shows that in both cases decarboxylation occurs *via* the fragmentation of a betaine. The results conform with the assumptions made with earlier experiments.

Einleitung

Es ist bekannt, daß Maleinsäure, beim Erhitzen in Gegenwart von Pyridinbasen**, unter Abspaltung von Kohlendioxyd Acrylsäure bildet^{1,2}. GIOVANNINI und ZWEIFEL postulierten folgenden Reaktionsmechanismus³:



Es war daher von Interesse, inwiefern die Decarboxylierung von Dideutero-Maleinsäure (DOOCCH=CHCOOD) bei gleichen Reaktionsbedingungen zu an der C=C-Doppelbindung deuterierter Acrylsäure führt.

Experimentelles

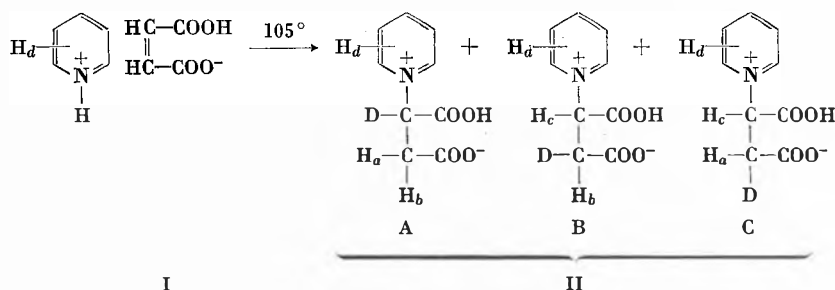
Dideutero-Maleinsäure wurde durch Hydrolyse von getrocknetem Maleinsäureanhydrid mit D_2O hergestellt.

Als Pyridinbasen wurden Pyridin und Chinolin gewählt, da bekannt ist⁴, daß die erste mit Maleinsäure unter Bildung des N-Pyridinium-Bernsteinsäurebetains reagiert, während bei der Reaktion von Chinolin mit Maleinsäure lediglich das saure Chinolinium-Maleinsäuresalz entsteht. Diese beiden Pyridinbasenaddukte wurden bei 210° pyrolysiert und die anfallende Acrylsäure als Natriumsalz isoliert.

Die Konstitutionsaufklärung der dargestellten Addukte und der durch die Pyrolyse derselben erhaltenen, deuterierten Acrylsäuren erfolgte mittels Kernresonanz- und Massenspektroskopie.

Ergebnisse und Diskussion

Erfolgt die Darstellung des deuterierten N-Pyridinium-Bernsteinsäurebetains (II) durch thermische Isomerisierung des entsprechenden, sauren Pyridinium-Maleinsäuresalzes (I) bei 105° , so erhält man ein Gemisch der drei in verschiedenen Stellungen deuterierten Betaine A, B und C:



* Eingegangen am 4. September 1969.

** Als Pyridinbasen seien allgemein tertiäre, heterozyklische Stickstoffbasen des Pyridintypus bezeichnet.

¹ Y. OGATA, K. TSUNEMITSU und R. ODA, *Bull. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo)*, *Chem. Ed.* 23 (1944) 281; zitiert in *Chem. Abstr.* 42 (1948) 6746g.

² Y. OGATA, K. TSUNEMITSU, A. KAWAMURA und R. ODA, *ibid.* 24 (1947) 11; zitiert in *Chem. Abstr.* 42 (1948) 6753d.

³ H. ZWEIFEL, Diss. Universität Fribourg (1969) im Druck.

Die Integration der Signale des NMR-Spektrums der verschieden deuterierten N-Pyridinium-Bernsteinsäurebetaine A, B und C ergibt für das Betain A (in α -Stellung zum Stickstoffatom deuteriert) einen Anteil von 30%

⁴ P. PFEIFFER, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 47 (1914) 1592; vgl. auch O. LUTZ, *Liebigs Ann. Chem.* 505 (1933) 307.

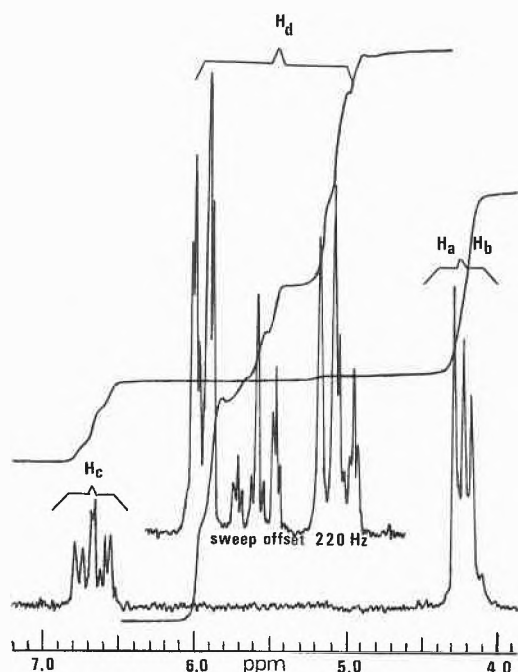


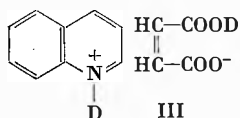
Abb.1. NMR-Spektrum des Gemisches der verschieden deuterierten Betaine A, B und C

und für die Betaine B und C (in β -Stellung zum Stickstoffatom deuteriert) einen solchen von 70%, wobei aufgrund des 60 MHz-Spektrums zwischen B und C nicht unterschieden werden kann. Da das Massenspektrum des Betaingemisches keinen deutlichen Molekül-Ionenpeak aufweist, kann man keine Aussage über ein eventuelles Vorliegen von nichtdeuteriertem, tri- und tetra-deuteriertem Betain machen. Das NMR-Spektrum der durch die Pyrolyse des Betaingemisches A, B und C erhaltenen, deuterierten Acrylsäuren konnte nicht interpretiert werden. Die Lage der verschiedenen Signale liegt jedoch in dem für die nichtdeuterierte Acrylsäure typischen Bereich von 5,40 bis 6,40 ppm (TMS als interner Standard).

Das Massenspektrum der deuterierten Acrylsäuren (Abb.2) ergibt für die verschieden deuterierten Acrylsäuren folgende Anteile: Nichtdeuterierte Acrylsäure 18,1%, monodeuterierte AS 39%, dideuterierte AS 32% und trideuterierte AS 10,9%*.

Fügt man bei der Pyrolyse zur Steigerung der Ausbeute an Acrylsäure Kupfer(II)-oxyd als Katalysator bei, erhält man eine identische Deuteriumverteilung.

Bei der Reaktion von Chinolin mit Dideutero-Maleinsäure wurde das saure Chinolinium-Maleinsäuresalz (III) isoliert:



* Diese Deuteriumverteilung bezieht sich nur auf Deuterium, das an der C=C-Doppelbindung der Acrylsäure fixiert ist, da für diese Messungen die als Natriumsalz isolierten Acrylsäuren mit verdünnter HCl freigesetzt wurden.

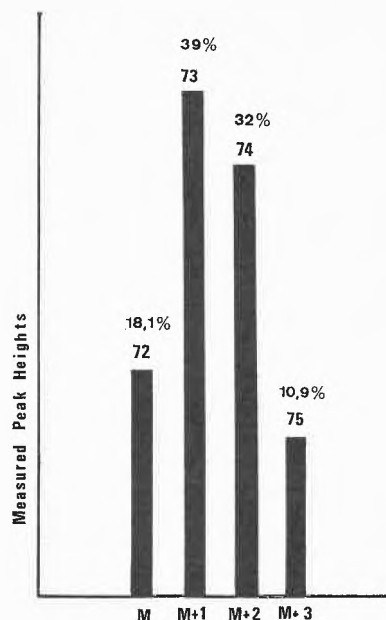


Abb.2. Ausschnitt aus dem Massenspektrum der verschieden deuterierten Acrylsäuren, dargestellt durch die Pyrolyse des Betaingemisches A, B und C

Eine thermische Isomerisierung zum entsprechenden Betain war unmöglich, da dieses Salz beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt direkt unter Abspaltung von Kohlendioxyd Acrylsäure bildet.

Das NMR-Spektrum der durch die Pyrolyse dieses Salzes anfallenden, deuterierten Acrylsäuren war mit demjenigen der deuterierten Acrylsäuren, dargestellt durch die Pyrolyse des Betaingemisches A, B und C, identisch. Das Massenspektrum der deuterierten Acryl-

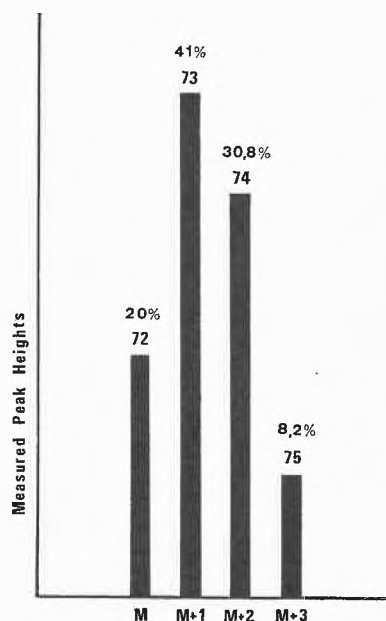


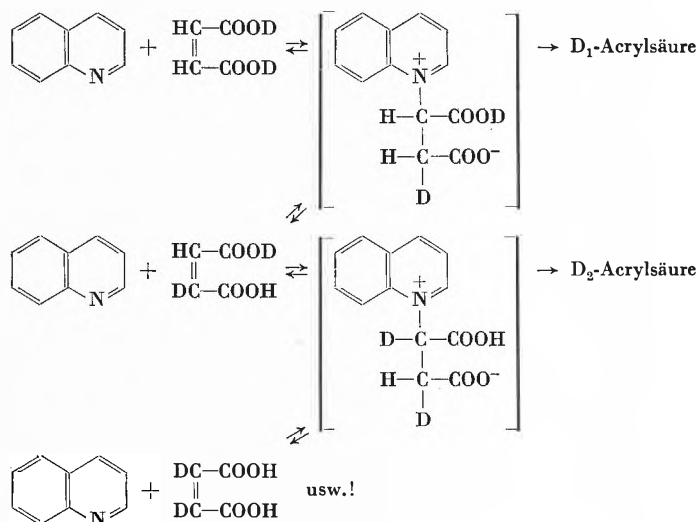
Abb.3. Ausschnitt aus dem Massenspektrum der verschieden deuterierten Acrylsäuren, dargestellt durch die Pyrolyse des sauren Chinolinium-Maleinsäuresalzes (III)

säuren (Abb.3) ergab für die verschiedenen deuterierten Acrylsäuren folgende Anteile: nichtdeuterierte Acrylsäure 20%, monodeuterierte AS 41%, dideuterierte AS 30,8% und trideuterierte AS 8,2% (s. Note S. 390).

Die Zugabe von Kupfer(II)-oxyd als Katalysator bewirkte keine Änderung an dieser Deuteriumverteilung.

Die Tatsache, daß die Anteile der verschiedenen deuterierten Acrylsäuren, dargestellt durch die Pyrolyse des verschiedenen deuterierten N-Pyridinium-Bernsteinsäure-Betain-Gemisches (A, B und C) mit denjenigen der deuterierten Acrylsäuren, dargestellt durch die Pyrolyse des deuterierten, sauren Chinolinium-Maleinsäuresalzes praktisch übereinstimmen, bietet einen Hinweis dafür, daß auch die Decarboxylierung der Maleinsäure in Gegenwart von Chinolin über das entsprechende Betain verläuft, wie es von GIOVANNINI und ZWEIFEL³ aufgrund von anderen Überlegungen postuliert wurde. Die von uns gefundene Deuteriumverteilung in den verschiedenen Acrylsäuren kann damit erklärt werden, daß das der Decarboxylierung (oder auch Fragmentierung) des Betains vorgelagerte Gleichgewicht formal als eine der Michael-Addition analoge, reversible Reaktion aufgefaßt werden kann.

Das Vorliegen von nichtdeuterierter und trideuterierter Acrylsäure dürfte auf einem Deuteriumaustausch zwischen deuterierter und gemäß obigem Schema inter-



mediär vorliegender nichtdeuterierter Maleinsäure zurückzuführen sein.

Wir danken Herrn Dr. D. P. MAY (Firma Perkin-Elmer) für die Aufnahme der Massenspektren und Herrn R. TABACCHI (Chemisches Institut der Universität Neuenburg) für die Aufnahme der NMR-Spektren.

H. ZWEIFEL und Th. VÖLKER

Forschungslaboratorium der Lonza AG, Fribourg

Die Decarboxylierung von Monodeutero-Maleinsäuremonomethylester in Gegenwart von Pyridin und Chinolin*

Dr. E. Stirnemann zum 70. Geburtstag gewidmet

Summary

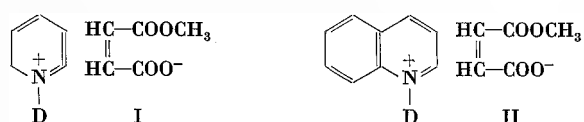
The decarboxylation of monodeuterated maleic acid monomethyl ester ($\text{DOOCCH}=\text{CHCOOCH}_3$) in the presence of pyridine and quinoline was studied. The quantitative determination of the extent of deuterium incorporation in the resulting acrylic acid methyl ester shows that it is probable that in both cases decarboxylation occurs *via* the fragmentation of a betaine. The results conform with the assumptions made with earlier experiments.

In der vorhergehenden Mitteilung untersuchten wir die Decarboxylierung von Dideutero-Maleinsäure ($\text{DOOCCH}=\text{CHCOOD}$) in Gegenwart von Pyridin und Chinolin. Aufgrund der Deuteriumverteilung in den durch die Pyrolyse der entsprechenden Pyridinbasenaddukte erhaltenen, verschiedenen deuterierten Acrylsäuren konnten wir zeigen, daß die Decarboxylierung über die Fragmentierung eines intermediären Betains erfolgt, wie es von GIOVANNINI und ZWEIFEL¹ am Beispiel verschiedener Pyridinbasenaddukte postuliert

wurde. Diese beiden Autoren untersuchten ferner auch die Decarboxylierung von Maleinsäuremonomethylester in Gegenwart von Pyridinbasen² und gelangten zum Schluß, daß auch diese Reaktionen über die Fragmentierung intermediär gebildeter Betaine verlaufen, selbst wenn in keinem Falle solche isoliert werden konnten.

Wir untersuchten daher, ob die Decarboxylierung von Monodeutero-Maleinsäuremonomethylester (Abkürzung $\text{D}_1\text{-MSMME}$) in Gegenwart von Pyridin und Chinolin bei gleichen Reaktionsbedingungen analog der in der vorhergehenden Mitteilung beschriebenen, zum an der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung verschieden deuterierten Acrylsäuremethylester führt.

Folgende zwei Salze wurden bei 210° pyrolysiert:



* Eingegangen am 4. September 1969.

¹ H. ZWEIFEL, Diss. Universität Fribourg, 1969, im Druck.

² Schweiz. Pat. 442277, Lonza AG; Erf.: Th. VÖLKER.

Die NMR-Spektren der anfallenden, deuterierten Acrylsäuremethylester konnten nicht interpretiert werden. Die Lage der verschiedenen Signale liegt in dem für nichtdeuterierte Acrylsäureester zutreffenden Bereich von 5,35 bis 6,35 ppm (TMS als interner Standard).

Für die Aufnahme der Massenspektren wurden die deuterierten Acrylsäuremethylester mit Natronlauge verseift und die als Natriumsalz isolierten, deuterierten Acrylsäuren für die Aufnahmen jeweils mit verdünnter Salzsäure freigesetzt. Die bei der Pyrolyse des Pyridiniumsalzes des D₁-MSMME (I) anfallenden, verschieden deuterierten Acrylsäuremethylester ergaben nach erfolgter Verseifung folgende Anteile an verschieden deuterierter Acrylsäure (Abb. 1): nichtdeuterierte Acrylsäure 21%, monodeuterierte AS 41,8%, dideuterierte AS 30% und trideuterierte AS 7,2%.

Die Zugabe von Kupfer (II)-oxyd als Katalysator bei der Pyrolyse zwecks Erhöhung der Ausbeute an Acrylsäuremethylester bewirkte keine Änderung an dieser Deuteriumverteilung.

Bei der Pyrolyse des Chinoliniumsalzes des D₁-MSMME (II) erhielt man nach erfolgter Verseifung des anfallenden, deuterierten Acrylsäuremethylesters folgende Anteile an verschieden deuterierter Acrylsäure (Abb. 2): nichtdeuterierte Acrylsäure 25,6%, monodeuterierte AS 53%, dideuterierte AS 19,2% und trideuterierte AS 2,2%.

Die Zugabe von Kupfer (II)-oxyd als Katalysator bewirkte keine Änderung an dieser Deuteriumverteilung.

Diese Resultate können in gleicher Weise wie in der ersten Mitteilung damit erklärt werden, daß der Decarboxylierung vorgängig durch eine der Michael-Addition

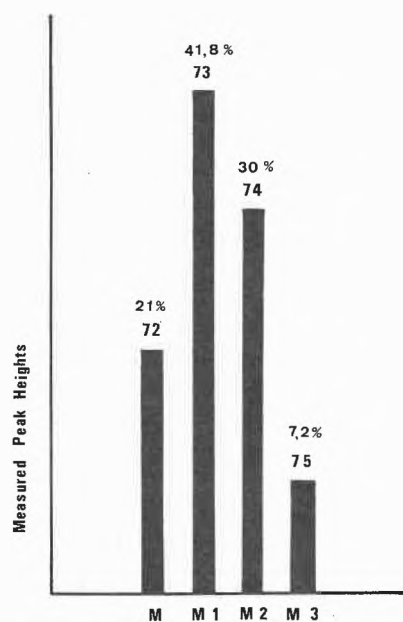


Abb. 1. Ausschnitt aus dem Massenspektrum der verschieden deuterierten Acrylsäuren, dargestellt durch die Pyrolyse des Pyridiniumsalzes des D₁-MSMME und anschließende Verseifung des anfallenden Acrylsäuremethylesters

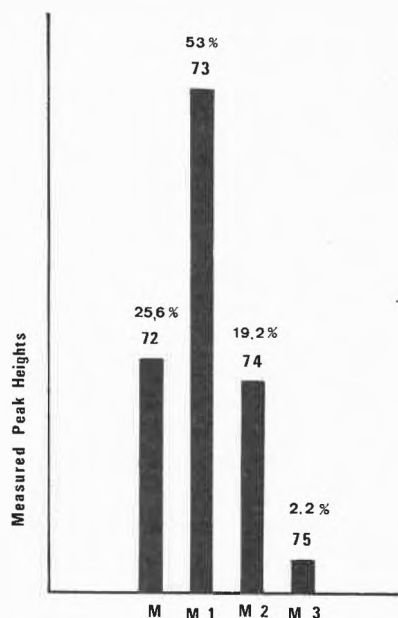
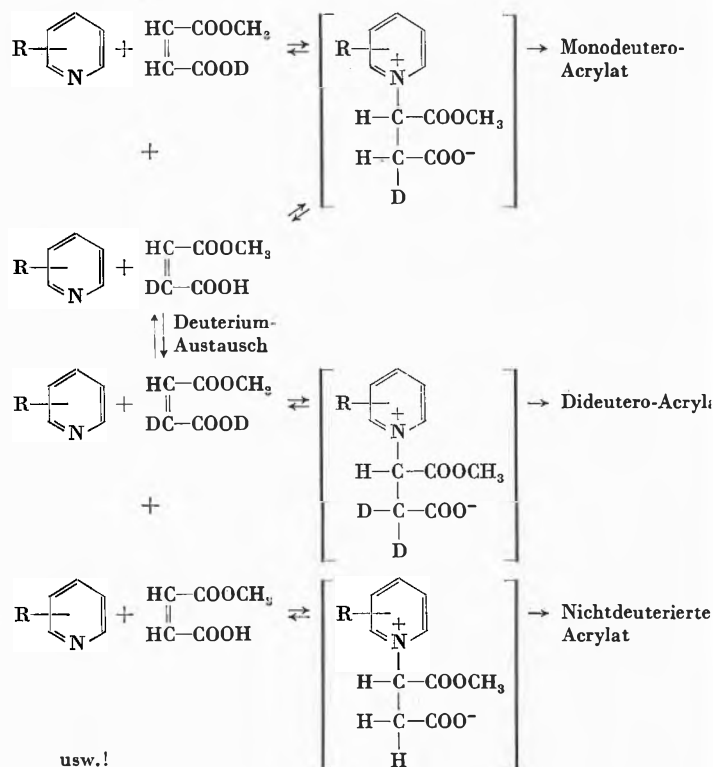


Abb. 2. Ausschnitt aus dem Massenspektrum der verschieden deuterierten Acrylsäuren, dargestellt durch die Pyrolyse des Chinoliniumsalzes des D₁-MSMME und anschließende Verseifung des anfallenden Acrylsäuremethylesters

analoge, reversible Reaktion intermediär verschieden deuterierte Betaine entstehen:



Wir danken Herrn Dr. D.P. MAY (Firma Perkin-Elmer) für die Aufnahme der Massenspektren und Herrn R. TABACCHI (Chemisches Institut der Universität Neuenburg) für die Aufnahme der NMR-Spektren.

H. ZWEIFEL und TH. VÖLKER

Forschungslaboratorium der Lonza AG, Fribourg

Die Ermittlung der Reaktionsparameter bei der Kopolymerisation von Vinylacetat mit 2-Äthyl-hexyl-acrylat bei hohen Umsätzen*

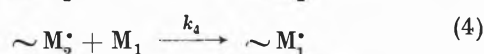
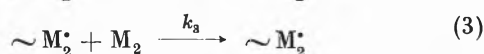
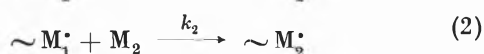
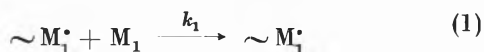
Dr. E. Stirnemann zum 70. Geburtstag gewidmet

Summary

The two monomers vinyl acetate and 2-ethylhexyl acrylate were copolymerized by a radical initiator. The reaction was interrupted at different rates of conversion and the amount of the residual monomers was determined. Copolymerization equation (5) was used in its integrated form (6) to calculate the relative amounts of the two monomers in the polymer as a function of the rate of conversion. A good relation between the experimental results and the calculated values was found at low conversion rates.

1. Einleitung

Bereits im Jahre 1944 sind von F. R. MAYO und F. M. LEWIS¹ und von F. T. WALL² und T. ALFREY³ die theoretischen Grundlagen für die Behandlung der Kopolymerisation geschaffen worden. Diese Theorie, die in sehr vielen Arbeiten im wesentlichen bestätigt werden konnte, geht von der Annahme aus, daß bei der Kopolymerisation von zwei Monomeren M_1 und M_2 nach der radikalischen Initiierung zwei Radikaltypen $M_1^\bullet$ und $M_2^\bullet$ entstehen. Setzt man nun voraus, daß die Reaktionsmöglichkeiten unabhängig von Länge und Aufbau der Kopolymerketten mit den entsprechenden endständigen Radikalen sind, so können folgende Reaktionen auftreten:



Die mathematische Ableitung, bei der nur das Kettenwachstum der Makromoleküle berücksichtigt, die Startreaktion und der Kettenabbruch durch Rekombination oder Disproportionierung aber vernachlässigt werden, liefert die folgende Kopolymerisationsgleichung:

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{M_1}{M_2} \frac{r_1 M_1 + M_2}{r_2 M_2 + M_1} \quad (5)$$

dM_1 und dM_2 entsprechen den molaren Konzentrationen der im Kopolymerisat eingebauten Monomeren, M_1 und

M_2 sind die molaren Ausgangskonzentrationen und r_1 und r_2 die Reaktionsparameter. Nach Definition werden $k_1/k_2 = r_1$ und $k_3/k_4 = r_2$ gesetzt.

Die Gleichung (5) beschreibt die Verhältnisse, unter welchen die Monomeren M_1 und M_2 eines binären Systems reagieren und zu jedem Zeitpunkt der Kopolymerisation eingebaut werden. Um die Reaktion von zwei Monomeren möglichst genau über die ganze Reaktionsdauer zu erfassen, muß die integrierte Form der Gleichung (5) herangezogen werden:

$$\log \frac{M_2}{M_2^0} = \frac{r_2}{1-r_2} \log \frac{M_2^0 M_1}{M_1^0 M_2} - \frac{1-r_1 r_2}{(1-r_2)(1-r_1)} \log \frac{(r_1-1) \frac{M_1}{M_2} - (r_2-1)}{(r_1-1) \frac{M_1^0}{M_2^0} - (r_2-1)} \quad (6)$$

M_1^0 und M_2^0 bedeuten die molaren Ausgangskonzentrationen, M_1 und M_2 die molaren Mengen der zur Zeit der Unterbrechung in der Reaktionsmischung gefundenen Monomeren.

In der vorliegenden Arbeit soll am System Vinylacetat (VAc)/2-Äthyl-hexyl-acrylat (ÄHA) untersucht werden, ob die nach klassischen Methoden nach Gleichung (5) bestimmten Reaktionsparameter auch für hohe Umsätze gelten, und wieweit die experimentellen mit den berechneten Werten übereinstimmen.

2. Experimentelles

In Reagensgläsern aus Pyrex-Glas mit Normalschliff und -stopfen werden je 2 g ÄHA (BASF), 8 g VAc (Lonza AG), 20 g Benzol (p. A. Merck) und 0,1 g Dibenzoylperoxid (Puriss-Präparat, Fluka AG) vorgelegt. Die stabilisierten Monomeren werden vor der Reaktion zweimal mit Natriumbicarbonat und mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Die Reaktionsmischungen werden in einem Thermostaten bei $60 \pm 0,5^\circ\text{C}$ polymerisiert. Der Abbruch der Polymerisation erfolgt bei verschiedenen hohen Umsätzen durch Zugabe von *m*-Dinitrobenzol (das technische Produkt wird durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Äthanol gereinigt) als Inhibitor. Das Polymerisat wird anschließend mit Äthanol (p. A. Merck) ausgefällt und die Restmonomeren in der überstehenden Lösung quantitativ erfaßt. Der VAc-Gehalt wird durch Titration⁴ und das ÄHA gaschromatographisch bestimmt⁵.

* Eingegangen am 4. September 1969.

¹ FRANK R. MAYO und FREDERICK M. LEWIS, *J. Amer. Chem. Soc.* 66 (1944) 1594.

² F. T. WALL, *J. Amer. Chem. Soc.* 66 (1944) 2050.

³ T. ALFREY jr. und G. GOLDFINGER, *J. Chem. Physics* 12 (1944) 205.

⁴ I. MINTZER und I. MONTZOI, *Fresenius' Z.* 196 (1963) 27.

⁵ H. U. STUBER, Lizentiatsarbeit, Institut für Organische Chemie der Universität Bern, 1967.

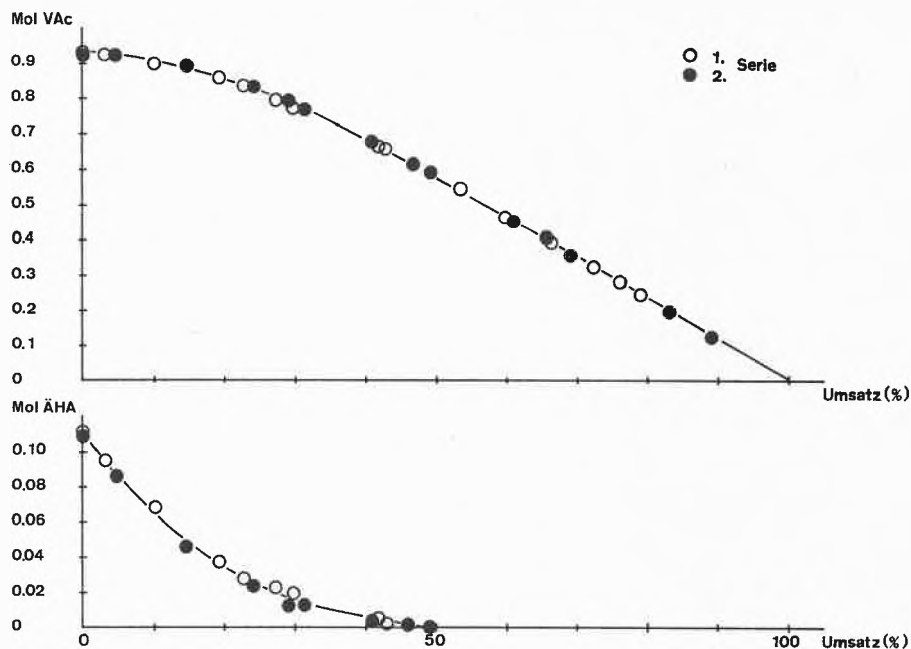


Abb. 1

3. Resultate

Die Reaktionsparameter des Systems VAc/ÄHA sind von I. MINTZER⁶ nach der klassischen Methode bestimmt worden und ergeben folgende Werte:

$$r_{\text{VAc}} = 0,14 \pm 0,10 \quad r_{\text{ÄHA}} = 6,24 \pm 0,10$$

In Tabelle 1 sind die experimentell gefundenen Resultate im Vergleich mit den nach Gleichung (6) berechneten Werten zusammengestellt. Der Umsatzgrad berechnet sich aus den Monomerenanfangskonzentrationen bzw. Restmonomeregehalten nach folgender Gleichung:

$$U = \frac{(M_1^0 + M_2^0) - (M_1 + M_2)}{(M_1^0 + M_2^0)} 100 \quad (7)$$

Tabelle 1. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse

Versuch Nr.	VAc gef. ber. Mol	ÄHA gef. ber. Mol	ÄHA ber. Mol	VAc AHA gef.	VAc AHA ber.	Umsatz %
1	0,930	0,111	0,111	8,38	8,38	0
2	0,925	0,095	0,105	9,74	8,81	3
3	0,899	0,068	0,087	13,22	10,32	11
4	0,859	0,037	0,064	23,21	13,65	20
5	0,837	0,028	0,053	29,89	15,80	23
6	0,796	0,023	0,039	34,61	20,41	28
7	0,663	0,006	0,011	110,50	60,27	42
8	0,660	0,002	0,010	330,00	66,00	43
9	0,543	—	0,003	—	181,00	54
10	0,467	—	0,001	—	467,00	60
11	0,392	—	—	—	—	67
12	0,321	—	—	—	—	73
13	0,280	—	—	—	—	76
14	0,245	—	—	—	—	79

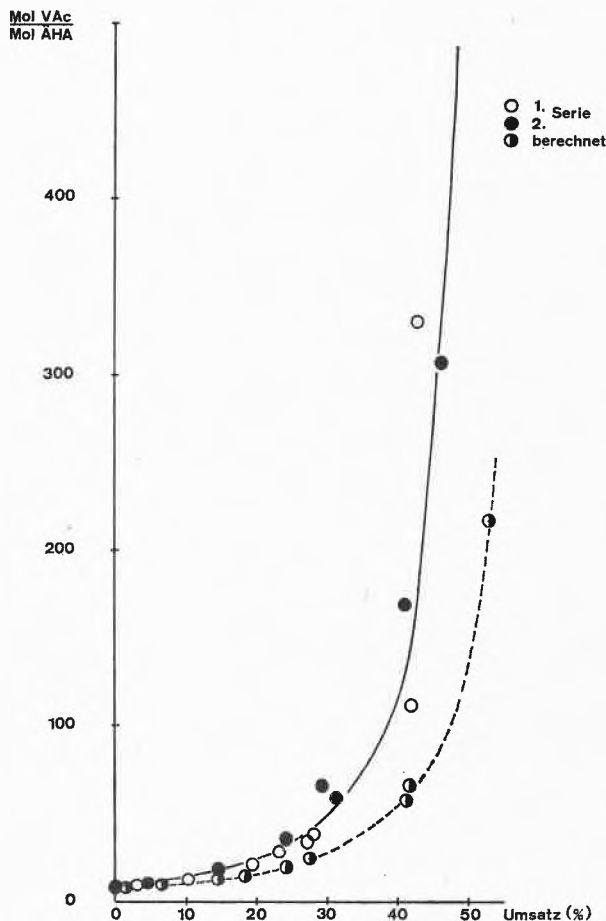


Abb. 2

⁶ I. MINTZER, *Plaste u. Kautschuk* 1963, 4, 250.

In Abb.1 sind die experimentell gefundenen Restmonomeregehalte gegen den Umsatz aufgetragen. Man erkennt daraus deutlich, daß bereits bei einem Umsatzgrad von 50% die gesamte Menge des ÄHA durch die Kopolymerisation verbraucht ist, und daß demnach bei höheren Umsätzen nur noch reines Polyvinylacetat entstehen kann. Die Wiederholung der Versuchsserie ergibt eine gute Reproduzierbarkeit der Resultate.

In Abb.2 ist das Verhältnis der molaren Restmonomerenkonzentrationen gegen den Gesamtumsatz aufgetragen. Zum Vergleich dazu sind die ÄHA-Restmonomerenkonzentrationen durch Einsetzen der experimentell gefundenen VAc-Konzentrationen in Gleichung (6) berechnet worden. Die Übereinstimmung der experimentellen und berechneten Werte ist bei kleinen Umsätzen gut; oberhalb von 10% Umsatz zeigen sich zunehmende Abweichungen. Diese Darstellung bestätigt die Erfahrung, daß bei der genauen Bestimmung von sehr unterschiedlichen Reaktionsparametern r_1 und r_2 die Kopolymerisation bereits bei sehr niedrigen Umsatzgraden unterbrochen werden muß. Wird bis zu höheren Umsatzgraden polymerisiert, so ist die Zusammensetzung der Restmonomeren nicht mehr gleich wie am Anfang, wodurch für das ÄHA scheinbar eine kleinere Reaktionskonstante resultiert.

Abb.3 zeigt drei mit variiertem r_1 und r_2 berechnete Kurven sowie den Vergleich mit den experimentell gefundenen Werten. Die Kurven 1 sind mit den von I. MINTZER gefundenen Werten für r_1 und r_2 berechnet. Die Kurven 3 entsprechen bis zu einem Umsatz von 25% den experimentell gefundenen Werten am besten. Aus den Kurven kann abgeschätzt werden, daß mit

$$r_{VAc} = 0,04 \quad \text{und} \quad r_{\text{ÄHA}} = 7,50$$

der Verlauf der Kopolymerisation bis zu relativ hohen Umsätzen recht gut beschrieben werden kann. Die Abweichungen zeigen aber auch, daß die Gleichung (6) eine

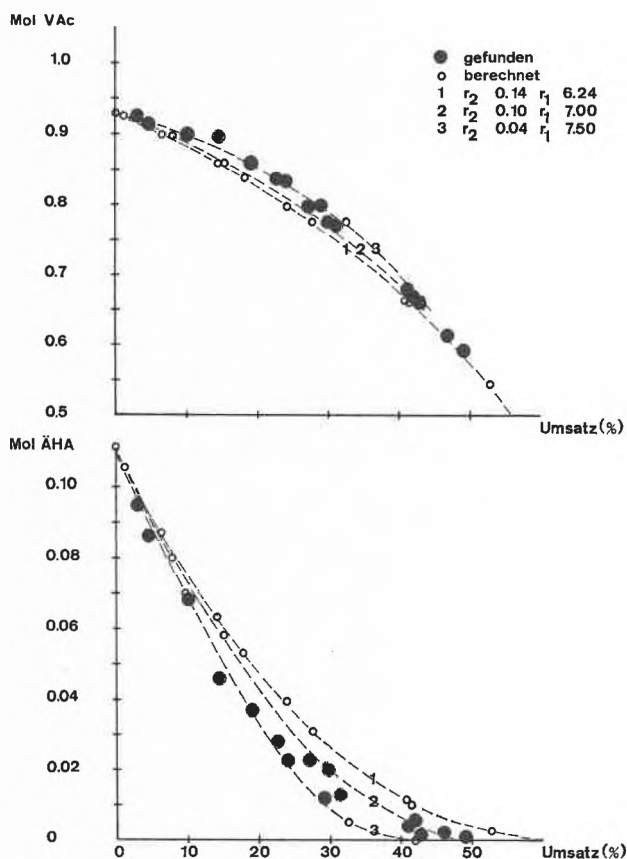


Abb. 3

Polymerisation bis zu hohen Umsätzen nur ungenügend charakterisiert und daß offenbar die Änderung der Reaktionsverhältnisse (Viskosität, Diffusionsgeschwindigkeit usw.) eine nicht unbeträchtliche Rolle spielt.

K. MOSER, R. SIGNER und H. U. STUBER

Forschungslaboratorium der Lonza AG, Fribourg, und
Institut für Organische Chemie der Universität Bern

Polymérisation de l'acrylonitrile dans l'acide nitrique*

Dédié à Monsieur E. Stirnemann, D^r ès sciences, à l'occasion de son 70^e anniversaire

Summary

Acrylonitrile in a solution of nitric acid (approximately 60%) is polymerised at about 0°C with an initiator based on ammonium peroxydisulfate, metallic ions and a compound contain-

ing one group $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ -\text{C}=\text{CH}- \end{array}$ or two groups $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}- \end{array}$. Since the thus

formed polyacrylonitrile is also soluble in this solvent, the resulting polymer solution is ready for spinning.

Les fils et fibres de polyacrylonitrile peuvent être obtenus par dissolution du polymère dans un solvant tel que le diméthylformamide¹, le chlorure de zinc, le thiocyanate de sodium² ou l'acide nitrique³. La solution peut

¹ Brevet allemand 915.034, I.G. Cassella, inventeur: H. REIN, 13. 4. 1942.

² Brevet allemand 631.527, I.G. Farbenindustrie, inventeur: H. REIN, 1936; Chem. Abstr. 31 (1937) 1804.

³ Brevet suisse 285.785, P. HALBIG, 1953; Chem. Abstr. 51 (1957) 4050 d.

* Reçu le 4 septembre 1969.

alors être filée soit à sec, par évaporation du solvant⁴, soit par coagulation dans le solvant dilué le plus souvent par de l'eau⁵. Comme le polymère est généralement préparé par polymérisation de l'acrylonitrile en suspension aqueuse⁶, il faut l'isoler par filtration, le sécher, le broyer, puis le dissoudre. On a cherché à éviter ces opérations en polymérisant l'acrylonitrile directement dans certains solvants du polymère⁷.

L'acide nitrique, d'une concentration supérieure à 55% est un bon solvant du polyacrylonitrile^{3,8}. Une telle solution, filée par coagulation dans un acide plus dilué, donne un fil dont la composition est pratiquement semblable à celle du polymère original, à condition d'opérer à une température inférieure à 20°.⁸ Dans le cas de l'acide nitrique également, il eut été avantageux de pouvoir obtenir directement une solution de filature par polymérisation du monomère dans l'acide. L'acrylonitrile possède toutefois, outre la double liaison capable d'additionner facilement de l'eau, le groupe nitrile sensible à l'hydrolyse, ces deux réactions étant, entre autres, catalysées par l'acide nitrique^{9,10}. Il fallait donc trouver des conditions telles qu'aucune de ces réactions ne se produise, ce qui est le cas à une température proche de 0° durant environ 48 heures.

Les conditions de température et de temps étant imposées pour que ni le monomère ni le polymère ne soient dégradés, il fallait encore trouver un système initiateur de polymérisation résistant à l'acide nitrique et actif à cette température, de sorte que la conversion en polymère tende vers 100%, dans un délai compatible avec les exigences industrielles, afin d'éviter une récupération fort problématique du monomère.

L'un des systèmes initiateurs efficaces¹¹ est composé de peroxydisulfate d'ammonium, d'ions métalliques et d'un composé comportant soit un groupe $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ -\text{C}=\text{CH}- \end{array}$, qui peut

provenir d'un groupe carbonyle énoisé, soit au moins deux groupes carbonyles.

L'une des manières d'opérer peut se résumer ainsi, tout en notant que l'acrylonitrile est soluble en toutes proportions à 3°, dans un acide nitrique dont la concentration est supérieure à 55%. Dans un ballon, refroidi à 0°, muni d'un agitateur et d'un thermomètre, on introduit 425 g d'acide nitrique à 60%, débarrassé de ses «vapeurs nitreuses» par une trace d'urée, 75 g d'acrylonitrile distillé à pression réduite, 0,075 g de nitrate ferrique ennéahydraté. Lorsque le mélange est à 0°, on ajoute 0,5 g d'acétylacétone. On déplace l'air du ballon par un courant d'azote. En agitant lentement durant 18 heures, la température du milieu réactionnel oscillant entre 0° et +3°, il se forme progressivement une solution visqueuse, de couleur violette, qui contient finalement, pour une viscosité d'environ 500 poises mesurée à 0°, 73,5 g de polymère, soit une conversion de 98%.

Le produit ainsi obtenu, isolé par précipitation par adjonction d'eau et lavé aussi par de l'eau, présente un indice K^{12} de 78,9. Un spectre infra-rouge montre qu'au moins 99,5% des groupes nitriles sont restés intacts. Une telle solution peut facilement être filée⁵ et donner un fil parfaitement incolore dont la ténacité est de 3,2 g/dtex et l'allongement à la rupture de 30%. Notons qu'il est possible de copolymériser avec l'acrylonitrile, dans les mêmes conditions, des monomères tels que l'acrylate de méthyle, l'acide itaconique, le méthallylsulfonate de sodium, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, afin d'améliorer, entre autres, l'affinité tincoriale de la fibre.

Dans des conditions semblables à celles décrites ci-dessus, on polymérise 75 g d'acrylonitrile dans 425 g d'acide nitrique à 60% qui contient 3 g de peroxydisulfate d'ammonium, un sel métallique et un composé organique défini ci-dessus. Les quantités de réactifs sont choisies de manière à obtenir les taux de conversion et les valeurs K données dans le tableau 1, après 22 heures de réaction.

Tableau 1. Influence du sel et du composé comportant un groupe $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ -\text{C}=\text{CH}- \end{array}$ ou au moins deux groupes $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}- \end{array}$

Sel métallique Nature	Quantité g	Composé organique Nature	Quantité g	Taux de conversion %	Valeur K
Cu(NO ₃) ₂ · 3H ₂ O	0,05	Acétylacétone	0,5	97	81,3
Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	0,075	Acétylacétanilide	2,0	96	84,2
Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	0,075	Dibenzoylméthane	1,0	96	80,5
Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	0,075	Dimédone	2,8	99	90,4
Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	0,075	Acide barbiturique	1,0	100	92,5
Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	0,075	Phloroglucine	0,5	99	73,8
Acétylacétonate ferrique	0,3			99	79,3

Les résultats consignés dans le tableau 2 sont obtenus après 22 heures de réaction, toujours dans les conditions décrites ci-dessus, mais en supprimant l'un ou l'autre des

⁴ Brevet des Etats-Unis d'Amérique 2.404.714, E.I. du Pont, inventeur: G.H. LATHAM; *Chem. Abstr.* 41 (1947) 294d.

⁵ Brevet des Etats-Unis d'Amérique 3.035.884, Lonza, inventeurs: P. HALBIG et C. NORDMANN, 1962; *Chem. Abstr.* 57 (1962) 10069b.

⁶ Brevet suisse 431.084, Lonza, inventeurs: P. HALBIG et R. DAGON, 1967; *Chem. Abstr.* 67 (1967) 109.165 S.

⁷ Brevet des Etats-Unis d'Amérique 2.356.767, American Cyanamid; inventeur: E.L. KROPA, 1944; *Chem. Abstr.* 39 (1945) 225s.

Brevet des Etats-Unis d'Amérique 2.486.943, Montclair Research et Ellis-Foster, inventeurs: I.P. HAMMER et J.B. RUST, 1949; *Chem. Abstr.* 44 (1950) 2284f.

Brevet des Etats-Unis d'Amérique 2.528.710, E.I. du Pont, inventeur: J.C. RICHARD, 1950; *Chem. Abstr.* 45 (1951) 1811e.

Brevet des Etats-Unis d'Amérique 2.768.148, Celanese Corporation of America, inventeurs: C.E. SCHILDKNECHT et M.L. WALLACE, 1956; *Chem. Abstr.* 51 (1957) 6178g.

⁸ Brevet des Etats-Unis d'Amérique 2.928.715, P. HALBIG, 1960; *Chem. Abstr.* 54 (1960) 14.786e.

⁹ G.M. SCHWAB, *Handbuch der Katalyse*, tome 6, 2^e partie, p. 37, Springer, 1943.

¹⁰ Brevet allemand 627.029, Gesellschaft für Kohletechnik, inventeurs: W. GLUUD, W. KLEMPF et F. BRODKORBS; *Chem. Zbl.* 1936, II, 1063.

¹¹ Brevet suisse 418.517, Lonza, inventeurs: R. DAGON et C. NORDMANN, 1967 [déposé le 16.2.1962]; *Chem. Abstr.* 67 (1967) 33779X. Brevet hollandais 6.411.708, Lonza, inventeurs: R. DAGON et C. NORDMANN, 1963 [déposé en Suisse le 9.10.1963]; *Chem. Abstr.* 63 (1965) 10111c.

¹² H. FIKENTSCHER, *Cellulosechem.* 13 (1932) 58.

constituants de l'un des systèmes initiateurs. Notons encore que si la concentration de l'un ou de l'autre de ces constituants est augmentée, on observe une augmentation de la vitesse de polymérisation et une diminution de la valeur K , et inversement.

Tableau 2. Influence des constituants de l'un des systèmes

Peroxydisulfate d'ammonium g	Acétyl- acétone g	Nitrate ferrique g	Conversion %	Valeur K
3	0	0	11	97,7
3	0,5	0	80	80,5
3	0	0,075	13	111,0
3	0,5	0,075	98	78,9

Nous n'avons pas encore éclairci le mécanisme de l'action du système initiateur de la polymérisation. Cependant, au vu des résultats rassemblés dans les tableaux

1 et 2 et selon d'autres observations, que faute de place, nous ne pouvons mentionner ici, il est possible que cette activité soit due soit à la présence d'un système «rédox» constitué par le peroxydisulfate et le groupe $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ -\text{C}=\text{CH}- \end{array}$ en tant que tel ou provenant d'un déplacement de l'équilibre céto-énol par le sel métallique, un effet synergétique de ce dernier n'étant pas exclu, soit à la présence d'un hydroperoxyde provenant d'une oxydation du composé carbonyle ou hydroxylé par le peroxydisulfate^{13, 14} ou l'acide nitrique. Cette activité est d'ailleurs surprenante dans un tel milieu et dans de telles conditions.

R. DAGON et C. NORDMANN

Lonza S.A., laboratoire de recherche, Fribourg

¹³ H. HOPFF et E. K. KLEINER, *Chimia* 19 (1965) 99.¹⁴ H. BREDERECK, B. FÖHLISCH et R. FRANZ, *Makromol. Chem.* 92 (1966) 70.

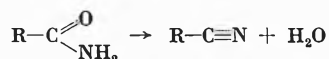
Zur Herstellung von Malonsäuredinitril*

Dr. E. Stirnemann zum 70. Geburtstag gewidmet

Summary

When working with cyanacetamide, the usual method of catalytic dehydration of amides to give the corresponding nitriles is unsatisfactory. In this particular case the high temperature and the presence of ammonia causes decomposition to occur. This can be overcome by passing cyanacetamide vapour at < 5 Torr over silicaphosphate catalyst at 350 to 400°C in the absence of ammonia to produce malonodinitrile. However more recent work shows that triethylphosphate can be used advantageously for the same purpose at 700°C.

Katalytische Wasserabspaltungen aus organischen Verbindungen sind oft beschriebene und durchgeführte Reaktionen. Spezielle Verfahren befassen sich mit der Dehydratisierung von Amiden zu Nitrilen.



Wird diese Synthese in der Gasphase durchgeführt, so eignen sich besonders phosphathaltige Katalysatoren. Bekannt ist z. B., daß sowohl für die Acetonitril- als auch die Adipodinitril-Herstellung Borphosphat bei Temperaturen von etwa 350°C eingesetzt wird¹. Dieser Kontakt besteht nur aus leicht zugänglichen Säuren (Bor- und Phosphor-) und weist eine verhältnismäßig lange Wirkungsdauer auf. Seine Aktivität wird durch Zusatz von Kieselsäure noch verbessert. Zur Durchführung des Verfahrens werden die Edukte, d. h. die Amide (oder

Säuren), in einem heißen Ammoniakstrom verdampft und über diese feste Säure geleitet. Die hohen Temperaturen schaden diesen Verbindungen im Dampfzustand nicht, und die Ausbeuten sind gut.

Bei einigen Amiden, so insbesondere beim Cyanacetamid, versagt diese Methode. Will man diese Verbindung im Ammoniakstrom verdampfen, so zersetzt sie sich schon bei Temperaturen von über 130°. Ebenso ist das gesuchte Endprodukt, Malonsäuredinitril, gegen basische Substanzen, wie z. B. Ammoniak, empfindlich und kann mit sich heftig reagieren. Malonitril verhält sich in dieser Beziehung wie Blausäure und sollte deshalb zur Lagerung wie diese leicht sauer stabilisiert werden.

In Abwesenheit von Ammoniak dagegen läßt sich Cyanacetamid im Vakuum bei < 5 Torr verdampfen (Sdp. etwa 160°). Gasförmig erweist es sich als sehr temperaturbeständig, und es gelang, die Dämpfe über SiO₂-haltigem Borphosphat bei 350 bis 400° zu etwa 40% in Malonitril überzuführen. Wird die Borsäure weggelassen und reines Siliciumphosphat^{2, 3} eingesetzt, so steigt die Ausbeute unter gleichen Bedingungen auf über 80%. Die Lebensdauer des Katalysaten liegt in der Größenordnung von ein bis zwei Wochen.

War es schon überraschend, daß diese zersetzlichen Verbindungen in der Gasphase und in Abwesenheit von

* Eingegangen am 4. September 1969.

¹ ULLMANN, *Encyklopädie der technischen Chemie*, Band 3, S. 98, 1953.² Schweiz. Pat. 446 291, Lonza AG, 19.12.1963.³ H. MAKART, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 399.

Ammoniak Temperaturen von 300 bis 400° überstehen, so brachte die Erkenntnis, daß in Gegenwart von verdampftem Triäthylphosphat⁴ die Reaktion bei 700° mit ebenso guter Ausbeute abläuft, eine weitere Verbesserung des Verfahrens. Bekannt waren bisher nur solche Wasserabspaltungen zur Darstellung von Mononitrilen⁵ bei Normaldruck. Die Resultate lassen sich folgendermaßen darstellen:

Katalysator	Verbrauch	Druck	Ausbeute
Borphosphat	0,5 kg/kg MDN	3–5 Torr	40 %
Siliciumphosphat	0,1–0,2 kg/kg MDN	3–5 Torr	> 80 %
Triäthylphosphat	0,1–0,15 kg/kg MDN	3–5 Torr	> 85 %

Die Skizze der Apparatur zeigt den Cyanacetamid-Schmelzkessel (1), mit dessen Heizung die Zugabe gesteuert wird. Im anschließenden Dünnschichtverdampfer (2) wird die Schmelze verdampft und – mit Triäthylphosphat gemischt – in der Spaltschlange (4) auf 700° erhitzt. Die Reaktionsprodukte werden in einen Wasserkühler (5) geleitet, wo sich das Nitril fast vollständig abscheidet. Aus diesem Kühler kann man es periodisch ohne Betriebsunterbruch abschmelzen. Das Reaktions-

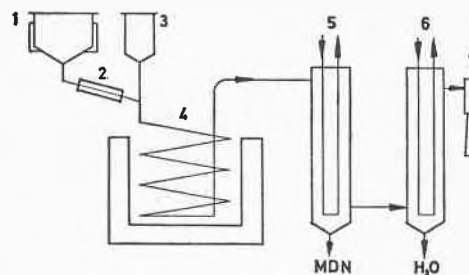


Abb. 1. 1 Schmelzkessel, 2 Verdampfer, 3 Katalytzugabe, 4 Spaltschlange, 5 Wasserkühler, 6 Solekühler, 7 Dampfstrahlinjektor

wasser schlägt sich in festem Zustand im nachgeschalteten Solekühler (6) nieder, aus welchem es bei Normaldruck von Zeit zu Zeit abgetaut werden muß. Das Vakuum von 1 bis 2 Torr wird z. B. mit einem mehrstufigen Dampfstrahlsauger (7) erzeugt. Das Produkt läßt sich durch eine Vakuumdestillation ohne Schwierigkeiten aufarbeiten.

Dieses Verfahren zur Synthese von Malonitril aus Cyanacetamid weist gegenüber den bekannten Entwässerungen mit Phosphorchloriden oder durch sehr heiße zersprühte Phosphorsäure deutliche Vorteile auf. Es ist auch in abwassertechnischer Hinsicht praktisch sauber.

C. ZINSSTAG und R. J. PEAKE
Lonza AG, Werk Visp

⁴ Schweiz. Pat. 472 387, Lonza AG, 8.3.1966.

⁵ z. B. U.S. Pat. 2 910 502, Union Carbide Corporation, 1.3.1957.

Die elektrochemische Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs in Anwesenheit von Schwefelwasserstoff*

Summary

This paper introduces an electrochemical method for DO measurements in the presence of hydrogen sulfide by means of membrane electrodes. The electrode is covered by a multilayer membrane system. A KOH layer near the electrode surface serves as the electrolyte. Another layer consists of a metal salt, in this case $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, which is separated from the first layer by a membrane. H_2S will react with the metal ion and is thus kept from penetrating through the electrolyte layer to the electrode surface. This electrode system will be helpful for kinetic studies in the H_2S – O_2 system and for oxygen measurements at the bottom of lakes or in sediments.

Bis heute fehlt ein geeignetes Elektrodensystem, um die Konzentration von gelöstem Sauerstoff in Gegenwart von Schwefelwasserstoff zu messen. Wohl stehen Elektroden, mit denen Sauerstoff bestimmt werden kann, zur Verfügung; soll jedoch O_2 in Gegenwart von H_2S bestimmt werden, so bleibt dafür nur die titrimetrische Methode übrig.

Im Wasser am Grund unserer Seen oder in Sedimenten können wir die beiden Gase nebeneinander antreffen. In diesen Fällen wäre es wichtig, möglichst rasch die sehr oft niedrigen Sauerstoffgehalte messen zu können. Die titrimetrischen Methoden zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in Gegenwart von reduzierenden Stoffen, wie z. B. Schwefelwasserstoff, erlauben es nicht, *In-situ*-Messungen in größeren Tiefen durchzuführen. Benützen wir andererseits eine membranbedeckte Sauerstoffelektrode (voltametrisches oder galvanisches System), so ist die Gefahr einer Elektrodenvergiftung gegeben (der Sauerstoff diffundiert mit dem Schwefelwasserstoff durch die Membran, wobei H_2S mit dem Elektrolyt und der Metalloberfläche reagieren kann).

Um den störenden Einfluß von Schwefelwasserstoff bei der Sauerstoffbestimmung zu erfassen, wurde die folgende Elektrodenanordnung geprüft.

* Eingegangen am 2. Juni 1969.

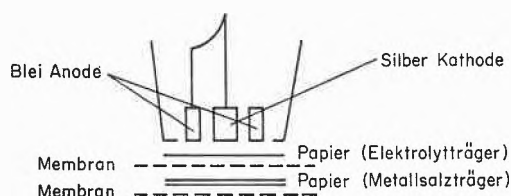


Abb. 1

Die Abbildung gibt die schematische Darstellung der von uns verwendeten Zelle wieder¹. Als Elektrolyt- und Metallsalztäger verwendeten wir ein Papier, das zur Reinigung von optischen Linsen gebraucht wird (sogenanntes Lensepaper). Der Elektrolyt ist KOH, und das Metallsalz Cadmiumnitrat. Cadmium reagiert mit dem Schwefelwasserstoff zum gelben Cadmiumsulfid. Diese Farbänderung hat den Vorteil, daß man deutlich sieht, wenn der Metallsalzfilm ersetzt werden muß. Wird nämlich der Cadmiumsulfidfilm zu dick, so kann der Sauerstoff nur noch schwerlich zur Elektrodenoberfläche durchdringen. Der Zusatz eines Oxydationsmittels zum Cadmiumsalz, z. B. Kaliumpersulfat, verzögert die Bildung des CdS-Filmes etwas. Damit wird es möglich, selbst bei hohen Schwefelwasserstoffkonzentrationen für längere Zeit brauchbare Sauerstoffmessungen durchzuführen. Als Membran kann irgendein sauerstoffdurchlässiges Material verwendet werden, wie z. B. Polyäthylen, Polypropylen oder Teflon.

Die Schwefelwasserstoffkonzentration im folgenden Experiment betrug 5 mg/l, und der Sauerstoffgehalt der

Probe lag bei 7 mg/l [Elektrolyt = 2 M KOH, Metallsalz = 1 M Cd(NO₃)₂].

	Ohne Metallsalzfilm		Mit Metallsalzfilm	
	O ₂	O ₂ + H ₂ S	O ₂	O ₂ + H ₂ S
Strom in μ A	230	205	250	245
	225	195	210	195

Die Zahlen lassen erkennen, daß Schwefelwasserstoff die Sauerstoffmessung stört. Dieser Einfluß kann jedoch mit Hilfe eines Metallsalzfilmes weitgehend behoben werden.

An anderer Stelle werden die Autoren eine modifizierte Technik mittels Membranelektroden zur Sauerstoffbestimmung im Wasser beschreiben². Die sogenannte Puls-technik erlaubt die Bestimmung von sehr niedrigen Sauerstoffkonzentrationen. Zusammen mit den in dieser Mitteilung erwähnten Modifikationen ergibt die neue Technik eine sehr brauchbare Meßmethodik zur Erfassung von gelöstem Sauerstoff in Gegenwart von Schwefelwasserstoff. Die Elektrodenanordnung wird an der Universität Michigan weiter geprüft.

Diese Arbeit wurde durch das U.S. Department of Interior, FWPCA, Grant Nr. WP 00886, unterstützt.

MARCEL SCHMID* und KHALIL H. MANCY

School of Public Health

The University of Michigan Ann Arbor (Michigan, U.S.A.)

² M. SCHMID und K. H. MANCY, in Vorbereitung.

* Gegenwärtige Adresse: Aargauisches Baudepartement, Abteilung Gewässerschutz, Aarau.

¹ K. H. MANCY, D. A. OKUN und C. N. REILLEY, *J. Electroanal. Chem.* 4 (1962) 65.

Razemattrennung des D,L-Amino-1-butanols mit L(+)-Weinsäure*

Summary

Optical resolution of D,L-2-amino-1-butanol has been obtained on the basis of different solubilities of the acid L-(+)-tartrates in water and of the neutral L-(+)-tartrates in ethanol.

L-(+)-2-Amino-1-butanol ist ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Synthese des Tuberkulostatikums Ethambutol.

Nach den in der Literatur beschriebenen Methoden^{1,2} wird D(-)-L-Amino-1-butanol durch fraktionierte Kristallisation des (+)-Hydrogentartrats gewonnen.

Die Aufarbeitung der Mutterlaugen zur vollständigen Abtrennung des D(-)-Isomeren und zur Rückgewin-

nung des darin verbliebenen L-(+)-Isomeren ist recht schwierig.

Nach dem im folgenden beschriebenen Verfahren wird zuerst das L-(+)-Hydrogentartrat des D(-)-2-Aminobutanols ausgeschieden, hierauf wird die Hälfte der Weinsäure durch Neutralisation mit Ca(OH)₂ als Calciumtartrat ausgefällt, die Lösung eingedampft und der Rückstand aus absolutem Alkohol kristallisiert. Auf diese Weise kristallisiert das neutrale L-(+)-Tartrat des gewünschten L-(+)-2-Aminobutanols, während in den Mutterlaugen beide isomeren 2-Aminobutane in annähernd gleichen Anteilen zurückbleiben und erneut zur optischen Spaltung eingesetzt werden können.

Die Methode gestattet demnach auf einfachste Weise die beiden Enantiomeren des 2-Aminobutanols rein zu erhalten.

* Eingegangen am 8. September 1969.

¹ F. H. RADKE, R. B. FEARING, S. W. FOX, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 2801.

² D. P. 1243206.

Experimenteller Teil

L(+)-Hydrogentartrat des D(−)-2-Amino-1-butanols

168 g (1,12 Mol) L(+)-Weinsäure werden in 250 ml Wasser gelöst und 29,8 g (1,12 Mol) reines D,L-2-Amino-1-butanol unter Rühren bei 40°C hinzugefügt.

Die 40° warme Lösung wird mit Kristallen von L(+)-Hydrogentartrat des D(−)-2-Amino-1-butanol geimpft, bis zur Bildung einer kristallinen Masse bei Raumtemperatur und anschließend 12 Stunden im Kühlschrank gelassen. Die Kristalle werden abfiltriert und mit 2 × 50 ml 95prozentigen Äthanol gewaschen. Es werden 84,2 g saures Salz mit F. 100–102° und $[\alpha]_D^{25} = 10,5^\circ$ (c = 5 in Wasser) erhalten. Ausbeute 58%.

Nach Umkristallisation aus 50% Alkohol F. 102–103° und $[\alpha]_D^{25} = +10,3$ (c = 5 in Wasser). Nach Literatur¹ F. 102,5 bis 103° $[\alpha]_D^{25} = +10,5$ (c = 5 in Wasser).

Die Löslichkeit (g/100 ml Lösungsmittel) bei 25°C beträgt 40 in Wasser, 13 in Methanol und 1 in Äthanol.

Das Monohydrat des L(+)-2-Amino-1-butanol L(+)-Hydrogentartrats kristallisiert aus Äthanol, schmilzt bei 142–143°, $[\alpha]_D^{25} = +22,7$ (c = 5 in Wasser).

Neutrales L(+)-Tartrat des L(+)-2-Amino-1-butanols

Die von der Isolierung des L(+)-Hydrogentartrates des D(−)-2-Amino-1-butanols stammenden Mutterlaugen werden mit etwa 40 g Ca(OH)₂ auf pH = 6,8 eingestellt.

Das Calciumtartrat wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und das Filtrat im Vakuum eingeeengt.

Der Rückstand (158 g) wird aus absolutem Äthanol (260 ml) kristallisiert, wobei 65,1 g neutrales L(+)-Tartrat des L(+)-2-

Amino-1-butanols F. 138–139° und $[\alpha]_D^{25} = +26,1$ (c = 5 in Wasser) erhalten werden.

Nach zweimaliger Umkristallisation aus 92% Äthanol F. 143–144° $[\alpha]_D^{25} = +27,6$ (c = 5 in Wasser).

Die Löslichkeit bei 25° in Wasser beträgt 100, in Äthanol 95% 1, in Methanol 4,5 und in siedendem Methanol 33.

C ₁₂ H ₂₈ N ₂ O ₉	ber. C 43,88	H 8,59	N 8,53
Mol.-Gew. 328,36	gef. C 43,81	H 8,64	N 8,53

D(−)-2-Amino-1-butanol

Aus 15,43 g L(+)-Hydrogentartrat wird das D(−)-2-Amino-1-butanol durch Zugabe von NaOH in methanolischer Lösung freigesetzt, das Natriumtartrat abfiltriert und nach Einengen des Lösungsmittels im Vakuum destilliert, wobei 4,75 g D(−)-2-Amino-1-butanol erhalten werden Kp. 81°/13 mm Hg $d_{25} = 0,939$ $[\alpha]_D^{25} = -10,1$. Gehalt (GLC): 99,2%. Nach Literatur¹ Kp. 80°/13 mm Hg, $d = 0,939$ $[\alpha]_D^{25} = -9,9$.

L(+)-2-Amino-1-butanol

Aus 200 g neutralem L(+)-Tartrat des L(+)-2-Amino-1-butanols werden in analoger Weise 80,4 g L(+)-2-Amino-1-butanol von Siedepunkt 81°/13 mm Hg, $d_{20} = 0,943$ $[\alpha]_D^{25} = 10,1$ Gehalt (GLC) = 99,4% erhalten.

D. PITRÉ und E. B. GRABITZ

Forschungslaboratorien Bracco Industria Chimica
Milano (Italia)

Indole Alkaloids, XXII¹:

Transformations of Voacristine in Boiling Glacial Acetic Acid*

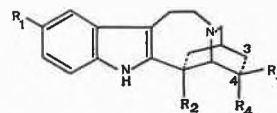
Abstract

Treatment of voacristine (V) by boiling glacial acetic acid led to a complex mixture, two constituents of which were shown to be desethylvoacangine (VII) and 4,20-dehydrovoacangine (VIII). A mechanism explaining the formation of these two derivatives is proposed.

M. GORMAN *et alii*² previously reported that when dihydrocatharanthine (I) was subjected to a prolonged refluxing in concentrated hydrochloric acid, two products, ibogamine (III) and epiibogamine (IV) were obtained. On the other hand, when dihydrocatharanthine was treated with glacial acetic acid under reflux, no decarbomethoxylation was observed and a mixture of the starting material and coronaridine (II) resulted.

These reactions in acidic media appeared to proceed *via* tetracyclic immonium intermediates (cf. V a below). The proposed mechanism suggested that treatment by

acetic acid of an *Iboga* type alkaloid containing a suitable electron donor group at C₂₀ might lead to a more extensive transformation. This was in fact observed when voacristine (V) was used as starting material.



- (I) R₁ = R₃ = H; R₂ = COOCH₃; R₄ = CH₂-CH₃
- (II) R₁ = R₄ = H; R₂ = COOCH₃; R₃ = CH₂-CH₃
- (III) R₁ = R₂ = R₄ = H; R₃ = CH₂-CH₃
- (IV) R₁ = R₂ = R₃ = H; R₄ = CH₂-CH₃
- (V) R₁ = OCH₃; R₂ = COOCH₃; R₃ = CHOH-CH₃; R₄ = H
- (VI) R₁ = OCH₃; R₂ = COOCH₃; R₃ = CH₂-CH₃; R₄ = H
- (VII) R₁ = OCH₃; R₂ = COOCH₃; R₃ = R₄ = H
- (VIII) R₁ = OCH₃; R₂ = COOCH₃; R₃ = R₄ = =CH-CH₃
- (IX) R₁ = R₂ = R₃ = R₄ = H

Treatment of voacristine (V) in boiling glacial acetic during 40 hours under nitrogen led to a complex mixture, two constituents of which were isolated in the pure state.

* Received September 17, 1969.

¹ Part XXI: C. HOOTELE, *Tetrahedron Letters* 1969, 2713.

² M. GORMAN, N. NEUSS and N. J. CONE, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 93.

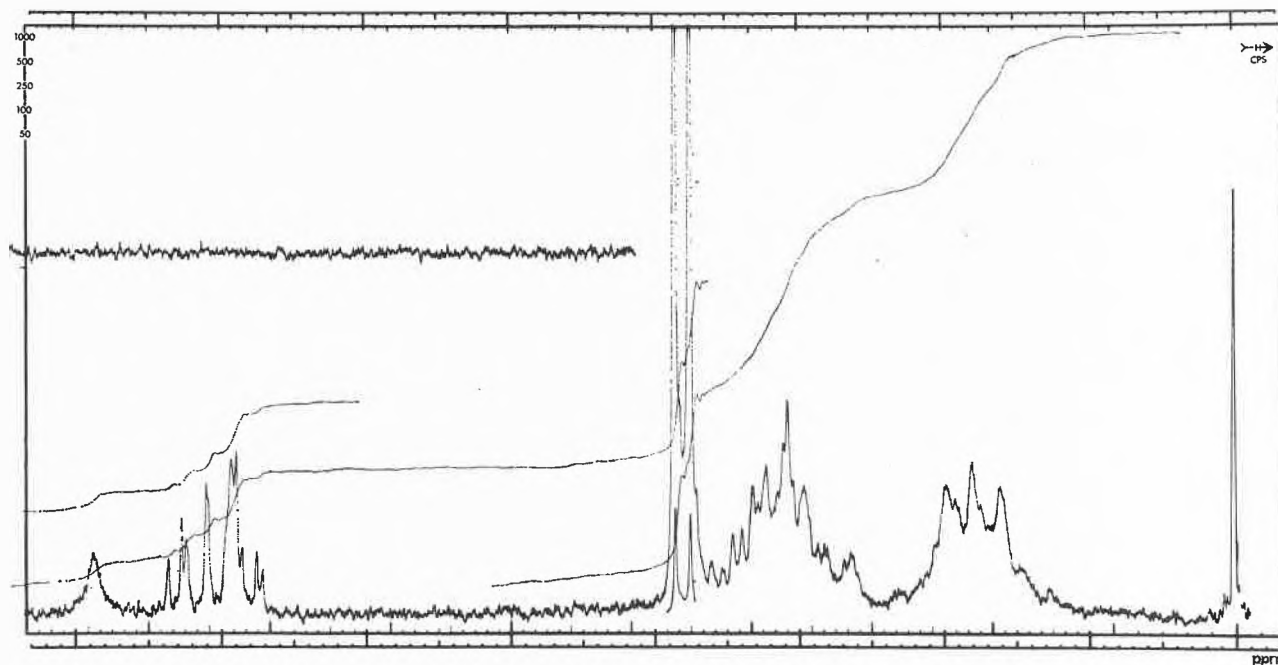


Fig. 1. NMR spectrum of desethylvoacangine (VII)

The main product (yield 30%) was separated by counter-current distribution (partition coefficient $K = 1$ in the solvent system Chloroform/McIlvaine buffer pH 3.1) and appeared to be desethylvoacangine (VII): $[\alpha]_D^{25}$: -20° (chloroform; $c = 1.3$); R_f : 0.54 (Kieselgel G; methanol; voacristine: 0.75). Desethylvoacangine (pK_a mcs/H₂O 80/20: 6.60) proved to be more basic than voacristine (5.55) and even more than voacangine (5.95).

Structure VII was established according to the physical properties of the new compound.

The UV spectrum is indicative of an indole derivative [λ_{max}^{MeOH} : 224 (log ϵ : 4.42), 283 (3.98), 291 (sh., 3.95) and 297 nm (sh., 3.92); λ_{min} : 254 nm (3.58)].

The IR spectrum (CCl₄) suggests the presence of a saturated ester (1725 cm⁻¹) and of an indole NH function (3450 cm⁻¹). The absence of the initially present secondary OH group is confirmed by recovering the unchanged material after treatment by acetic anhydride in pyridine. Moreover, there is but one proton (N_aH) disappearing on D₂O equilibration.

The NMR spectrum (CDCl₃; TMS = 0) (Fig. 1) essentially shows the presence of a singlet (3H) at 3.75 ppm (COOCH₃), a singlet (3H) at 3.85 ppm (aromatic OCH₃) and an easily interpretable aromatic pattern (6.7 to 7.2 ppm; 3H) identical to that of voacangine (VI) and voacristine (V).

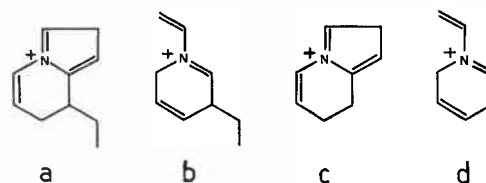
In contrast to the NMR spectra of (V) and (VI), there is no signal in the high-field region assignable to an aliphatic methyl group.

Another feature of this spectrum is the clear-cut separation between the signals of the protons on carbon atoms non adjacent to N_B or to the aromatic system and

all the remaining protons. This feature was also reported for desethylbogamine (IX) which has a similar structure⁴.

The molecular weight (340 by mass spectrometry) is consonant with the formula C₂₀H₂₄O₃N₂ implying the loss of a C₂H₄O fragment from voacristine (V) and the presence of 10 unsaturations as in V.

The mass spectrum (fig. 2) further confirms that the indolic part of the molecule remained unchanged: the characteristic ions at m/e 283, 244, 184 and 160 of the spectrum of voacangine³ are also present here. On the other hand, the ions corresponding to 148 (a) and 136 (b) of VI are now found at 120 and 108 m.u. and may be respectively visualised as (c) and (d).



All the above physical evidence clearly indicates that the isolated compound is desethylvoacangine (VIII).

The second compound (yield 1.4%) was isolated by preparative thin-layer chromatography (silicagel F254 Merck, ethyl acetate) from a counter-current distribution fraction of lower partition coefficient ($K = 0.2$) and appeared to be a dehydrovoacangine: the molecular weight (366 by mass spectrometry) is compatible with the formula C₂₂H₂₈O₃N₂.

³ H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI and D. H. WILLIAMS, *Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry*, Vol. I: *Alkaloids*, Holden-Day Inc., 1964.

⁴ J. W. HUFFMAN, C. B. S. RAO and T. KAMIYA, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 697.

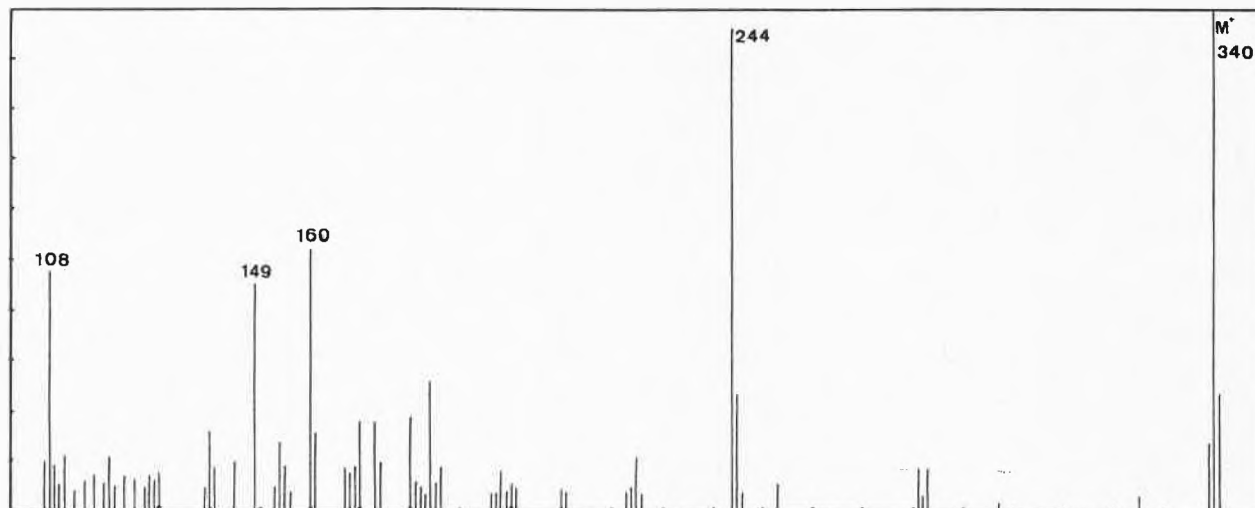


Fig. 2. Mass spectrum of desethylvoacangine (VII)

The UV spectrum is indicative of an indole derivative: $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$: 222 (log ϵ : 4.28), 285 (3.81), 289 (sh., 3.79) and 296 nm (sh., 3.74); λ_{min} : 253 nm (3.54).

The NMR spectrum allows to determine the nature and location of the additional unsaturation (as compared with voacangine): this spectrum shows two singlets (3H each) at 3.70 (CO_2CH_3) and 3.85 ppm (aromatic OCH_3), the characteristic aromatic pattern (3H; 6.7 to 7.2 ppm) identical to that of voacangine and two signals corresponding to an ethylidene side-chain: a quartet centered at 5.30 ppm (1H; $J = 7$ cps) and a doublet ($J = 7$ cps) centered at 1.6 ppm showing further splitting.

Accordingly, this compound appears to be 4,20-dehydrovoacangine (VIII).

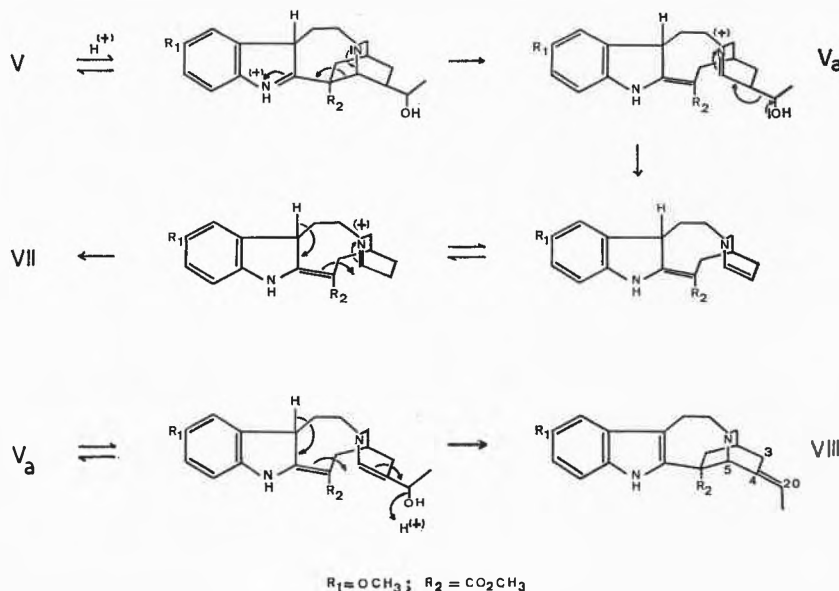
As it is well known that the formation of the fragment ions of the *Iboga* type alkaloids requires extensive hydrogen rearrangements³, it is not surprising that the frag-

mentation pattern of 4,20-dehydrovoacangine, like that of catharanthine (3,4-dehydrocoronaridine), presents a very intense peak at 122 m.u. and a smaller one at 135 m.u. (the major peaks at 124 and 136 m.u. of the spectrum of voacangine³ are lacking in both preceding spectra).

A reasonable mechanism explaining the formation of desethylvoacangine (VII) and 4,20-dehydrovoacangine (VIII) from voacristine (V) is shown in the following chart.

Acknowledgments

The authors wish to thank Professor R.H.MARTIN for his stimulating interest. They also thank the "Institut pour l'encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture" (A.G.), the "Fonds National de la Recherche Scientifique" (C.H.) and the "Fonds de la Recherche Scientifique Fondamentale Collective" for financial support.



A. GOLDBLATT, C. HOOTELE*
and J. PECHER

Service de Chimie Organique, Fac. Sc.,
Université Libre de Bruxelles,
50, Avenue F.-D.-Roosevelt, Bruxelles 5
(Belgique)

* Chargé de Recherches du Fonds National de la Recherche Scientifique.

⁵ K. BIEMANN, *Mass Spectrometry*, McGraw-Hill, 1962.

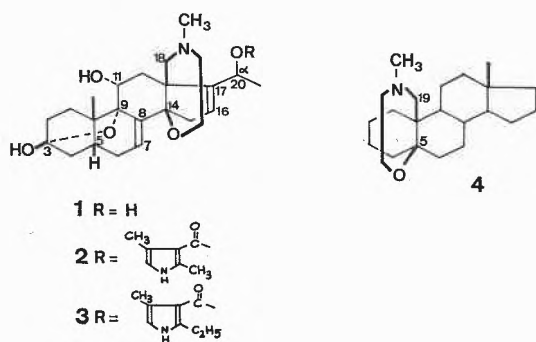
Die Partialsynthese von 5 β ,19-Ep-oxyäthanoimino-Steroiden¹

Summary

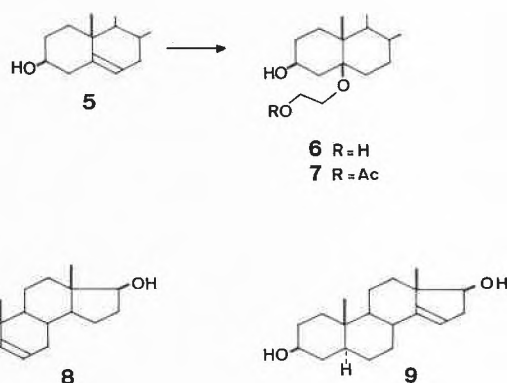
The synthesis of the novel bridged title compound **34** is described. The reaction sequence will serve as a model for a partial synthesis of Batrachotoxinin A (**1**).

Im Verlaufe der letzten Jahre isolierten WITKOP und Mitarbeiter aus der Haut des kolumbianischen Frosches *Phylllobates aurotaenia* die vier Steroidalkaloide Batrachotoxinin A (**1**), Batrachotoxin (**2**), Homobatrachotoxin (**3**) und Pseudobatrachotoxin²⁻⁴. Die röntgenographische Strukturaufklärung ergab für **1** die Struktur eines 3 β ,11 α ,20 α -Trihydroxy-3 α ,9 α -oxido-14 β ,18- (epoxyäthano-N-methylimino)- Δ^7 ,16-pregnadiens⁴⁻⁵. Auf Grund von umfangreichen spektroskopischen Studien wurden die beiden Alkaloide Batrachotoxin (**2**) und Homobatrachotoxin (**3**) als C-20-Veresterungsprodukte von **1** mit 2,4-Dimethyl- bzw. 2-Äthyl-4-methyl-pyrrol-3-carbonsäure identifiziert⁶. Die Strukturzuordnung für **2** und **3** konnte in der Folge partialsynthetisch, durch Veresterung von **1** mit den entsprechenden Pyrrol-carbonsäuren und im Falle von **2** zusätzlich durch alkalische Hydrolyse ($\rightarrow$ **1**) bestätigt werden⁶. Die Struktur des extrem labilen Pseudobatrachotoxins, das unter Aufnahme von einem Äquivalenten Wasser spontan in **1** übergeht, bleibt dagegen weiterhin unbekannt.

Die beiden Pyrrolester **2** und **3** zeigen neben einer sehr hohen Toxizität (z.B. **2**: $DL_{50} = 2\gamma/\text{kg}$ Maus) in noch weit geringeren Dosen interessante cardiotonische Wirkungen⁶. In chemischer Hinsicht einmalig ist die 14 β ,18-Ep-oxyäthano-N-methylimino-Gruppierung der Batrachotoxine, durch die sie sich von allen andern Steroidalkaloiden unterscheiden.



Die nachfolgenden Ausführungen aus einer noch nicht abgeschlossenen Modellreihe befassen sich mit ersten Studien zum partialsynthetischen Einbau derartiger Ep-oxyäthano-N-methylimino-Brücken in einfache Steroidmoleküle. Diese Arbeiten wurden im Hinblick auf eine allfällige Partialsynthese von **1** auf breiter Basis aufgenommen. Im speziellen soll berichtet werden über die Erschließung einer neuartigen Verbindungsklasse (für deren Grundgerüst vgl. **4**), die im Bereiche der Ringe A und B eine zu **1-3** analoge Überbrückung von C-5 nach C-19 aufweist.



Mit unsern ersten partialsynthetischen Experimenten in dieser Richtung versuchten wir die Tatsache zu nutzen, daß es möglich ist, an mittels photochemischer Energieübertragung angeregte trisubstituierte Doppelbindungen Alkohole bzw. Wasser anzulagern, unter Ausbildung von tertiären Äthern bzw. Alkoholen⁷. In Analogie zu diesen Befunden wurde in einem orientierenden Vorversuch Cholesterin (**5**) in Äthylenglykol als Lösungsmittel in Gegenwart von *o*-Xylol als Sensibilisator mit dem ungefilterten Licht einer Hg-Hochdrucklampe bestrahlt. Dabei ist es in einer außerordentlich langsamen, präparativ jedoch befriedigenden Reaktion gelungen, eine Dihydroxyverbindung zu fassen, deren spektroskopische und analytische Daten auf das zu erwartende Anlagerungsprodukt **6** zutrafen. Durch kurzfristige Behandlung mit Acetanhydrid in Pyridin konnte **6** unter selektiver Veresterung der primären Hydroxylgruppe in das Monoacetat **7** übergeführt werden. Auf Grund einfacher photomechanistischer Überlegungen

¹ Gekürzte Fassung eines Vortrages an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in St. Gallen, 4. Oktober 1969.

² F. MÄRKI und B. WITKOP, *Experientia* 19 (1963) 329.

³ J. W. DALY, B. WITKOP, P. BOMMER und K. BIEMANN, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 124.

⁴ T. TOKUYAMA, J. DALY, B. WITKOP, I. L. KARLE und J. KARLE, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 1917.

⁵ I. L. KARLE und J. KARLE, *Acta Cryst.* B25 (1969) 428.

⁶ T. TOKUYAMA, J. DALY und B. WITKOP, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 3931.

⁷ Vgl. dazu z. B. die Anlagerung von Alkoholen an 3-Caren und 1-Menthen durch KROPP⁸ und MARSHALL⁹ sowie die Addition von Wasser an die Δ^5 -Doppelbindung des Cholesterins zum 3 β ,5 β -Dihydroxy-cholestan durch WITKOP¹⁰.

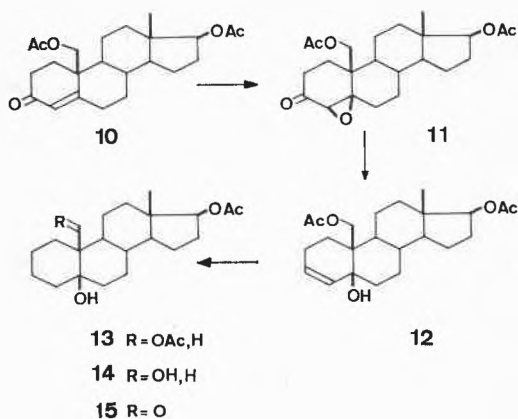
⁸ P. J. KROPP, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 4091.

⁹ J. A. MARSHALL und R. D. CAROLL, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 4092.

¹⁰ B. WITKOP und J. A. WATERS, *J. Org. Chem.* 1969, im Druck.

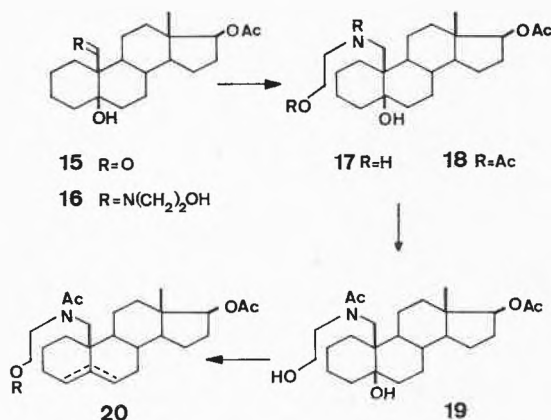
erscheint es plausibel, daß sich die β -Konfiguration der Hydroxylgruppe an C-3 im Verlaufe der Reaktion von 5 nach 6 nicht verändert. Aus der beobachteten intramolekularen Wasserstoffbrücke zwischen dieser Hydroxylgruppe und dem Äthersauerstoff der Seitenkette im Monoacetat 7 ergibt sich bindend eine *cis*-diaxiale Lage der beiden Gruppierungen und unter der oben getroffenen Annahme somit β -Konfiguration der Seitenkette, wie sie im Hinblick auf unser Arbeitsziel benötigt wird.

Da sich die photosensibilisierte Äthylenglykolanlagerung aus zur Zeit noch unbekannten Gründen weder auf das 19-Hydroxyderivat 8 noch auf das im Hinblick auf eine spätere Batrachotoxin-Synthese bedeutungsvolle 14,15-ungesättigte Steroid 9 übertragen ließ, wurde als Ausgangsmaterial für alle weiteren Versuche der zahlreiche Syntheseverarianten ermöglichende 5 β -Hydroxy-19-aldehyd 15 gewählt. Diese Verbindung ließ sich aus dem leicht zugänglichen ungesättigten Keton 10¹¹ bereiten, das vorerst in das Ketoepoxid 11 übergeführt wurde. Die nachfolgende Behandlung von 11 mit Hydrazinhydrat nach WHARTON¹² ergab den ungesättigten Alkohol 12, der durch katalytische Hydrierung in 13 umgewandelt wurde. Milde alkalische Hydrolyse von 13 führte unter selektiver Reaktion der primären Acetatgruppe zum Diol 14. Im Gegensatz zu andern Methoden verlief die Oxydation von 14 zu dem als Ausgangsmaterial für alle weiteren Versuche dienenden Hydroxyaldehyd 15 mit Ag_2CO_3 nach FÉTIZON¹³ praktisch quantitativ.



In einer ersten Versuchsreihe wurde 15 durch Kondensation mit Äthanolamin in die Schiffsche Base 16 übergeführt, die sich mit NaBH_4 zum Amin 17 reduzieren ließ, welches als Triacetat 18 weiter charakterisiert wurde. Eine selektive Hydrolyse der primären Acetatgruppierung von 18 zum Diol 19 gelang durch kurzfristige Behandlung von 18 mit siedender methanolisch-wässriger NaHCO_3 -Lösung. In der Folge konnte je-

doch weder durch Säurebehandlung von 19 noch durch Überführung in das primäre Monomethansulfonat und anschließende Solvolyse ein Ätheringschluß erzwungen werden. In allen diesbezüglichen Versuchen wurde stets zuerst die tertiäre Hydroxylgruppe an C-5 eliminiert unter Ausbildung von Δ^4 - bzw. Δ^5 -ungesättigten Derivaten (vgl. 20).



Es war naheliegend, die Schwierigkeiten eines Ätheringschlusses zu umgehen, indem an Stelle des Äthers 22 primär versucht werden sollte, auf oxydativem Wege ein zyklisches Halbacetal vom Typus 23 bzw. ein Lacton vom Typus 21 zu synthetisieren. Die erste Variante scheiterte vorerst, indem es auch unter Verwendung neuerer Methoden nicht gelang, 19 in präparativ vertretbaren Ausbeuten zum entsprechenden Aldehyd zu oxydieren. Dagegen konnte durch relativ drastische Oxydation von 19 mit CrO_3 erstmals eine im gewünschten Sinne überbrückte Verbindung in Form des Siebenringlactons 21 erhalten werden. Die Verbindung 21 ließ sich jedoch nicht wie beabsichtigt, nach PETTIT¹⁴ – mittels Diboranreduktion – in einer einstufigen Reaktion in den Äther 22 überführen. Dagegen konnte 21 durch Behandlung mit $\text{Li}[\text{Al}(t\text{-BuO})_3\text{H}]$ in siedendem Tetrahydrofuran partiell zum Halbacetal 23 reduziert werden, das sich im System Methanol-Benzol in Gegenwart von trockenem HCl zum Methoxyderivat 24 mit unbekannter Stereochemie der Methoxygruppe veräthern ließ. Zum gleichen Methoxyderivat 24 gelangte man auch auf einem wesentlich kürzeren Wege durch Kondensation von 15 mit 2-Aminoacetaldehyd-dimethylacetal zur Schiffschen Base 25, NaBH_4 -Reduktion derselben zum Amin 26, Acetylierung zum N-Acetat 27 und säurekatalysierte intramolekulare Umacetalisierung ($\rightarrow$ 24). Umacetalisierungsversuche zur Überführung von 24 in ein entsprechendes Thioalkoxyderivat [24, R = OCH_3 , H $\rightarrow$ R = S – Alkyl, H], das sich reaktiv in den Äther 22 umwandeln ließe, verliefen unter Öffnung des heterozyklischen Ringes, wobei offenkettige Dithioacetale

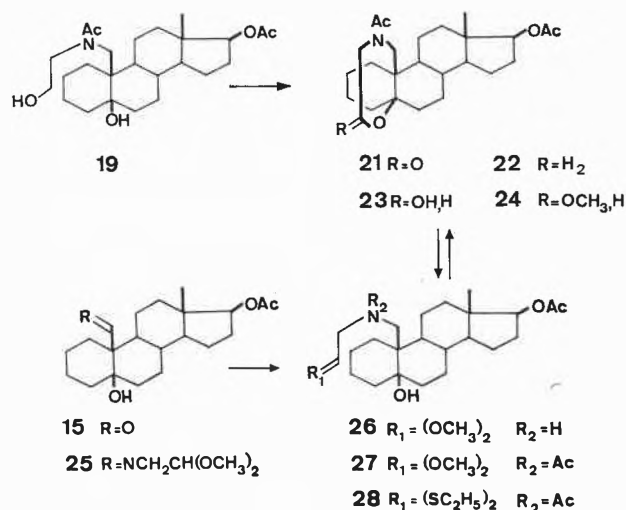
¹¹ E. PFENNINGER, D. E. POEL, C. BERSE, H. WEHRLI, K. SCHAFFNER und O. JEGGER, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 772.

¹² P. S. WHARTON und D. H. BOHLEN, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 3615.

¹³ M. FÉTIZON und M. GOLPIER, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* 267 (1968) 900.

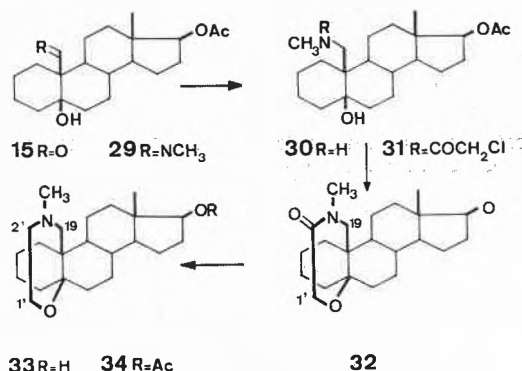
¹⁴ G. R. PETTIT, U. R. GHATAK, B. GREEN, T. R. KASTURI und D. M. PIATAK, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 1685 und die dort zitierten Arbeiten.

(vgl. z.B. 28) entstanden. Anhand von orientierenden Vorversuchen ergab sich auf dieser Basis als letzte, präparativ kaum ergiebige Möglichkeit eine Reduktion von 23 nach 22 mittels Wasserabspaltung und anschließender katalytischer Hydrierung. Auf eine eingehende Ausarbeitung dieser wenig attraktiven Variante wurde bisher zugunsten der im letzten Abschnitt zu besprechenden Reaktionsfolge verzichtet.



Ausgegangen wurde dabei einmal mehr vom Hydroxyaldehyd 15, der durch Behandlung mit Methylamin in benzolischer Lösung im Bombenrohr bei 100° quantitativ in die N-Methylimino-Verbindung 29 umgewandelt werden konnte. Reduktion mit NaBH₄ und Acylierung des resultierenden Methylamins 30 mit Chloracetylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN lieferte das Chloracetyl-derivat 31, das sich basisch je nach Reaktionsbedingungen in Ausbeuten bis zu 80% zum Lactam-äther 32 cyclisieren ließ. Bei dieser Cyclisation handelt es sich mindestens in formeller Hinsicht um eine intramolekulare S_N2-Substitution des Seitenkettenhalogens durch das im basischen Reaktionsmilieu ausgebildete Alkoxyanion an C-5. Inwieweit die Reaktion durch die benachbarte Carbonylgruppe und/oder das einsame

Elektronenpaar am Stickstoff in günstigem Sinne beeinflusst wird, konnte bisher noch nicht abgeklärt werden. Entsprechende Studien sind jedoch zur Zeit im Gange. Die LiAlH₄-Reduktion von 32 in siedendem Äther lieferte in guter Ausbeute das amorphe 5β,19-Epoxyäthano-N-methylimino-Steroid 33, das in Form seines O-Acetyl-derivates 34 charakterisiert wurde.



Mit der Herstellung von 34 ist es erstmals anhand eines Modells im Bereiche der Ringe A und B der Steroide gelungen, partialsynthetisch eine Ep-oxyäthano-N-methylimino-Brücke aufzubauen, wie sie im Batrachotoxinin A (1) und seinen Derivaten 2 und 3 zwischen den Kohlenstoffatomen 14 und 18 vorliegt.

Die besprochenen Resultate sind die Früchte der Arbeit von Herrn Dr. H. BERNER, Frau Dr. L. BERNER-FENZ, Herrn Dr. R. BINDER, Herrn W. GRAF und Fräulein T. GRÜTTER. Die Ergebnisse werden in vollem Umfang an einer andern Stelle publiziert werden¹⁵.

Der J. R. Geigy AG, Basel, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

H. WEHRLI

Organisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

¹⁵ H. BERNER, Frau L. BERNER-FENZ, R. BINDER, W. GRAF, Fräulein T. GRÜTTER, C. PASCUAL und H. WEHRLI, *Helv. Chim. Acta*, in Vorbereitung.

Generation of Phthalimido-Nitrene and its Reactions*

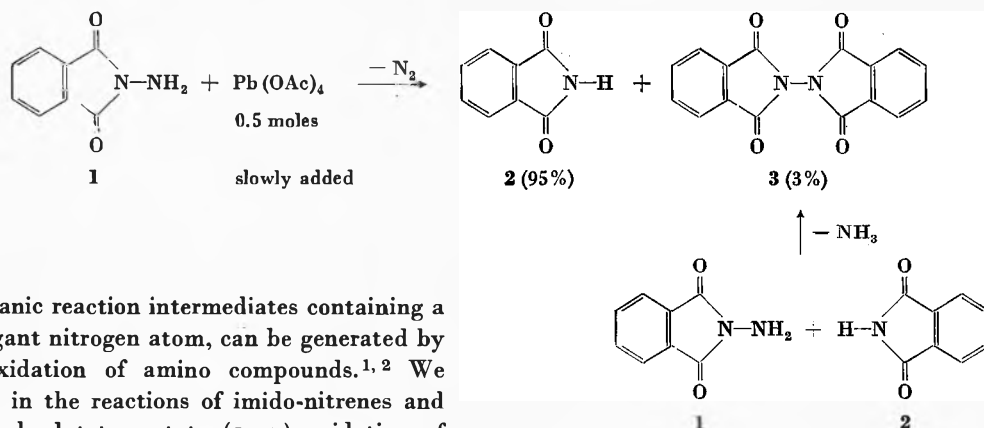
Summary

Depending on the reaction conditions, the oxidation of N-amino-phthalimide (1) with lead tetraacetate gave variable amounts of phthalimide (2) and of another product for which the structure of 1,4-bis-phthalyl-tetrazene (6) is proposed. A possible mechanistic scheme accounting for the products and the effects is discussed. A singlet character of the intermediate phthalimido-nitrene (4) is suggested by the stereospecific addition onto *cis*- and *trans*-butenes and by the exclusive 1,2-addition onto cyclohexa-1,3-diene.

Zusammenfassung

Bleitetraacetat-Oxidation von N-Aminophthalimid (1) ergab je nach Reaktionsbedingungen in wechselnden Ausbeuten Phthalimid (2) und 1,4-Bisphthalyl-tetrazen (6), wofür eine Mechanismushypothese aufgestellt wird. Stereospezifisch und ausschließlich 1,2 erfolgende Addition an Olefine deutet auf Singlett-Charakter des intermediären Phthalimido-Nitrens (4).

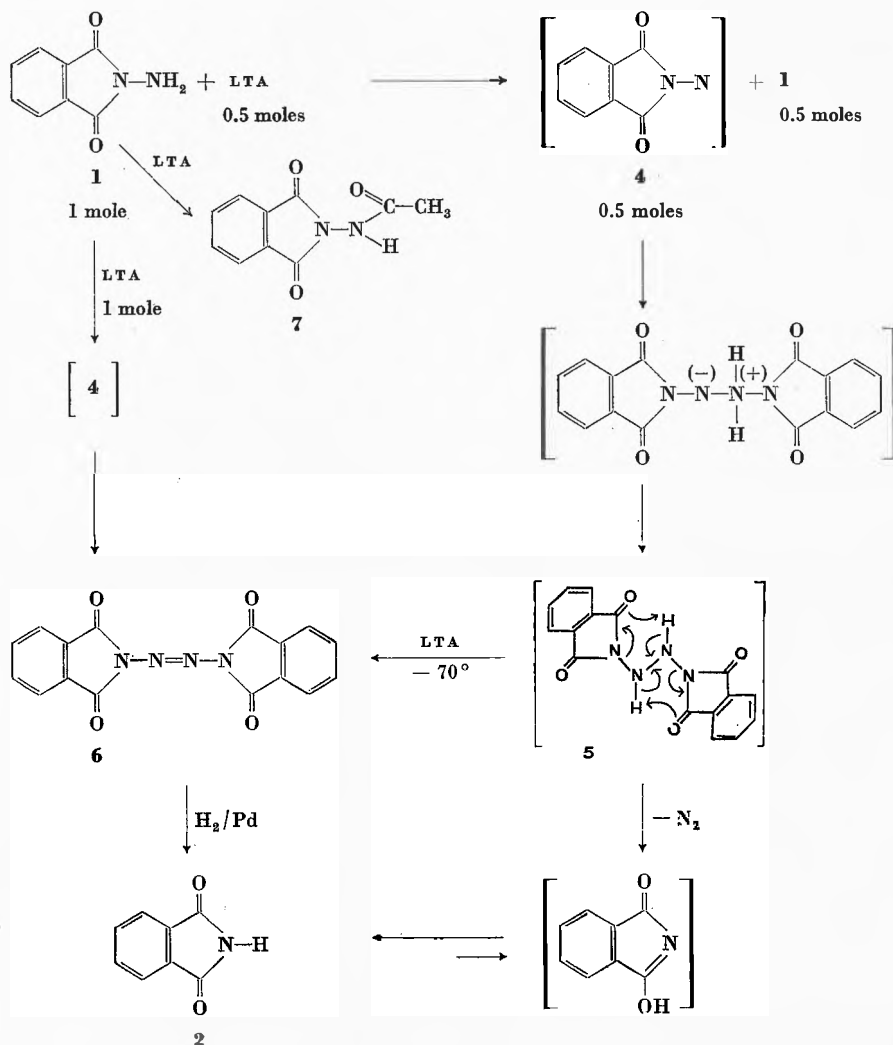
* Preliminary communication, presented at the meeting of the Swiss Chemical Society in St. Gallen, October 4, 1969.



Nitrenes, organic reaction intermediates containing a neutral monoligant nitrogen atom, can be generated by two-electron oxidation of amino compounds.^{1,2} We were interested in the reactions of imido-nitrenes and report here the lead tetraacetate (LTA) oxidation of N-amino-phthalimide (1), with results partially similar to independent work recently published by Rees and coworkers.³

On slow addition, only half a mole of LTA was consumed at room temperature. The products were 95% of phthalimide (2) and half a mole of nitrogen. Phthalimido-phthalimide (3), generated as a by-product (3%), was established to be the result of a *trans*-imidation reaction between 1 and already formed 2 with loss of ammonia.

A possible mechanistic scheme for the unexpected formation of 2—formally a desaminated reduction product under oxidative conditions—first involves oxidation of only half a mole of 1 to phthalimido-nitrene (4). The latter then adds to the amino group of the remaining molecules of 1. Subsequent hydrogen migrations with concurrent N_2 elimination *via* a tetrazane (5) give the enol form of phthalimide (2).



¹ R. S. ABRAMOVITCH and B. A. DAVIS, *Chem. Rev.* 1964, 149; C. G. OVERBERGER, J.-P. ANSELME and J. G. LOMBARDINO, *Organic Compounds with Nitrogen-Nitrogen Bonds*, The Ronald Press Company, New York 1966.

² R. S. ATKINSON and C. W. REES, *Chem. Comm.* 1967, 1230.

³ D. J. ANDERSON, T. L. GILCHRIST, D. C. HORWELL and C. W. REES, *Chem. Comm.* 1969, 146.

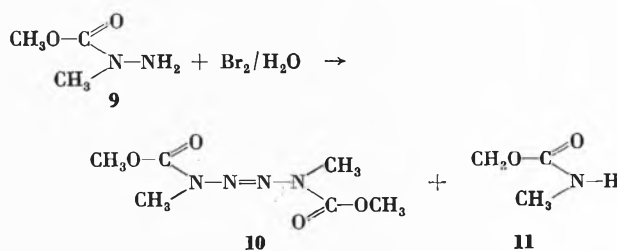
Since we were unable to isolate the postulated tetrazane (5) we tried to obtain evidence for its existence by observing the effect of modified reaction conditions on the products: Treatment of 1 with one mole of LTA, rapidly added at room temperature, gave 55% of 1,4-bis-phthalyl-tetrazene (6), only 20% of 2, 15% of N-acetyl-amino-phthalimide (7) and 5% of 3, whereas slow addition of one mole of LTA at -70° produced 12,5% of 6, 65% of 2, 12,5% of 7 and 2,5% of 3.

The former conditions possibly accelerate the oxidation of 1 to 4, at the same time suppressing the addition of 4 to 1; thus the dimerization of the nitrene (4) becomes the major reaction, as known for other nitrenes.¹ In the latter conditions, the 1,5-hydrogen shifts in 5 might be slowed down, leaving the tetrazane (5) available for further oxidation by the second half of the LTA. The N-acetyl-amino-phthalimide (7) may be a by-product of the primary oxidation of 1 by LTA.

The structure of the 1,4-bis-phthalyl-tetrazene (6), mp. $263-268^{\circ}\text{d.}$, is supported by its spectroscopic properties: IR (KBr): 1788 m, 1744 st, 1605 m, 1468 m cm^{-1} ; NMR (100 Mc in CF_3COOH): 8.08/sym. m δ ; UV (CH_2Cl_2): max. 337 (2500), 268 (37000), 251 (28100) nm (ϵ); MS: m/e 320 (M^+), 292 (M^+-28), particularly when compared with those of phthalimide (2) IR (KBr): 1780 m, 1745 st, 1610 m, 1470 m cm^{-1} ; NMR (60 Mc in *d*-DMSO): 3.42 broad/s (1 Pr), 7.82/sym. m (4 Pr) δ and of 1,4-dicarbomethoxy-1,4-dimethyl-tetrazene (10) IR (KBr): 1718 st cm^{-1} ; NMR (60 Mc in CDCl_3): 3.39/s (6 Pr), 3.89/s (6 Pr) δ ; UV (CH_2Cl_2): max. 270 (18400), 255 (14050) nm (ϵ); MS: m/e 204 (M^+), 176 (M^+-28). A remarkable feature of the mass spectra of both acyl-

tetrazenes (6 and 10) is the loss of 28 mass units (N_2) indicating recombination of the remaining parts of the molecule. Additional support for the structure of 6 came from the catalytic reduction, which yielded 55% of 2, possibly *via* 5 as described above, and 30% of a by-product, mp. $200-210^{\circ}\text{d.}$

For the comparison mentioned, we prepared the diacyl-tetrazene (10)⁴, to our knowledge the only acyl-tetrazene (along with its ethyl homologue) described so far. The spectroscopic data support the structure of 10, proposed in 1890.⁵ In our hands, the described⁴ bromine oxidation of (9) gave, besides (10) (18%), also 25% of methyl-N-methylcarbamate (11), possibly formed by the same mechanism as proposed above for the formation of 2 from 1.



A similar mechanism probably obtains for the formation of tetraphenylpyridone during LTA-oxidation of 1-amino-3,4,5,6-tetraphenylpyrid-2-one observed by REES.⁶

⁴ M. H. J. BACKER, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 31 (1912) 142.

⁵ M. KLOBBIE, Thesis, Leiden 1890.

⁶ C. W. REES and M. YELLAND, *Chem. Comm.* 1969, 377.

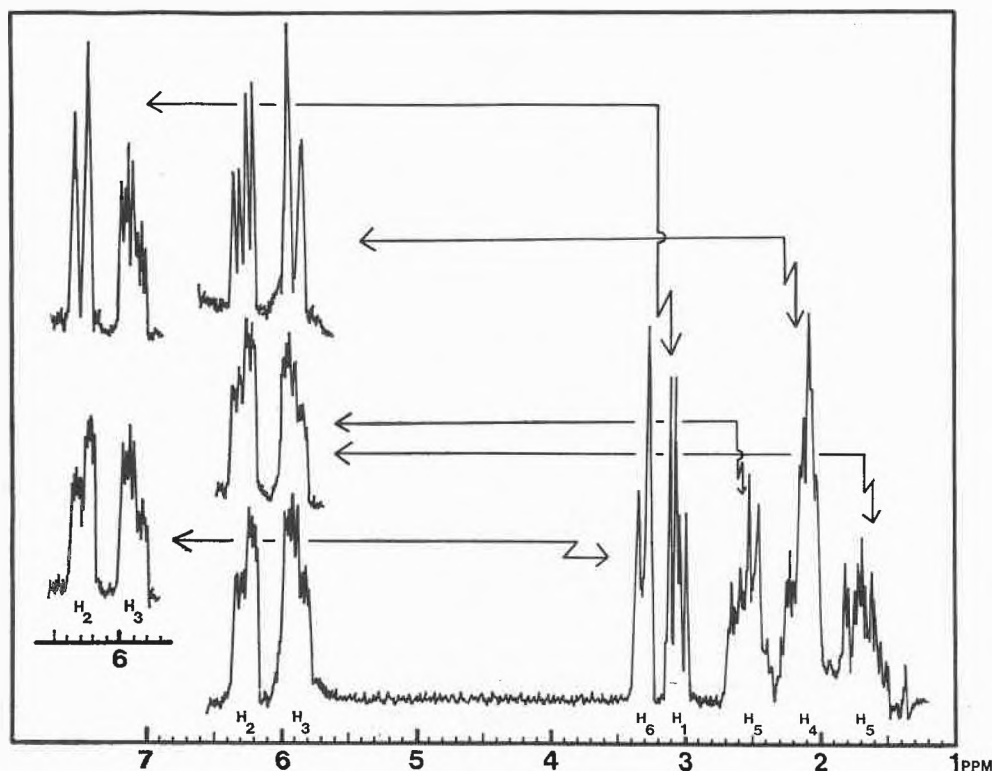
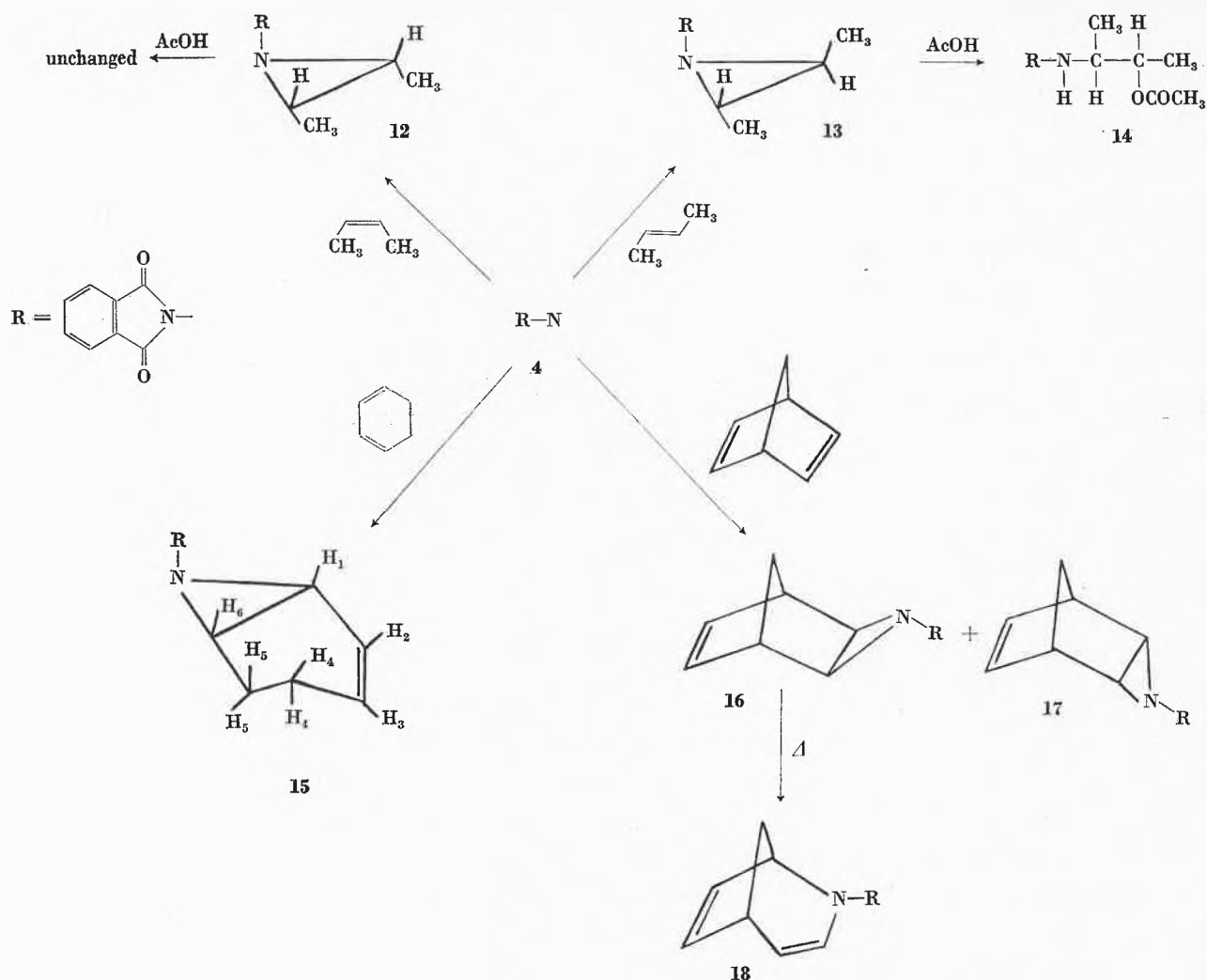


Fig. 1. 100 Mc-NMR Spectrum of 7-Phthalimido-7-azabicyclo(4.1.0)hept-2-ene (15) in Nitrobenzene (int. TMS = 0)



Oxidation of **1** in presence of *cis*- and *trans*-2-butene yielded stereospecifically 53% of 1-phthalimido-*cis*-2,3-dimethyl-aziridine (**12**), mp. 101°, UV (EtOH): max. 270 (8360), 230 (29000) nm (ϵ); NMR (100 Mc in CDCl_3): 1.42/d, $J = 5$ (6 Pr), 2.48 to 2.80/m (2 Pr), 7.70/sym. m (4 Pr) δ (Hz) and 51% of 1-phthalimido-*trans*-2,3-dimethyl-aziridine (**13**), mp. 65–66°, UV (EtOH): sh. 270 (5950), max. 236 (25040) nm (ϵ); NMR (100 Mc in CDCl_3): 1.31/d, $J = 5.7$ (3 Pr), 1.43/d, $J = 5.7$ (3 Pr), 2.43/d $\times$ q, $J = 5.7 \times 5.7$ (1 Pr), 2.74/d $\times$ q, $J = 5.7 \times 5.7$ (1 Pr), 7.72/sym. m (4 Pr) δ (Hz). Interestingly, reaction of the *trans*-aziridine (**13**) with acetic acid in dichloromethane at room temperature during 24 hr. gave 85% of 2-(N-amino-phthalimido)-3-acetoxy-*n*-butane (**14**), mp. 84–87°, NMR (60 Mc in CDCl_3): 1.17/d, $J = 7$ (3 Pr), 1.30/d, $J = 7$ (3 Pr), 2.02/s (3 Pr), 3.49/d $\times$ q, $J = 3 \times 7$ (1 Pr), 4.32/s (1 Pr), 4.95/d $\times$ q, $J = 3 \times 7$ (1 Pr), 7.78/sym. m (4 Pr) δ (Hz), whereas the *cis*-aziridine (**12**) remained unchanged under the same conditions.

The NMR results for the two aziridines (**12** and **13**), with respect to the slow inversion of the aziridine-nitrogen, were entirely analogous to those reported by ATKINSON⁷ with similar compounds.

Addition of (**4**) to 1,3-cyclohexadiene took place in a 1,2-fashion to yield 12% of 7-phthalimido-7-aza-bicyclo(4.1.0)hept-2-ene (**15**), mp. 123,5–124,5°, UV (EtOH): max. 293 (1310), 239 (28500) nm (ϵ); NMR see Fig. 1).

The stereospecific additions (**12** and **13**) and the exclusive 1,2-addition (**15**) suggest that the reactions are synchronous, i.e. the imido-nitrene (**4**) is a singlet.²

Addition of the nitrene (**4**) to bicyclo(2.2.1)heptadiene gave mainly the *exo*-aziridine (**16**) (52%), mp. 132–135°, and some *endo*-aziridine (**17**) (3,5%), mp. 171,5–172,5°, both characterized by their NMR-spectra. The *endo*-aziridine (**17**) was stable up to 180°, whereas the *exo*-isomer (**16**), after heating for 40 minutes at 120°, rearranged to 2-phthalimido-2-aza-bicyclo(3.2.1)octa-3,6-diene (**18**), recognized by its NMR-spectrum (compare with similar compounds⁸) but not isolated in pure form.

We thank the Schweizerische Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung for its support of this work.

L. HOESCH* and A.S. DREIDING

Organisch-Chemisches Institut, Universität Zürich
Rämistrasse 76, Zürich

* Sandoz predoctoral fellowship 1964–1966.

⁷ R.S. ATKINSON, *Chem. Comm.* 1968, 676.

⁸ A.C. OEHLISCHLAGER and L.H. ZALKOW, *J. Org. Chem.* 30 (1965) 4205.

Effet de l'argent colloïdal sur la diffusion des ions argent dans le chlorure d'argent*

Summary

Self-diffusion coefficients of silver in silver chloride single crystals were measured with a radioactive tracer and from ionic conductivity by the EINSTEIN relation.

A method of calculating the self-diffusion coefficient of a radioactive tracer is given and a very simple device for the measurement of ionic conductivity at room temperature is described.

In the presence of colloidal silver, the coefficient of diffusion is much smaller than in pure crystals. A mechanism is proposed.

Lors de précédents travaux sur le développement électrolytique de plaques minces d'halogénures d'argent^{1, 2, 3}, nous avons montré qu'un brusque éclaircissement lumineux (flash) provoquait un abaissement très marqué de l'intensité du courant de développement (pouvant atteindre 40%) dans le cas où les plaquettes cristallines contenaient une petite proportion d'argent métallique sous forme colloïdale ou micellaire. L'argent métallique est donc très important car il peut agir comme trappe à électrons lors de la photolyse et servir de centre de sensibilité dans la formation de l'image latente suivant le mécanisme de GURNEY et MOTT⁴.

Nous avons, dans cette optique, cherché à étudier son effet sur la mobilité des porteurs de charges et en particulier sur celle des ions argent dans le chlorure d'argent.

Pour ce faire, nous avons utilisé deux méthodes : la première consiste à suivre la diffusion du ion argent au moyen d'un traceur radioactif et la deuxième est une mesure de la conductivité ionique du chlorure d'argent qui, dans ce cas, est directement liée à la diffusion des ions argent.

Il est connu que dans les halogénures d'argent seul l'ion argent est mobile, c'est-à-dire que la mobilité des ions halogénure est négligeable (environ 1000 fois plus petite) par rapport à celle des ions argent. D'autre part, ce sont les défauts structuraux qui rendent possible le mouvement des ions à l'intérieur du réseau cristallin. Et dans les halogénures d'argent, il semble maintenant certain que les défauts de FRENKEL sont pratiquement les seuls présents, sauf au voisinage du point de fusion où apparaîtrait une minorité de défauts de SCHOTTKY (quelques %).

Le mouvement d'un ion ou d'un atome dans un solide peut s'effectuer de différentes manières (échange direct, échange lacunaire, saut interstitiel, etc...); dans les halogénures d'argent il a été montré que le mécanisme le plus

probable était le mécanisme dit «interstitiel indirect colinéaire» un ion normal du réseau est chassé par un ion interstitiel voisin et passe lui-même en position interstitielle. Ce mécanisme est le plus fréquent car il requiert une faible énergie d'activation : 0.15 eV⁵.

Plusieurs travaux ont été effectués par d'autres auteurs sur le mouvement des ions argent dans les halogénures d'argent, mais tous ont été faits à une température élevée (100°C ou plus) c'est-à-dire dans le domaine dit intrinsèque où la concentration en défauts est sujette à une constante d'équilibre. La limite inférieure de ce domaine se situe autour de 150°C pour le chlorure d'argent. A la température ambiante les travaux sont pour ainsi dire inexistant. Malgré les difficultés d'interprétation, il nous a semblé intéressant d'effectuer des mesures à la température ordinaire, donc dans les conditions où se produisent les processus photographiques.

Nous avons préparé les cristaux de chlorure d'argent à partir de la poudre sèche dans un dispositif schématisé sur la figure 1. Il s'agit du principe décrit par BRIDGMANN⁶ et modifié pour nos

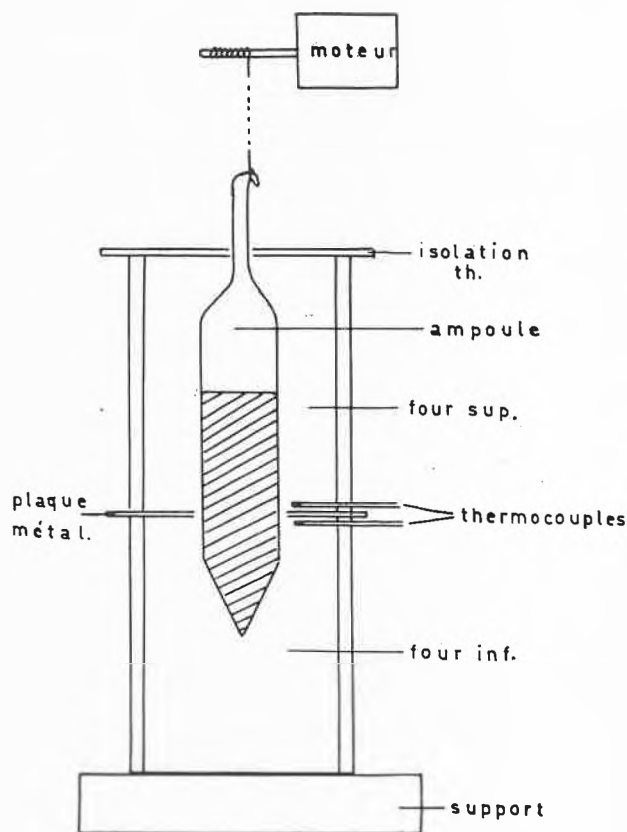


Figure 1. Dispositif pour la préparation de monocristaux de chlorure d'argent sous atmosphère contrôlée

* Communication préliminaire présentée à l'Assemblée d'été de la Société Suisse de Chimie à St-Gall, le 4 octobre 1969.

¹ R. STEIGER, *Chimia* 18 (1964) 56, 105.

² J. G. FERNANDEZ-GARCIA, R. STEIGER, M. GUILLEMIN et CH. G. BOISSONNAS, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 175.

³ J. G. FERNANDEZ-GARCIA, M. GUILLEMIN et CH. G. BOISSONNAS, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 1639.

⁴ R. W. GURNEY et N. F. MOTT, *Proc. Roy. Soc.* 164 (1938) 151.

⁵ J. TELTOW, *Ann. Physik* 5 (1949) 63.

⁶ P. W. BRIDGMANN, *Proc. Amer. Acad. Arts Sci.* 60 (1925) 303.

besoins. L'ampoule, scellée sous atmosphère contrôlée, descend lentement (1–2 mm/h) du four supérieur, qui se trouve à une température dépassant de quelques degrés le point de fusion du AgCl, dans le four inférieur dont la température se situe légèrement en-dessous du point de fusion. La cristallisation du produit en fusion s'amorce dans la pointe de l'ampoule et s'étend à toute la masse lorsque tout le sel a pénétré dans le four inférieur. Après lent refroidissement, la masse obtenue est débitée en disques de quelques millimètres d'épaisseur qui sont polis sur du velours imprégné de cyanure de potassium.

Nous avons préparé ainsi trois qualités de cristaux différentes en modifiant la nature du gaz se trouvant dans l'ampoule : sous 1 atmosphère de chlore, à l'air ou encore dotés d'argent colloïdal (1% environ). Ces cristaux contiennent ainsi de l'argent colloïdal en teneur croissante.

Les mesures de diffusion ont été effectuées de la manière suivante: un cristal de AgCl est marqué par échange avec une solution de AgNO₃ contenant des ions Ag^{110m} émetteurs β et γ ($t_{1/2} = 256$ j.), pendant 10–20 h. Le cristal est ensuite lavé soigneusement et abandonné 15 jours environ pour laisser l'argent radioactif diffuser. La répartition de l'argent est alors déterminée au moyen d'un compteur à scintillations par abrasion de couches successives de AgCl. On mesure chaque fois l'activité résiduelle du cristal.

Le calcul du coefficient de diffusion D s'effectue à partir de la première loi de FICK appliquée à notre cas : diffusion linéaire dans un cylindre semi-infini à partir d'une couche radioactive infiniment mince.

$$c = \frac{A_0}{\sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{x^2}{4 D t}} \quad (1)$$

où

c = concentration de la substance diffusante [coups/mn cm]

A_0 = quantité totale de la substance diffusante [coups/mn]

D = coefficient de diffusion [cm²/sec]

t = durée de diffusion [sec]

x = profondeur de propagation [cm]

L'activité résiduelle A après dissolution d'une couche d'épaisseur x est donnée par

$$A = A_0 - \int_0^x c \, dx.$$

Il est ainsi possible d'obtenir la fonction $A_0 - A = f(x)$ dont la dérivée est la courbe $c = f'(x)$. D'autre part on peut assimiler la fonction $A_0 - A = f(x)$ à la fonction d'erreur «erf» que l'on trouve dans les tables.

$$\text{erf} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x'} e^{-x'^2} dx'.$$

En comparant la fonction $c = f'(x)$ et la fonction $\Phi = f(x')$ (dérivée de la fonction «erf») le rapport des surfaces nous donne la relation suivante :

$$\frac{A_0}{1} = \frac{c_0 x}{(2/\sqrt{\pi}) x'},$$

où c_0 est la concentration de la substance diffusante au point $x = 0$ (figure 2).

En remplaçant c_0 par sa valeur tirée de la formule (1) on trouve

$$D t = \frac{1}{4} (x/x')^2.$$

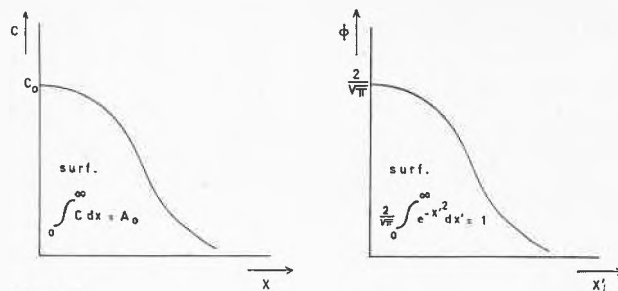


Figure 2

Nous avons évalué d'autre part la valeur du coefficient de diffusion D par la conductivité des cristaux en utilisant la relation d'EINSTEIN :

$$D_\sigma = \sigma \frac{kT}{N e^2},$$

ou σ est la conductivité, k la constante de BOLTZMANN, T la température absolue, N le nombre de sites d'ions argent et e la charge élémentaire.

Afin d'éviter les très grandes difficultés qui se présentent à la température ordinaire si on utilise des électrodes solides (graphite par exemple), nous avons utilisé le dispositif de la figure 3.

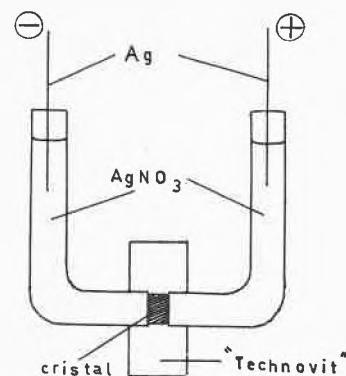


Figure 3. Dispositif pour la mesure de la conductivité

Un cristal de AgCl sert de diaphragme entre deux solutions de nitrate d'argent de même concentration (0.1 M). Cet appareil d'une grande simplicité évite les problèmes de contact entre les électrodes de mesure et le cristal ainsi que des problèmes relatifs à la polarisation. Il s'agit d'un transport d'ions argent de l'anode à la cathode où le cristal ne joue que le seul rôle de conducteur ionique. En appliquant une différence de potentiel et en mesurant l'intensité de courant, on peut trouver la résistance du cristal car dans ce cas la loi d'OHM est applicable. On peut ainsi calculer la conductivité après mesure des caractéristiques géométriques du cristal.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus sur quelques échantillons.

Cristal	$D_{(\text{traceur})}$ [cm ² sec ⁻¹]	$D_{(\text{conductivité})}$
Sous chlore (1 atm.)	$84 \pm 7 \cdot 10^{-14}$	$23.9 \pm 0.2 \cdot 10^{-14}$
A l'air	$2.0 \pm .3 \cdot 10^{-14}$	$1.5 \pm 0.3 \cdot 10^{-14}$
Doté Ag colloïdal	$1.0 \pm .2 \cdot 10^{-14}$	$0.7 \pm 0.1 \cdot 10^{-14}$

On voit clairement que dans les deux séries de mesures, la présence d'argent colloïdal ralentit considérablement le mouvement des ions argent. L'effet est plus marqué pour la diffusion du traceur, ce qui provient sans doute du fait que seul l'ion argent marqué entre alors en jeu, tandis que dans la mesure de la conductivité d'autres éléments peuvent contribuer au transport du courant. Généralement les valeurs obtenues par conductivité sont plus élevées que celles obtenues par traceur. L'inverse se présente ici. Cela provient sans doute d'un complexe neutre, dont la présence est possible dans un domaine de température extrinsèque, qui contribuerait à la diffusion et non à la conductivité. Pour les cristaux préparés à l'air et qui contiennent de l'argent colloïdal dû à la décomposition thermique, nous avons trouvé quelques résultats dans la littérature qui concordent avec nos mesures⁷. Mais aucun travail n'a été effectué sur des cristaux préparés sous chlore à la pression d'une atmosphère, sans argent colloïdal. Dans ce cas la diffusion peut être jusqu'à environ 100 fois plus rapide.

Nous avons contrôlé la présence et la teneur en argent métallique par des mesures d'absorption lumineuse dans un dispositif spécial (Boule d'ULRICH).

Nous pensons que la présence d'argent métallique peut agir sur les ions argent interstitiels en les attirant, la charge positive se répartirait alors sur la masse de la

particule avec dégagement d'énergie. Si de plus une vacance d'ion argent vient au voisinage de cet ensemble, il y aura neutralisation. L'argent métallique favoriserait ainsi la recombinaison des défauts de FRENKEL.

En mesurant la conductivité à différentes températures (dans un intervalle de 10°) nous avons calculé une énergie d'activation. Il est frappant de constater que pour les cristaux contenant de l'argent métallique, l'énergie d'activation est plus grande, ce qui signifie que le mouvement des ions argent requiert plus d'énergie. Cela est donc en accord avec notre hypothèse.

En conclusion ce travail a montré d'une manière indéniable l'importance de l'argent colloïdal en tant que frein dans le mouvement des ions argent. Il n'est pas une impureté étrangère au sel d'argent puisqu'il se forme spontanément dans la masse cristalline par décomposition thermique (déjà bien en-dessous du point de fusion).

Nous pensons que l'argent colloïdal d'une part et la faible énergie d'activation du mouvement des ions argent interstitiels d'autre part, constituent deux raisons essentielles pour lesquelles les halogénures d'argent occupent une telle place en photographie.

M. GUILLEMIN, CH. G. BOISSONNAS et
J.-G. FERNANDEZ-GARCIA

Laboratoire de Chimie Physique, Institut de Chimie
Université de Neuchâtel

⁷ W.D. COMPTON, *J. Physic. Chem. Solids* 1 (1956) 191.

Bishomoquinone*¹

Summary

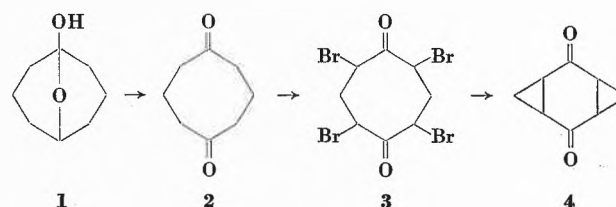
The synthesis of two 2,4,6,8-tetrabromo-cyclooctane-1,5-diones (3a and 3b) and their debrominations with copper to the two isomers of tricyclo(5.1.0.0^{3,5})octane-2,6-dione (bishomoquinone) (4a and 4b) are described. The *anti*- and *syn*-configurations are assigned to 4a and 4b on the basis of certain NMR-signals of the diols (5 and 6) obtained from them by NaBH₄ reduction. The NMR-, IR- and UV-spectra of *anti*- and *syn*-bishomoquinone are discussed.

Zusammenfassung

Die Synthese von zwei 2,4,6,8-Tetrabromo-cyclooctan-1,5-dionen und deren Umsetzung zu den beiden Isomeren von Tricyclo(5.1.0.0^{3,5})-octan-2,6-dion (Bishomochinon) wird beschrieben. Den letzteren wird anhand der NMR-Signale der aus ihnen durch Reduktion gebildeten Dirole die *anti*- und *syn*-Konfiguration zugeordnet. Die NMR-, IR- und UV-Spektren von *anti*- und *syn*-Bishomochinon werden diskutiert.

In the past years, two papers have appeared describing the formation of methyl derivatives of tricyclo(5.1.0.0^{3,5})octane-2,6-dione (4) via the addition of

diazomethane and -ethane to duroquinone^{2,3}. We report here the preparation of the *anti* and the *syn* isomer of the parent compound, bishomoquinone (4), which was not available by the same method.



Cyclooctane-1,5-dione (2)⁴ was treated with four equivalents of phenyl-trimethylammonium tribromide⁵

² W.C. HOWELL, M. KTENAS and J.M. MACDONALD, *Tetrahedron Letters* 1964, 1719.

³ B. EISTERT, H. FINK, J. RIEDINGER, H.-G. HAHN and H. DÜRR, *Chem. Ber.* 102 (1969) 3111.

⁴ G.I. GLOVER, R.B. SMITH and H. RAPOPORT, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 2003. We are grateful to the Badische Anilin & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen, for a generous gift of the cyclooctanone 1.

⁵ A. MARQUET, M. DVOULAITZKY, H. B. KACAN, L. MAMLOK, C. OUANNES and J. JACQUES, *Bull. Soc. Chim. France* 1961, 1822. --

* Preliminary communication. Presented at the meeting of the Swiss Chemical Society in St. Gallen, October 4, 1969.

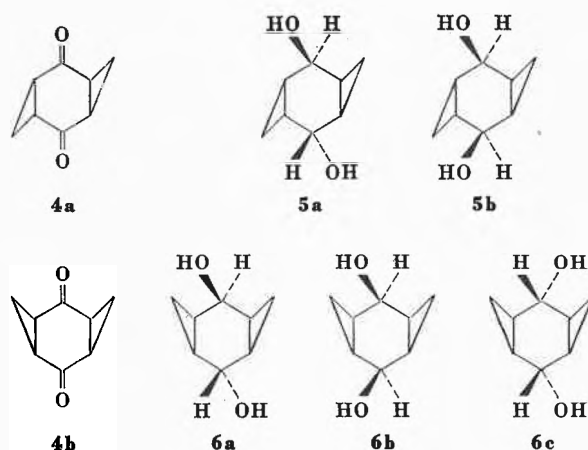
¹ Taken partially from the diploma thesis of J. HELLER, October 1968.

to give two isomers of 2,4,6,8-tetrabromo-cyclooctane-1,5-dione in 53% yield (mixture), **3a** (mp. 225–226°C) and **3b** (mp. 196–198°C). The spectral data (NMR and IR) support the constitution **3**, but do not permit a configuration assignment, save that **3a** is more symmetrical than **3b**.

By heating **3a** with excess copper powder in a high vacuum at 150°C the two isomers of bishomoquinone, **4a** (mp. 179–180°C) and **4b** (mp. 100–101°C), distilled in 70% and 5% yields along with several minor by-products. The same reaction with **3b** yielded 25% **4a** and 13% **4b**.

The NMR, IR and UV spectra of the two products (cf. tables 1 and 2) are very similar, supporting the assigned constitution (**4**) and thus their nature as stereoisomers, both with double *cis*-annellation. The mass spectra of **4a** and **4b** show the same peaks with only small variations in the intensities. Characteristic are the molecular peak ($m/e = 136$) and a $M^+ - CO$ peak ($m/e = 108$).

In order to assign the *anti* and *syn* configuration to **4a** and **4b**, the two isomers were reduced with excess NaBH_4 to the diols. Theoretically, the *anti* isomer can give rise to a *trans* (**5a**) and a *cis* (**5b**) diol, whereas the *syn* isomer may lead to a *trans* (**6a**) and two *cis* (**6b** and **6c**) diols.



The NMR spectrum (CDCl_3) of the crude reaction mixture obtained by reduction of **4a** shows two separate carbinol-proton (CHOH) signals at $\delta = 4.41$ and 4.27 ppm (6:4); the same (CD_3COCD_3) obtained from **4b** exhibits three such signals at $\delta = 4.60$, 4.21 and 4.01 ppm (9:2:1). These facts suggest the *anti* configuration for **4a** and the *syn* configuration for **4b**. This is confirmed by the splitting of the carbinol-proton NMR signal ($\delta = 4.27$ ppm) of one of the diols (mp. 105–106°), isolated from the reduction of **4a**, into a double doublet ($J = 5.1$ and 2.8 Hz) since only in the *anti* configured diols (**5**) the chemically equivalent carbinol-hydrogens are in non equivalent relationship with their respective two vicinal hydrogens.

Table 1. NMR Data of *anti* (**4a**) and *syn* (**4b**) Bishomoquinone (δ -values in ppm relative to TMS int.)

	 4a		 4b	
Solvent	CDCl_3	C_6D_6	CDCl_3	C_6D_6
H_{endo}	1.23	0.37	1.89	0.97
H_{exo}	1.65	0.62	1.37	0.35
$\text{H}_{\text{angular}}$	2.05	1.29	2.26	1.65
J_{geminal}	– 5.3 Hz		– 5.6 Hz	
J_{trans}	5.0 Hz		5.4 Hz	
J_{cis}	9.3 Hz		10.0 Hz	

The assignment of the NMR signals of the cyclopropane methylene-protons H_{endo} and H_{exo} is proven directly by their coupling constants with the methine-protons $\text{H}_{\text{angular}}$, the cyclopropane vicinal *trans* coupling con-

Table 2. Infrared and Ultraviolet Data of *anti* (**4a**) and *syn* (**4b**) Bishomoquinone and of Cyclohexane-1,4-dione

		 4a	 4b	
IR (CHCl_3) (cm^{-1})	Cyclopropane Carbonyl	2994, 1013 1712, 1668	2976, 992 1701, 1678	— 1724
UV (EtOH)	$n \rightarrow \pi^*$, λ_{max} (ϵ)	271 (57)	280 (47)	281 (29)
	$n \rightarrow \sigma^{*9,10}$ { ϵ bei 220 nm	1700	1040	15
	{ ϵ bei 210 nm	3400	2400	61

stant being known to be smaller than the corresponding *cis* coupling constant⁶.

It is remarkable that the chemical shifts of the NMR signals of H_{endo} and H_{exo} for **4b** are in inverse order relative to those for **4a**. This places some doubts on previous interpretations⁷ on similar compounds. Here also⁷, changing the solvent to deuterobenzene produces considerable diamagnetic shifts of all signals.

Like *p*-benzoquinone, but unlike cyclohexane-1,4-dione, both *anti* (**4a**) and *syn* (**4b**) bishomoquinone show split infrared carbonyl absorptions (table 2). The red shifts of these bands, compared with cyclohexane-1,4-dione, can be interpreted as the result of a certain conjugation of the carbonyl groups with the cyclopropane rings^{8,9}.

⁶ K. B. WIBERG and B. J. NIST, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2788; D. J. PATEL, M. E. H. HOWDEN and J. D. ROBERTS, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 3218; H. SUHR, *Anwendungen der Kernmagnetischen Resonanz in der Organischen Chemie*, p. 105, Springer, Berlin 1965.

⁷ H. DÜRR, *Liebigs Ann. Chem.* 703 (1967) 109.

⁸ H. MUSSO and U. BIETHAN, *Chem. Ber.* 100 (1967) 119.

⁹ K. B. WIBERG and A. DE MEIJERE, *Tetrahedron Letters* 1969, 59.

The very flat absorption maximum of the $n \rightarrow \pi^*$ transition is shifted slightly to shorter wavelengths (271 nm) in the *anti* isomer **4a** and intensified somewhat in both isomers **4**, as compared to cyclohexane-1,4-dione; in addition, the end absorptions (possibly due to the $n \rightarrow \sigma^*$ transitions^{9,10}) rise much more steeply in the bishomoquinones (**4**) than in cyclohexane-1,4-dione. These differences are under investigation in the laboratories of Professor E. HEILBRONNER.

Acknowledgements

We are grateful to the Schweizerische Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung and to Sandoz AG, Basel, for supporting this work.

A. YOGEV¹¹, J. HELLER¹² and A. S. DREIDING
University of Zurich

¹⁰ H. PRUGGER and F. DÖRR, *Z. Elektrochem.* 64 (1960) 425.

¹¹ Postdoctoral Julius Bär fellow 1965/66 from the Weizmann Institute of Science, Rehovoth (Israel).

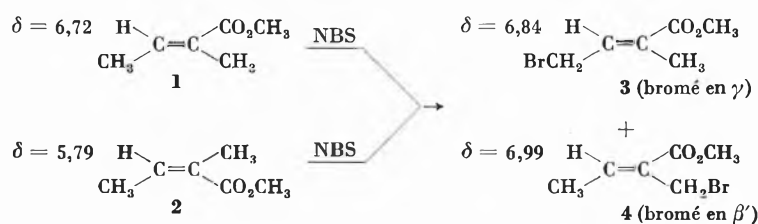
¹² Predoctoral Monsanto (1967) and Stipendienfonds (1969/70) fellow.

Préparation des α -méthylène butyrolactones par réaction de Reformatsky; synthèse de l'acide protolichésterinique*

Summary

Treatment of both tiglic (**1**) and angelic ester (**2**) with NBS resulted in a 2 : 1 mixture of γ -bromo-(**3**) and β' -bromo-tiglic ester (**4**). When Reformatsky conditions were applied to the latter (**4**) and cyclohexanone the product was primarily an α -methylene-butylolactone derivative **5**, with the characteristic spectral properties and reactivity of the exocyclic conjugated

double bond. La bromation des esters tiglics (**1**) et angéliques (**2**) donne le mélange 2 : 1 de deux esters bromés, l'un en γ (**3**), l'autre en β' (**4**) ayant tous deux la configuration tiglique comme le montrent les déplacements chimiques des protons vinyliques.

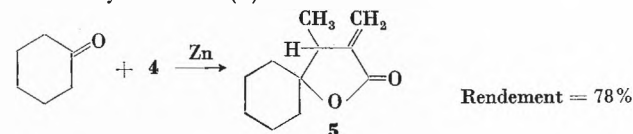


double bond. A six-membered cyclic transition state is proposed for this new type of reaction.

Similarly, both citraconic (**9**) and mesaconic ester (**10**) were brominated to β' -bromo-mesaconic ester (**11**). With myristic aldehyde (**12**) and zinc, this ester (**11**) afforded a 1 : 1 mixture of the *trans*- (**13a**) and *cis*-isomer (**13b**) of protolichesterinic ester. The NMR-signals could be assigned and confirmed the *trans*-configuration of the natural product (**8**). Attempts to saponify the ester mixture (**13a** and **b**) or to separate these isomers produced only lichesterinic ester (**14**) by migration of the double bond into the ring.

Finally citraconic anhydride (**15**) was brominated and the β' -bromo-citraconic anhydride (**16**) subjected to the Reformatsky conditions. The isolated product was *trans*-protolichesterinic acid (**8**), the racemic form of the natural product. The high stereospecificity can be explained by steric interactions in the above mentioned six-membered transition state.

Si les réactions de RÉFORMATSKY avec l'ester γ bromé (**3**) conduisent aux produits normaux^{1,2}, il en est tout autrement avec l'ester bromé en β' (**4**): avec la cyclohexanone, par exemple, il se forme une spiro α -méthylène butyrolactone (**5**).



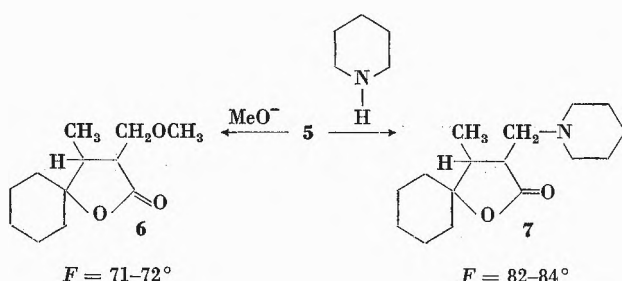
* Communication préliminaire. Présenté à l'assemblée d'été de la Société Suisse de Chimie à St-Gall, le 4 octobre 1969.

¹ A. S. DREIDING et R. J. PRATT, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 3717 et références citées.

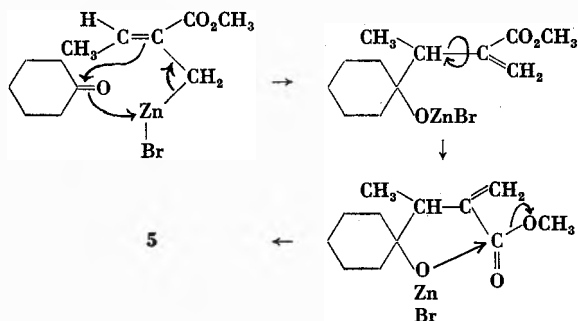
² J. COLONGE et J. VARAGNAT, *Bull. Soc. Chim. France* 1961, 234, 237; 1963, 1453. J. COLONGE et J.-P. CAYREL, *ibid.* 1965, 3596.

α -méthylène, β -méthyl, $\gamma\gamma$ -pentaméthylène butyrolactone (5): IR (CCl₄): 1760 (C=O); 1665 (C=C); 945, 922-920 (C-H méthylénique) cm⁻¹. RMN (CCl₄): 6,06/d ($J = 2,9$) 1 Pr (H β' *cis*); 5,42/d ($J = 2,8$) 1 Pr (H β' *trans*); 2,69/m ($J = 7,1, 2,9$ et 2,8) 1 Pr (H β); 1,9-1,4/m 10 Pr (5 $\times$ CH₂); 1,15/d ($J = 7,1$) 3 Pr (CH₃); δ (Hz).

La double liaison éthylénique est très réactive vis-à-vis des nucléophiles comme l'ion méthoxy ou la pipéridine et donne les produits d'addition:

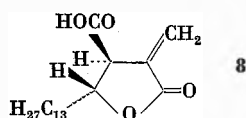


La formation des α -méthylène butyrolactones suppose un intermédiaire cyclique à six centres donnant l'alcoolate puis la lactone par transestérification interne:

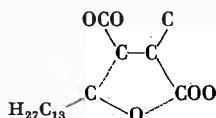


Les autres synthèses³ des α -méthylène butyrolactones sont délicates en raison de la fragilité de la double liaison éthylénique, cette méthode permet donc d'accéder très facilement à ce système que l'on retrouve dans des substances naturelles.

L'acide protolichéstérinique (8) pouvait donc se prêter à une telle synthèse,



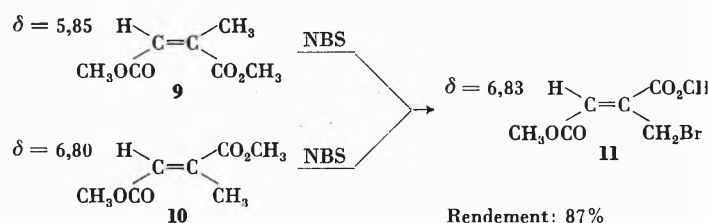
en utilisant l'aldéhyde en C₁₄ (aldéhyde myristique) et le diester bromé en C₅,



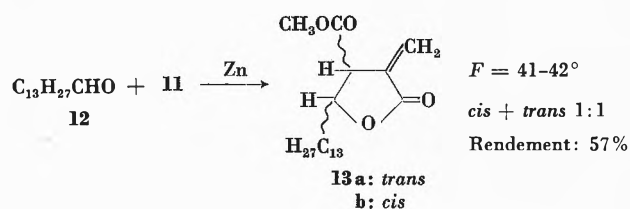
³ E. E. VAN TAMELEN et S. ROSENBERG BACH, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 3079.

c'est-à-dire le bromomésaconate ou le bromocitraconate de méthyle. La bromation du citraconate (9) ou du mésaconate de méthyle (10) donne toujours l'ester bromé *trans*;

β' -bromomésaconate de méthyle (11): IR (film): 1740-1710 (C=O); 1642 (C=C) cm⁻¹. RMN (CDCl₃): 6,83/s, 1 Pr (H vinyl); 4,72/s, 2 Pr (CH₂Br); 3,89 et 3,83/s et s, 6 Pr (2 $\times$ CH₃); δ (Hz).



La réaction de RÉFORMATSKY entre l'aldéhyde myristique (12) et le bromomésaconate de méthyle (11) donne un mélange équimoléculaire des esters méthyliques des acides protolichéstérinique (13a) et alloprotolichéstérinique (13b):



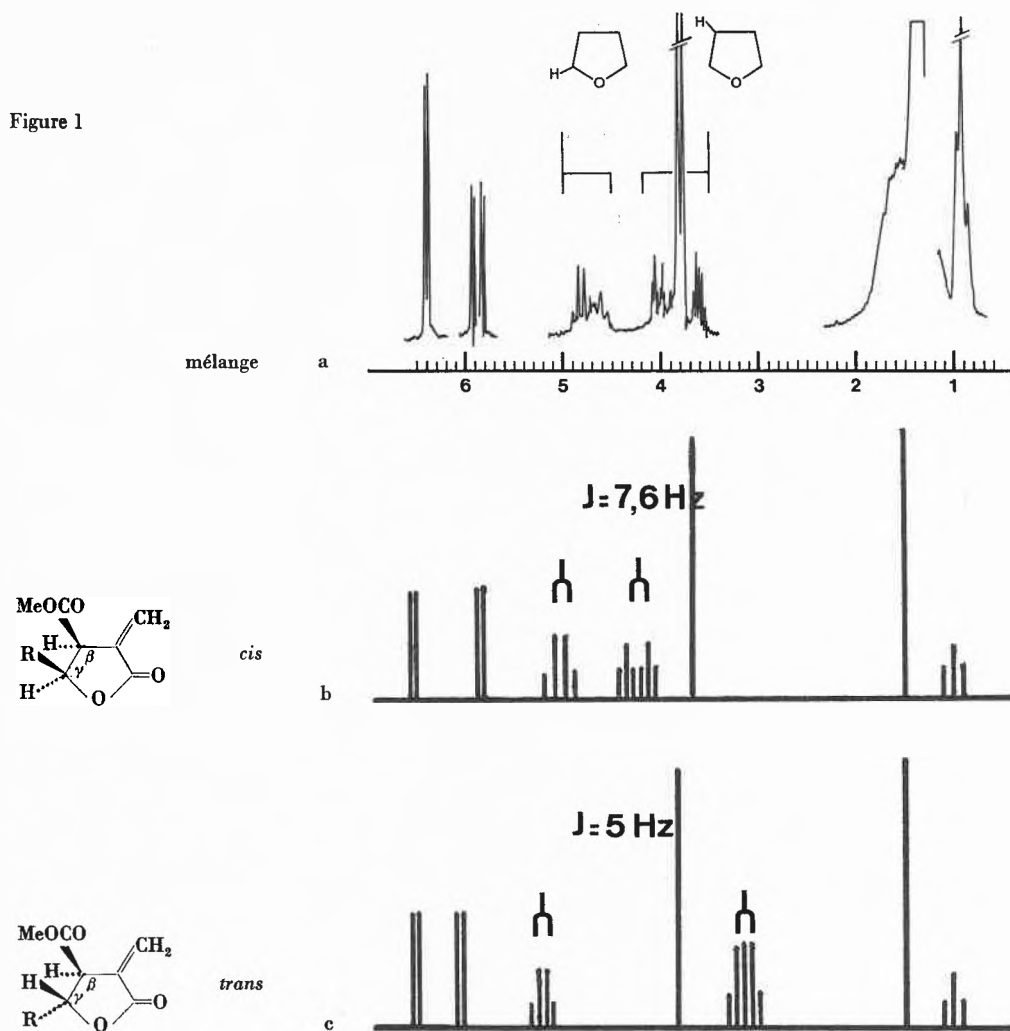
α -méthylène β -carbométhoxy γ -tridécy l butyrolactone (13): IR (CHCl₃): 1760 (C=O lactone); 1740 (C=O ester); 1663 (C=C) cm⁻¹. Le spectre de RMN d'un échantillon (Figure 1a) contenant des quantités différentes des isomères permet d'attribuer les signaux appartenant à chacun d'eux (Figure 1b et 1c):

Les deux protons vinyliques ($\delta = 6,39, 5,91$ et $5,81$), ne présentant pas de couplage gemminé, donnent un couplage allylique avec le H β ($\delta = 4,01$ et $3,59, J = 2,5$ et $2,6$); abstraction faite de ce couplage dans le signal du H β , il reste celui avec le H γ qui est de 7,6 Hz pour l'un des isomères et de 5 Hz pour l'autre. De même, pour le signal du H γ ($\delta = 4,80$ et $4,65$), en faisant abstraction du couplage avec le dernier méthylène de la chaîne latérale ($J = 5$), on retrouve les mêmes couplages $J\beta\gamma$. Comme il s'agit d'un cycle à cinq atomes, le spectre avec $J\beta\gamma = 7,6$ appartient à l'isomère *cis* et celui avec $J\beta\gamma = 5$ correspond à l'isomère *trans*.

De cette façon, on a pu confirmer que l'acide protolichéstérinique naturel* a la configuration *trans*, en raison de l'identité de son spectre de RMN avec celui déterminé

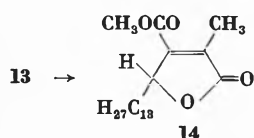
* Nous remercions vivement Messieurs E. E. VAN TAMELEN et J. L. BLOOMER pour l'envoi d'échantillons d'acide protolichéstérinique.

Figure 1

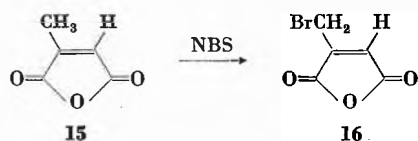


ci-dessus pour l'isomère *trans* (abstraction faite du signal du méthoxy de l'ester).

Des essais d'hydrolyse ou de séparation chromatographique des esters ont conduit à une isomérisation en lichestérinate méthyle (14).

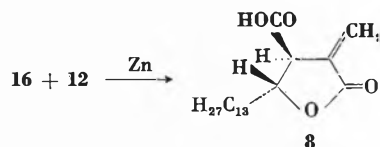


L'acide libre a pu être préparé directement par synthèse à partir de l'anhydride bromocitraconique (16) obtenu par bromation de l'anhydride (15).



Anhydride bromocitraconique (16): IR (film): 1840, 1785–1770 (C=O); 1645 (C=C) cm^{-1} . RMN (CDCl_3): 7,03/tr ($J = 1,5$) 1 Pr (H vinyl); 4,30/d ($J = 1,5$) 2 Pr (CH_2Br); δ (Hz).

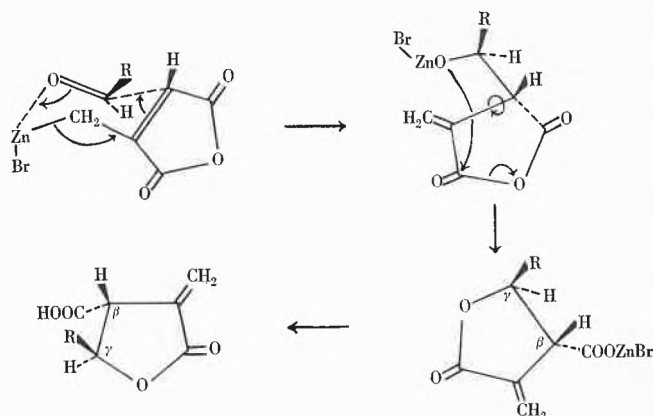
La réaction de RÉFORMATSKY avec l'aldéhyde myristique (12) donne exclusivement le produit de configuration *trans*: acide protolichestérinique (8) racémique avec un rendement voisin de 12%.



Rendement: 12%

IR (CHCl_3): 1755 (C=O lactone); 1715 (C=O acide); 1660 (C=C) cm^{-1} . RMN (CDCl_3): 6,42/d ($J = 2,6$) 1 Pr (H vinyl *cis*); 6,00/d ($J = 2,5$) 1 Pr (H vinyl *trans*); 4,79/d, tr ($J = 6$ et 6) 1 Pr ($\text{H}\gamma$); 3,61/d, tr ($J = 6$ et 2,5) 1 Pr ($\text{H}\beta$); δ (Hz).

Une telle stéréospécificité dans la réaction peut s'expliquer par un état de transition cyclique où les substituants encombrants sont en position *trans*, à savoir: d'une part la chaîne aliphatique de l'aldéhyde (R) et d'autre part un des carbonyles du cycle de l'anhydride:



La stéréochimie autour de la future liaison $\beta\gamma$ du cycle lactonique est fixée dès la première étape de la réaction; la deuxième étape correspond à la fermeture du cycle et à l'ouverture simultanée de l'anhydride.

Nous remercions le Fonds National Suisse pour la Recherche Scientifique et l'O.T.A.N., pour une bourse accordée à l'un de nous (G.G.), qui nous ont permis de réaliser ce travail.

A. LÖFFLER, R. D. PRATT, J. PUCKNAT,
G. GELBARD* et A. S. DREIDING

Institut de Chimie Organique, Université de Zurich

* Attaché de Recherches au C.N.R.S., Thiais (France).

Autoxidation von Cu^{I} -Komplexen, II¹: Mechanismus der Autoxidation von Komplexen mit einzähnigen Stickstoffliganden*

Summary

The autoxidation of cuprous complexes with monodentate nitrogenous bases (L) has been studied spectrophotometrically and by following the O_2 -consumption with an oxygen sensor. The proposed mechanism includes two different oxygenated species. CuL_2O_2^+ is less reactive than CuL_3O_2^+ by many powers of magnitude which is explained by the fact that CuL_2O_2^+ has a coordination number of 3, specific for Cu^{I} , whereas CuL_3O_2^+ may gain quasiplanar, Cu^{II} specific, symmetry by molecular vibration.

Wir haben vor einiger Zeit über die Autoxidation der 1:2-Komplexe von NH_3 und Imidazol (Im) mit einwertigem Kupfer berichtet¹. Die in jener Arbeit beschriebenen Versuche erlaubten die Feststellung, daß der eigentliche Redoxschritt innerhalb eines vierfach koordinierten Übergangszustandes der Zusammensetzung CuL_3O_2^+ stattfindet. Einzelheiten des Reaktionsmechanismus, insbesondere die Fragen, ob dem Elektronentransfer vorgelagert irgendwelche Zwischenprodukte auftreten und ob noch andere Übergangszustände als CuL_3O_2^+ zum Elektronenabtausch führen, konnten damals noch nicht entschieden werden. Seitdem haben wir es unternommen, das Problem der Autoxidation von Cu^{I} -Komplexen auf breiterer Basis zu untersuchen, die Ergebnisse dieser Studien sollen demnächst zusammenfassend veröffentlicht werden.

In der vorliegenden Arbeit soll der detaillierte Mechanismus der Autoxidation von Cu^{I} -Komplexen mit einzähnigen Stickstoffbasen (L) am Beispiel des N-Methylimidazols (MeIm) als Ligand abgeleitet und anschließend auch für Imidazol und NH_3 verifiziert werden.

Als Ausgangsmaterial an 1-wertigem Kupfer diente das Komplexsalz $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{ClO}_4^2$, als etwa 0,1-M Lösung in CH_3CN . Die übrigen Substanzen waren käufliche Präparate (Fluka, Merck). Die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten der N-Methylimidazol-Komplexe erfolgte nach schon beschriebenen Methoden³. Die Massenwirkungskonstanten der NH_3 - und Imidazolkomplexe sind der Literatur entnommen^{3,4}.



Der Reaktionsverlauf nach (1) oder (2) wurde durch Messen des O_2 -Verbrauchs mittels einer O_2 -spezifischen Elektrode⁵ oder mit Hilfe von Stopped-Flow-Spektrophotometrie verfolgt. Zwischen (1) und (2), d.h. der Bildung von H_2O_2 oder H_2O als Reduktionsprodukt des Sauerstoffs konnte aufgrund des molaren O_2 -Verbrauchs pro Kupfer unterschieden werden. Alle Reaktionen wurden bei 20° und einer Ionenstärke $I = 0,2$ durchgeführt.

N-Methylimidazol bildet mit Cu^{I} einen stabilen 1:2-Komplex: $p\beta_2 = 11,45$. Die Autoxidationsgeschwindigkeit ist proportional zu den Konzentrationen an O_2 und Metallion. Durch Zugabe verschiedener Mengen MeIm-hydrochlorid zu einer $6,4 \cdot 10^{-3}$ -M-Ligandlösung konnte das pH zwischen 6,4 und 8,25 variiert werden. Unter diesen Bedingungen konstanter Konzentration an deprotoniertem Liganden ist die Geschwindigkeit der Autoxidation pH-unabhängig.

Die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Konzentration an deprotoniertem überschüssigem Liganden ist in Abb. 1 dargestellt.

² P. HEMMERICH und C. SIGWART, *Experientia* 19 (1963) 488.

³ T. KADEN und A. ZUBERBÜHLER, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 2189.

⁴ J. BJERRUM, *Kgl. Danske Videnskab Selskab, Mat.-fys. Medd.* 12 (1934) Nr. 15.

⁵ L. C. CLARK, *Trans. Amer. Soc. Artific. Intern. Organs.* 2 (1956) 41.

* Vorgetragen an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 4. Oktober 1969 in St. Gallen.

¹ I: A. ZUBERBÜHLER, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 466.

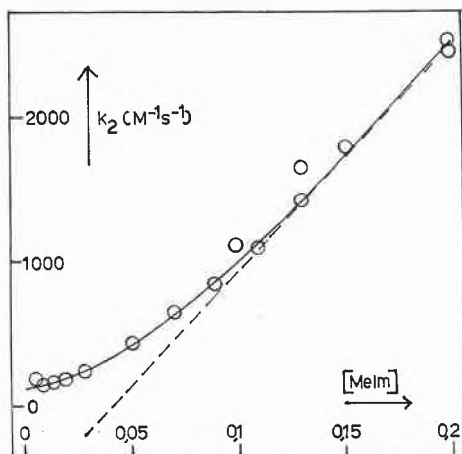


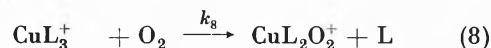
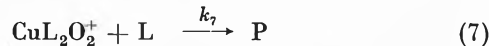
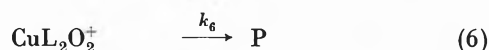
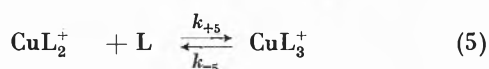
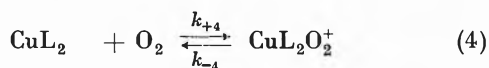
Abb. 1. Autoxidationsgeschwindigkeit von $\text{Cu}(\text{MeIm})_2^+$ als Funktion der Ligandkonzentration. — Theoretische Kurve nach (3), - - - - - «beste» Gerade bei hoher Ligandkonzentration

Wie schon bei NH_3 und Imidazol¹ festgestellt wurde, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Ligandkonzentration zu. Mit MeIm als Ligand zeigt die Kurve jedoch einen positiven y-Achsenabschnitt und ist anschließend deutlich gekrümmt. Zur Erklärung des experimentellen Befundes sind die Terme des Geschwindigkeitsgesetzes (3) notwendig. Übereinstimmung mit (3) erhält man durch Berücksichtigung der Einzelreaktionen (4) bis (8).

$$-d[\text{O}_2]/dt \text{ (M} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$$

$$= [\text{CuL}_2^+] \cdot [\text{O}_2] \cdot \frac{A + B \cdot [\text{L}] + C \cdot [\text{L}]^2}{D \cdot [\text{L}]} \quad (3)$$

Mit $A = 105 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$, $B = 1500 \text{ M}^{-2} \text{s}^{-1}$, $C = 165000 \text{ M}^{-3} \text{s}^{-1}$ und $D = 9,3 \text{ M}^{-1}$ kann das experimentelle Material am besten wiedergegeben werden.



In vorgelagerten Gleichgewichtsreaktionen (4), (5) werden die Partikeln CuL_2O_2^+ und CuL_3^+ gebildet, ohne daß diese in faßbaren Mengen auftreten. Durch Steady-State-Näherung dieser zwei Zwischenprodukte erhalten wir mit der Bedingung $k_{-5} \gg k_8 \cdot [\text{O}_2]$ das theoretische Geschwindigkeitsgesetz (9).

$$-d[\text{O}_2]/dt = \frac{\frac{k_{+4} \cdot k_6}{k_{-4} + k_6} + [\text{L}] \cdot \frac{k_{+4} \cdot k_7 + k_{+5} \cdot k_6 \cdot k_8 / k_6}{k_{-4} + k_6} + [\text{L}]^2 \cdot \frac{k_{+5} \cdot k_7 \cdot k_8}{k_{-5} \cdot (k_{-4} + k_6)}}{1 + [\text{L}] \cdot k_7 / (k_{-4} + k_6)} \cdot [\text{CuL}_2] \cdot [\text{O}_2] \quad (9)$$

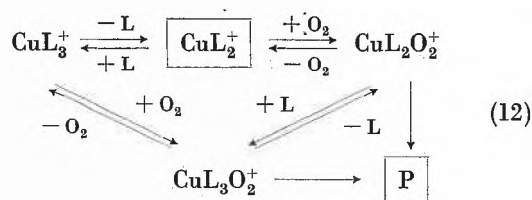


Man wäre vielleicht geneigt, (8) durch eine bimolekulare Redoxreaktion (10) zu ersetzen. Wie leicht abzuleiten ist, müßte jedoch in diesem Falle die Ungleichung (11) gelten, was mit den experimentellen Daten ($B = 1500 \text{ M}^{-2} \text{s}^{-1}$) in klarem Widerspruch steht.

$$C/D = 165000/9,3 = 18000 < B. \quad (11)$$

Natürlich lassen die Daten nicht ausschließen, daß (10) in beschränktem Maße auch zur Gesamtreaktion beiträgt.

Die Reaktionen (4) bis (8) sind das Minimum dessen, was zur Deutung der beobachteten Kinetik notwendig ist. Wir nehmen jedoch an, daß die zwei Reaktionen (7) und (8) über ein gemeinsames Zwischenprodukt der Zusammensetzung CuL_3O_2^+ verlaufen, wie dies im Reaktionsschema (12) dargestellt ist. Durch Steady-State-Näherung für die drei in (12) auftretenden Zwischenprodukte erhält man einen komplizierten Ausdruck, welcher aber durch geeignete Wahl der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten wiederum mit der experimentellen Beziehung (3) in Übereinstimmung gebracht werden kann.



Imidazol und NH_3 bilden mit Kupfer^I Komplexe gleicher Zusammensetzung und ähnlicher Stabilität wie N-Methylimidazol. Ferner verläuft die Autoxidation nach dem weitgehend gleichen Gesetz, nämlich je proportional zur Ligand-, Sauerstoff- und Metallkonzentration sowie unabhängig vom pH¹.

Es schien uns wichtig, festzustellen, ob auch der Gesamtmechanismus derselbe sei, insbesondere, ob auch die 1:2-Komplexe von NH_3 und Imidazol ohne überschüssigen Liganden langsam mit Sauerstoff reagieren.

In einem Ligand-Metall-Gemisch ändern die Konzentrationen an freiem Metallion und Liganden sowie der verschiedenen Komplexen mit dem pH, und ihr relativer Anteil kann anhand der Massenwirkungskonstanten errechnet werden. Da die Reaktion selbst pH-unabhängig ist, kann anhand einer pH-Abhängigkeit (s. Abb. 2) die Reaktivität der einzelnen Partikeln berechnet werden (13). Eine erste Kurve in Abb. 2 wurde nach A berechnet unter der Annahme, daß nur das unkomplexierte Kupfer sowie die bereits gefundenen vom 1:2-Komplex und von der freien Ligandkonzentration

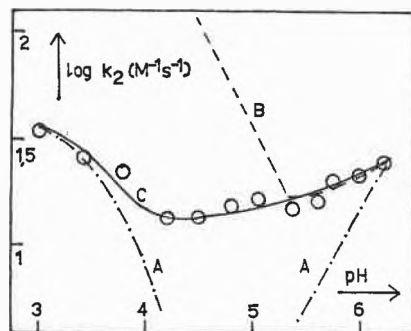


Abb. 2. pH-Abhängigkeit der Autoxidation im System CuI-Imidazol. Kurven A, B und C definiert nach (13). $[Im]_{tot} = 0,05\text{-M}$, $[CuI]_{tot} = 1,44 \cdot 10^{-4}\text{-M}$, $[CH_3CN] = 0,152\text{-M}$

abhängige Reaktion zum Sauerstoffverbrauch beitragen. Eine zweite Kurve erhält man nach B unter der Annahme einer Aktivität des 1:1-Komplexes. Die ausgezogene Kurve C schließlich entsteht unter der offenbar richtigen Voraussetzung, daß der 1:2-Komplex eine eigene Aktivität besitzt.

$$\begin{aligned} v_A &= [O_2] \cdot (k_1 \cdot [Cu^+] + k_2 \cdot [CuL_2^+] \cdot [L]) \\ v_B &= v_A + k_B \cdot [O_2] \cdot [CuL^+] \\ v_C &= v_A + k_C \cdot [O_2] \cdot [CuL_2^+] \end{aligned} \quad (13)$$

Die CuI-Komplexe der drei Monoamine autoxidieren also nach weitgehend demselben Mechanismus. Zumindest existiert in allen drei Fällen dasselbe Sauerstoffaddukt der Zusammensetzung $CuL_2O_2^+$, welches auf zwei verschiedenen Wegen nach (6) und (7) unter Elektronenabtausch zu reagieren vermag. Die Geschwindigkeitskonstanten 2. und 3. Ordnung sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt und zeigen eine auch quantitativ weitgehende Ähnlichkeit zwischen den drei Systemen.

Aus den Versuchsergebnissen geht eindeutig hervor, daß bei der Autoxidation von CuI-Komplexen mit Monoaminen der Elektronentransfer vorzugsweise innerhalb einer vierfach koordinierten Partikel der Zusammensetzung $CuL_3O_2^+$ stattfindet. $CuL_3O_2^+$ kann eine meßbare

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten 2. und 3. Ordnung der Autoxidation von CuI-Komplexen mit Monoaminen

Ligand	NH ₃	Imidazol	MeIm
$k_2 (M^{-1}s^{-1})$	18 ± 2	$14 \pm 1,5$	105 ± 10
$k_3 (M^{-2}s^{-1})$	$1,6 \cdot 10^4$ ^a	$5,5 \cdot 10^3$ ^a	$1,8 \cdot 10^4$

^a s.¹.

Lebensdauer haben oder einen bloßen Übergangszustand darstellen, wobei die erste Annahme aufgrund der Resultate mit MeIm vorzuziehen ist.

Das Sauerstoffaddukt $CuL_2O_2^+$ kann auch ohne überschüssigen Liganden unter Elektronenabtausch zerfallen, die entsprechende Reaktion ist aber um Größenordnungen langsamer als diejenige, welche in Lösungen mit hoher Ligandkonzentration beobachtet wird. Eine Koordinationszahl 2 mit linearer Ligandanordnung, wie sie für die Komplexe CuL_2^+ anzunehmen ist, vermag also die Autoxidation wirksam zu unterdrücken, während CuL_3^+ sehr rasch mit O_2 zu reagieren vermag. Dies steht im Einklang mit der theoretisch begründeten Forderung (s. z. B.⁶), wonach der Übergangszustand der Elektronentransferreaktion eine Cu^{II}-ähnliche Struktur besitzen sollte. Die Koordinationszahl 3 des O_2 -Adduktes $CuL_2O_2^+$ ist immer noch typisch für CuI-Komplexe, $CuL_3O_2^+$ dagegen kann leicht durch Molekülschwingungen eine quasiplanare, für Cu^{II} spezifische Symmetrie erreichen.

Ob der Geschwindigkeitskonstanten k_2 tatsächlich eine Redoxreaktion innerhalb einer Partikel $CuL_2O_2^+$ zuzuordnen ist oder ob vielmehr der Übergangszustand in diesem Falle als $CuL_2O_2 \cdot H_2O^+$ zu formulieren wäre und das mit konstanter Konzentration vorhandene Wasser die Rolle des vierten Liganden übernimmt, kann aufgrund der vorliegenden Ergebnisse natürlich nicht entschieden werden.

A. ZUBERBÜHLER

Institut für anorganische Chemie der Universität Basel

⁶ S. GLADSTONE, K. S. LAIDLER und H. EYRING, *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill, New York 1941.

Kupferkomplexe von Bisamiden, V¹: Anlagerung einzähniger Liganden an binukleare Koordinationsverbindungen*

Summary

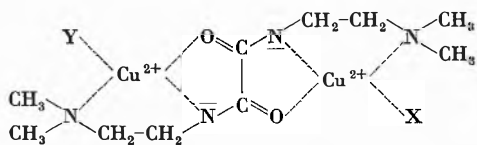
N,N'-Bis-(dimethylaminoethyl)-oxamide forms binuclear copper (II) complexes, which can bind one or two monodentate ligands such as imidazole, pyridine, SCN^- , CN^- and SO_3^{2-} . The stability constants of the mixed complexes with imidazole were determined by displacement reactions and calculated with a digital computer. All binuclear compounds show a typical UV-absorption band, which probably arises from the transition of an electron from one copper to the other through a π -electron bridge.

Vor einiger Zeit berichteten wir über die Gleichgewichtsuntersuchungen am System Cu^{2+} -N,N'-Bis-(dimethylaminoäthyl)-oxamid (DEOX)¹. Dabei konnten wir beobachten, daß binukleare Komplexe mit den

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 4. Oktober 1969 in St. Gallen.

¹ A. ZUBERBÜHLER und Th. KADEN, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 1805.

Strukturen I a-c gebildet werden, wenn man zwei Mol Cu^{2+} pro Mol Ligand mischt und mit NaOH titriert.



I, a: X, Y = H_2O ; b: X = H_2O , Y = OH^- ; c: X, Y = OH^-

Die Komplexe I a-c weisen im UV-Bereich eine für das Cu^{2+} relativ seltene Absorptionsbande auf, die bis jetzt nur beim dimeren $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$, bei einem Cu^{2+} -Polyhistidin-Komplex³ und bei einigen Cu-Enzymen⁴ beobachtet wurde. Da man sich über die Natur dieser Absorptionsbande noch keineswegs einig ist, haben wir versucht, weitere binukleare Cu-Komplexe durch Koordination von einzähnigen Liganden an den Stellen X und Y in I zu bilden.

Reagenzien: N,N'-Bis-(dimethylaminoethyl)-oxamid wurde nach PHILLIPS⁵ hergestellt. Schmp. 123–123,5°. Alle anderen Reagenzien sind p. a. Produkte der Firma Merck.

N,N'-Bis-(dimethylaminoethyl)-oxamid-dithiocyanato-dikupfer(II)-dihydrat: Beim Mischen einer Lösung von 19 mmol CuSO_4 und 10 mmol DEOX bei pH = 7 mit einer Lösung von 40 mmol KSCN in je 10 ml Wasser, fällt ein grünes Pulver mit der Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_6\text{S}_2\text{Cu}_2$ aus. Schmp. 195–196°. Analyse: berechnet C 28,40%, H 4,77%, N 16,56%, S 12,63%; gefunden C 28,34%, H 4,86%, N 16,34%, S 12,67%. Das IR-Spektrum zeigt neben der Amidbande bei 6,03 μ eine SCN^- -Bande bei 4,76 μ .

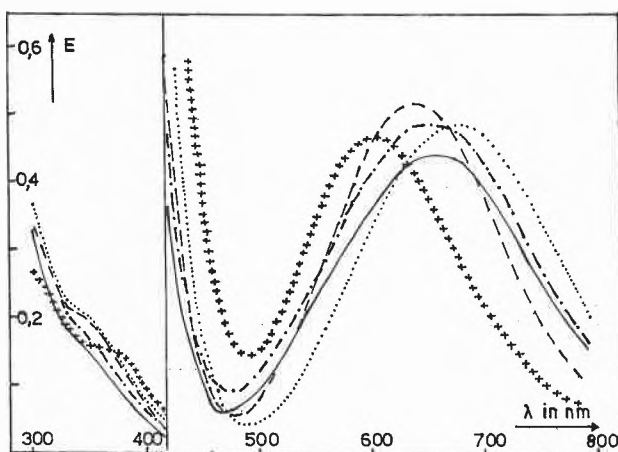
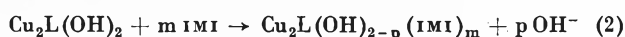


Abb. 1. Spektren verschiedener binuklearer Cu-N,N'-Bis-(dimethylaminoethyl)-oxamid-Komplexe. $[\text{Cu}^{2+}] = 1,5 \cdot 10^{-3}$ -M, $[\text{LH}_2] = 8 \cdot 10^{-4}$ -M, pH = 7,5 — (Cu₂L), pH = 9 und [Imidazol] = 10^{-3} -M --- (Cu₂L(ImI)₂), pH = 11 und [Imidazol] = $5 \cdot 10^{-2}$ -M - - - (Cu₂L(OH)(ImI), pH = 7,5 und $[\text{CN}^-] = 3 \cdot 10^{-3}$ -M + + +, pH = 7,5 und $[\text{SO}_3^-] = 1,5 \cdot 10^{-2}$ Die Spektren im sichtbaren Bereich wurden in 2-cm-Kuvetten, diejenigen im UV-Bereich in 1-mm-Kuvetten aufgenommen

ESR-Messungen: Zu einer $5 \cdot 10^{-3}$ -M DEOX Lösung von pH = 9,5 gaben wir steigende Mengen an Cu^{2+} hinzu, so daß die Konzentration des Cu^{2+} von 0- bis 10^{-2} -M variiert wurde. Die Gemische wurden bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs eingefroren und an einem Varian-Spektrometer V-4502 aufgenommen⁶.

Spektrophotometrische Messungen: Gemische, die $1,5 \cdot 10^{-3}$ -M an Cu^{2+} und $8 \cdot 10^{-4}$ -M an DEOX waren, wurden bei pH-Werten zwischen 7,5 und 11 mit verschiedenen Mengen an Imidazol (ImI), Pyridin, SCN^- , CN^- und SO_3^- versetzt und an einem Cary-14-Spektrophotometer gemessen. Die Temperatur wurde auf 25° und die Ionenstärke auf $I = 0,5$ (KNO_3) konstant gehalten. Einige Spektren sind in Abb. 1 dargestellt.

Gleichgewichtsmessungen: Gemische von $8 \cdot 10^{-4}$ -M DEOX (LH_2) und $8 \cdot 10^{-4}$ -M bzw. $1,5 \cdot 10^{-3}$ -M CuSO_4 wurden bei konstantem pH, 25° und $I = 0,5$ (KNO_3) mit steigenden Mengen an 1-M Imidazol (ImI) versetzt. Die durch die Reaktionen (1)



und (2) frei gewordenen OH^- -Ionen wurden durch einen pH-Stat (Combitrator 3D, Metrohm AG) mit 0,1-M HNO_3 so kompensiert, daß das zu Beginn der Reaktion eingestellte pH wieder erreicht wurde. Einige Beispiele für solche Verdrängungskurven sind in Abb. 2 dargestellt.

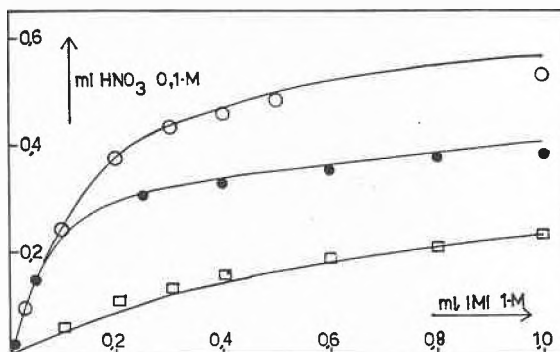


Abb. 2. Verdrängungskurven mit Imidazol. $[\text{DEOX}] = 8 \cdot 10^{-4}$ -M, $[\text{Cu}^{2+}] = 1,5 \cdot 10^{-3}$ bei pH = 8,96 (●) bzw. pH = 9,96 (○) und $[\text{Cu}^{2+}] = 8 \cdot 10^{-4}$ -M bei pH = 9,98 (□). Die ausgezogenen Kurven wurden mit den in der Tabelle angegebenen Konstanten berechnet

Die ESR-Messungen an Gemischen von DEOX mit verschiedenen Anteilen an Cu^{2+} zeigen, daß die Intensität des Cu^{2+} -Signals zunächst zunimmt, um ein Maximum bei etwa 1 Äquivalent Cu^{2+} pro Ligand zu erreichen. Nach der Zugabe des zweiten Äquivalentes ist das Signal vollständig verschwunden. Das Fehlen eines ESR-Signals kann im Moment sowohl durch Spinpaarung zu einem Singlettzustand als auch durch Verbreiterung der Linien in einem Triplett gedeutet werden. Daß zwischen den beiden Cu-Atomen eine starke Spin-Spin-Wechselwirkung vorliegen muß, ist aufgrund der vorgeschlagenen Struktur I, in der die Cu-Atome etwa 6 Å voneinander entfernt sind, verständlich.

Stimmt weiterhin Struktur I, dann darf man erwarten, daß einzähnige Liganden die Koordinationsstellen

⁶ Wir danken Herrn Professor F. GERSON für das uns zur Verfügung gestellte ESR-Spektrometer.

² M. KATO, H. JONASSEN und J. FANNING, *Chem. Rev.* 64 (1964) 99.

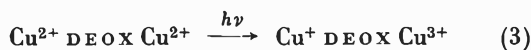
³ A. LEVITZKI, I. PECHT und A. BERGER, *Progress in Coordination Chemistry*, Elsevier Publishing Company, New York 1968, S. 480.

⁴ s. z. B. W. LEVINE in *The Biochemistry of Copper*, Academic Press, New York 1966, S. 371.

⁵ A. PHILLIPS, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 5822.

X und Y in I besetzen können. Dies wird durch das IR-Spektrum von $\text{Cu}_2\text{DEOX}(\text{SCN})_2$ mit einer der koordinierten SCN-Gruppe entsprechenden Absorptionsbande bei $4,76\ \mu$ wahrscheinlich gemacht⁷.

Für eine Anlagerung der Liganden CN^- , SO_3^{2-} und Imidazol (IMI) sprechen die spektralen Änderungen (s. Abb. 1). Daß dabei die binukleare Struktur nicht zerstört wird, läßt sich daran feststellen, daß die für die Struktur I typische UV-Absorption nicht verschwindet. Wir haben schon darauf hingewiesen¹, daß bei allen bis jetzt bekannten binuklearen Cu-Komplexen das Auftreten einer UV-Bande mit der Existenz einer π -Elektronenbrücke zwischen beiden Cu-Atomen verbunden ist. In unserem Fall ist das π -Elektronensystem aus den d_{xz} -, d_{yz} -Orbitalen der Cu^{2+} und aus dem bindenden π -Molekülorbital der Carbonamidgruppe aufgebaut. Wir stellten die Hypothese auf, daß die UV-Bande eine Charge-Transfer-Bande vom Typus (3) sein könnte, bei der ein Elektron von einem Cu-Atom zum anderen durch die π -Elektronenbrücke verschoben wird. Die vorliegenden Ergebnisse scheinen diese Vorstellung zu unterstützen. Das Redoxpotential und somit auch die Energie der Charge-Transfer-Bande lassen sich durch Variation



der Liganden an den Stellen X und Y von I verändern. Es ist auffallend, daß gerade diejenigen Komplexe, die weiche, das Cu(I) stabilisierende Liganden, wie CN^- und SO_3^{2-} , enthalten, eine langwelligere Absorption aufweisen.

Erste quantitative Resultate über die Stabilität von gemischten Komplexen im System Cu-DEOX liegen für den Zusatzliganden IMI vor. Die Auswertung der Verdrängungskurven (Abb. 2) erfolgte mit einem von uns

entwickelten Computerprogramm⁸, welches die zu bestimmenden Gleichgewichtskonstanten systematisch variiert, bis die aufgrund des in die Rechnung gesteckten Modells erhaltene Kurve mit der experimentellen möglichst gut übereinstimmt. Die in Abb. 2 dargestellten Kurven können nur erklärt werden, wenn man annimmt, daß sowohl die mononuklearen wie die binuklearen Komplexe in der Lage sind, IMI zu koordinieren [(2) und (3)]. Bezeichnet man DEOX als LH_2 , so findet man bei der Kurvenanalyse, daß die gemischten Komplexe mit der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{CuLH}_2(\text{IMI})$, $\text{CuLH}(\text{IMI})$, $\text{Cu}_2\text{L}(\text{IMI})$, $\text{Cu}_2\text{L}(\text{IMI})_2$ und $\text{Cu}_2\text{L}(\text{OH})(\text{IMI})$ (sowie eventuell $\text{CuLH}_2(\text{IMI})_2$) vorkommen. Die Auswertung dieses komplizierten Systems, in welchem neben 16 bekannten Partikeln noch 5 unbekannte Komplexe zu berücksichtigen sind, ist noch nicht völlig abgeschlossen. Die bis jetzt besten Konstanten, mit denen die in Abb. 2 dargestellten Kurven nachgezeichnet wurden, sind in der Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 1. Gleichgewichtskonstanten des Systems Cu^{2+} , N,N'-Bis-(dimethylaminoäthyl)-oxamid und Imidazol (IMI)

Partikel	Gleichgewichtskonstanten	
$\text{CuLH}_2(\text{IMI})$	$\log K_{\text{CuLH}_2}^{\text{IMI}}(\text{IMI})$	= 4,6
$\text{CuLH}(\text{IMI})$	$\log K_{\text{CuLH}}^{\text{IMI}}(\text{IMI})$	= 3,5
$\text{Cu}_2\text{L}(\text{IMI})$	$\log K_{\text{Cu}_2\text{L}}^{\text{IMI}}(\text{IMI})$	= 4,1
$\text{Cu}_2\text{L}(\text{IMI})_2$	$\log K_{\text{Cu}_2\text{L}}^{\text{IMI}}(\text{IMI})_2$	= 3,3
$\text{Cu}_2\text{L}(\text{OH})(\text{IMI})$	$\log K_{\text{Cu}_2\text{L}}^{\text{IMI}}(\text{OH})(\text{IMI})$	= 3,6

A. ZUBERBÜHLER und TH. KADEN

Institut für anorganische Chemie der Universität Basel

⁷ K. NAKAMOTO, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York 1963.

⁸ A. ZUBERBÜHLER und TH. KADEN, unveröffentlicht.

Trennung permanenter Gase durch Tieftemperaturadsorption und deren Anwendung zur Reinigung und Aufbewahrung von Tritiumgas*

Summary

A simple one step procedure is described for the separation of hydrogen from its mixtures with air, methane and helium by low temperature adsorption on molecular sieves. Enrichment factors of 4 to 6 for tritium at tracer concentrations in hydrogen have been obtained.

Für die Speicherung des Tritiumgases bei der Anwendung der Tritierungsmethode nach WILZBACH wird bekanntlich¹ das Tritium entweder als Uranhydrid (Urantritid) gebunden oder mit einer Töplerpumpe in

ein Aufbewahrungsgefäß befördert und eingeschlossen. Das erstere Verfahren ist mit der Pyrophorizität des fein verteilten Uranes und das letztere mit der Anwesenheit eines gefetteten Hahnes, der in dauerndem Kontakt mit dem Tritium steht, belastet. Es wird im folgenden eine Technik vorgeschlagen, die auf dem Adsorptionsvermögen der Molekularsieve für permanente Gase bei tiefer Temperatur beruht und beide obgenannten Nachteile vermeidet.

Das Prinzip der betreffenden Technik besteht in der Entwicklung einer Kühlvorrichtung, die es erlaubt, durch Verminderung des Druckes über siedendem Sauerstoff

* Eingegangen am 9. Oktober 1969.

¹ M. WENZEL und P. E. SCHULZE, *Tritium-Markierung*, 1962.

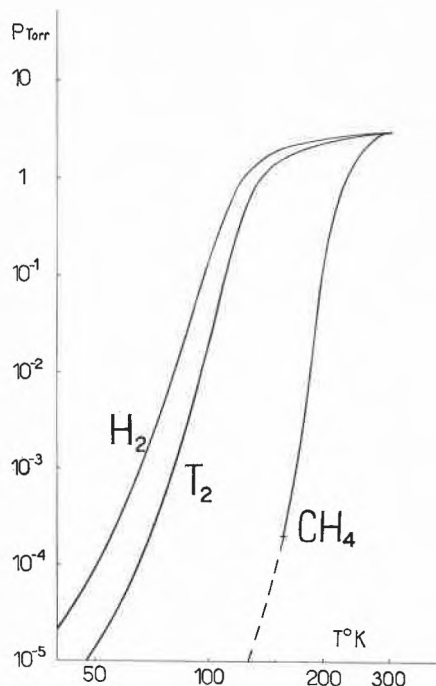


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit des Gasdruckes oberhalb der Molekularsiebe für Wasserstoff, Tritium und Methan

auf 0,4 bis 0,6 Torr, einen Temperaturbereich zwischen 45°K und 54°K zu erreichen, bei welchem alle permanenten Gase außer Helium praktisch quantitativ an Molekularsieben adsorbiert werden**.

In Abb. 1 sind typische Fälle der Temperaturabhängigkeit des Druckes für Wasserstoff, Tritium und Methan dargestellt. Es gelang uns mittels fraktionierter Adsorption Trennungen von Wasserstoff-Helium-Gemischen, Wasserstoff-Methan-Gemischen und Wasserstoff-Methan-Luft-Gemischen zu erreichen, die die Möglichkeit einer durchaus befriedigenden Reinigung des Tritiumgases von Begleitsubstanzen beweisen.

Darüber hinaus wurde festgestellt, daß unter Anwendung einfacher Mittel (zwei mit Molekularsieben gefüllte Behälter, die bei verschiedenen Temperaturen gehalten werden) eine Isotopentrennung der Wasserstoffisotopen ebenfalls möglich ist. Bei Tracer-Experimenten konnte eine Anreicherung von Tritium in einem Schritt um den Faktor 4 bis 6 erzielt werden. Dieser Anreicherungsgrad ist mit der in Abb. 1 dargestellten Temperaturabhängigkeit der Adsorption in guter Übereinstimmung.

In Abb. 2 ist ein schematischer axialer Schnitt durch die spezielle Kühlfalle dargestellt, mittels welcher es möglich ist, die Molekularsiebe auf Temperaturen von 45°K bis 54°K zu kühlen. Zur Erniedrigung des Druckes

über dem siedenden Kühlmittel wurde eine zweistufige Kapselpumpe mit einer Saugleistung von 48 Liter/min verwendet. Zur Absperrung des Tritiums nach beendeter Adsorption vom übrigen Teil der Tritierungsanlage wurde ein Ultrahochvakuumventil verwendet, das ganz aus Metall besteht, keine tritierbaren Materialien enthält und hohen Dichtigkeitsansprüchen gehorcht.

In der Praxis hat es sich herausgestellt, daß ein völliges Durchfrieren des Kühlmittels wegen der schlechteren Wärmeabfuhr nachteilig ist, weshalb der Stickstoff, der tiefere Temperaturen zu erreichen erlaubt, durch den tiefer schmelzenden Sauerstoff ersetzt wurde.

Bei der Trennung von Helium-Wasserstoff-Gemischen im Verhältnis von etwa 1 : 1 wurde nach einmaliger Adsorption des Wasserstoffes und folgendem Abpumpen des nichtadsorbierten Heliums Wasserstoff einer Reinheit von etwa 99% erhalten.

Die Trennung der Wasserstoff-Methan-Gemische wurde mittels einstufiger fraktionierter Adsorption erreicht. Zu diesem Zweck wurde zuerst das Methan aus dem Gasgemisch ($H_2 : CH_4 \approx 1 : 1$) bei einer Temperatur von 123°K an ein Molekularsieb Linde 5 A adsorbiert und sodann der Wasserstoff bei einer Temperatur von 53°K an eine zweite Menge Molekularsieb Linde 5 A adsorbiert. In der zurückgewonnenen Methanfraktion war nur 1% Wasserstoff (etwa 0,5% des gesamten eingesetzten Wasserstoffes) enthalten, während die Wasserstofffraktion eine Reinheit von 96% aufwies. Durch eine etwas tiefere Temperatur der Erstadsorption von Methan läßt sich diese Trennung noch verbessern.

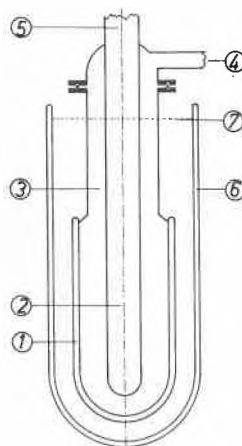


Abb. 2. Spezielle Kühlfalle. (1) Adiabatische Wand. (2) Molekularsiebbehälter. (3) Abnehmbarer Teil der Kühlfalle. (4) Verbindung zur Kapselpumpe. (5) Verbindung zum Ultrahochvakuumventil. (6) Äußeres Dewar-Gefäß. (7) Niveau des Stickstoffs im äußeren Dewar

** WENZEL (*loc. cit.*¹, S. 18) erwähnt die Verwendung des Verfahrens durch SIMON und EBERT. Anlässlich einer Unterredung des erst-erwähnten Autors mit dem ersten Autor der vorliegenden Mitteilung stellte sich indessen heraus, daß das in Frage stehende Verfahren in der Tat nicht befriedigend funktioniert hatte.

Die Reinigung von Wasserstoff, der mit Methan und Luft vermischt war, erfolgte in der gleichen Art und Weise, wobei auch die Temperaturen für die einzelnen

	H ₂	CH ₄	N ₂	O ₂	H ₂ O
1. Versuch:					
Vor der Trennung:	54,6%	24,2%	15,5%	3,8%	1,9%
Nach der Trennung:	96,2%	1,2%	0,5%	0,8%	1,4%
Wasserstoff in der beseitigten Fraktion: 2,0% der eingesetzten Menge					
2. Versuch:					
Vor der Trennung:	68,9%	20,1%	8,1%	1,9%	1,0%
Nach der Trennung:	99,3%	0,1%	0,4%	0,1%	0,1%
Wasserstoff in der beseitigten Fraktion: 2,2% der eingesetzten Menge					

Adsorptionsschritte die gleichen waren, und es wurden bei zwei typischen Versuchen folgende, massenspektrometrisch ermittelten Resultate erhalten.

Diese Arbeit wurde mit finanzieller Unterstützung des Nationalfonds ausgeführt.

P. JORDAN und K. MAY

Laboratorium für Organische Chemie
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Chronik



Dr. Ernst Stirnemann zum 70. Geburtstag

Ihre Laufbahn und Ihr Wirken wurden in *Chimia* 13 (1959) 413 anlässlich Ihres sechzigsten Geburtstages, als Sie noch Leiter der Forschung der Lonza AG waren, eingehend gewürdigt. Heute entbieten Ihnen Freunde, ehemalige Kollegen und Mitarbeiter zum siebzigsten Geburtstag die herzlichsten Wünsche. Alle erinnern sich dankbar Ihrer selbstlosen Tätigkeit, Ihrer menschlichen Aufgeschlossenheit und Hilfsbereitschaft und wünschen Ihnen noch viele Jahre heiterer Weltbetrachtung.

Ehrungen

Nobelpreis für Chemie. Die schwedische Akademie der Wissenschaften hat den diesjährigen Nobelpreis für Chemie dem Engländer DEREK H. BARTON und dem Norweger ODD HASSEL verliehen für ihren «Einsatz bei der Entwicklung des Konformationsbegriffs und seiner Anwendung in der Chemie». Die sogenannte Konformationsanalyse spielt heute eine große Rolle in der chemischen Forschung. Der 72jährige ODD HASSEL war von 1934 bis 1963 Professor für physikalische Chemie und Elektrochemie an der Universität Oslo. Der 51 Jahre alte Professor BARTON lehrt seit 1957 organische Chemie am Imperial College in London. Die beiden Forscher teilen die Preissumme von rund 300 000 Franken.

Nobelpreis für Physik. Der Nobelpreis für Physik ist dem amerikanischen Physiker MURRAY GELL-MANN zuerkannt worden für seine Entdeckungen zur Klassifizierung der Elementar-

partikel. GELL-MANN hatte damit begonnen, die Elementarteilchen der Atome in Klassen einzuordnen. Die einfachste Gruppe, die aus drei Teilen besteht, ist die Gruppe der «Quarks», ein Phantasienamen, der dem Roman *Finnigan's Wake* von JAMES JOYCE entnommen ist. Aus diesen Teilchen, so behaupten einige theoretische Physiker, sollen alle Teile der Materie bestehen. Ähnlich wie im periodischen System der Elemente ordnete GELL-MANN die Elementarteilchen nach ihren physikalischen Eigenschaften in acht Gruppen. GELL-MANN wirkt als Professor für theoretische Physik am California Institute of Technology in Pasadena.

Nobelpreis für Medizin. Die drei amerikanischen Professoren MAX DELBRUECK, Professor für Biologie am Institute of Technology der Universität Pasadena (Kalifornien), ALFRED D. HERSHEY, Direktor der Genetik-Forschungsabteilung am Carnegie-Institut in Washington, und SALVADOR E. LURIA, Professor für Mikrobiologie am Massachusetts Institute of Technology in Cambridge (Massachusetts), wurden für ihre Forschungen über den Vermehrungsmechanismus und die Erbstruktur der Viren mit dem diesjährigen Nobelpreis für Medizin ausgezeichnet.

Geigy-Rheumapreis. Anlässlich des Internationalen Rheumakongresses 1969, der vom 6. bis 11. Oktober in Prag stattgefunden hat, wurde erstmals der von der Firma Geigy in Basel gestiftete Internationale Rheumapreis Geigy vergeben. Der erste Preis ging an W. N. KELLEY (USA) und seine Mitarbeiter. Der zweite Preis ist S. HUETTL (CSSR) und der dritte T. E. W. FELTKAMP (Niederlande) zugesprochen worden. Der mit 50 000 Franken dotierte Preis kommt alle vier Jahre zur Verteilung. Mit ihm soll die klinische, therapeutische und experimentelle Forschungsarbeit im Bereich der Rheumatologie und der Rheumabekämpfung gefördert werden.

Stouffer-Preis. Der Schweizer Wissenschaftler Professor FRANZ GROSS, seit anderhalb Jahren Direktor des Pharmakologischen Instituts der Universität Heidelberg und vorher in leitender Stellung in der Pharma-Abteilung der Firma Ciba AG, Basel, tätig, ist einer der vier Forscher, die in Cleveland (Ohio) durch die Verleihung des Stouffer-Preises 1969 geehrt wurden. Der Stouffer-Preis wird seit 1969 alljährlich für hervorragende Arbeiten auf dem Gebiet des Bluthochdruckes und der Arteriosklerose verliehen.

Henry-E.-Sigrist-Preis. Anlässlich der Jahrestagung der Schweizerischen Gesellschaft für Geschichte der Medizin und Naturwissenschaften wurde der Glarner Arzt Dr. P. SCHÖNWETTER für seine Dissertation *Zur Vorgeschichte der Endokrinologie* mit dem Henry-E.-Sigrist-Preis ausgezeichnet.

Anlässlich des 8. Internationalen Ernährungskongresses in Prag hat die tschechoslowakische Akademie der Agrarwissenschaften Prof. Dr. O. HÖGL, Bern, langjähriger Chef der Lebensmittelkontrolle des Eidgenössischen Gesundheitsamtes, und Prof. Dr. J. C. SOMOGYI, Rüschlikon-Zürich, Direktor des Instituts für Ernährungsforschung, eine Ehrenmedaille als Anerkennung für ihre Arbeit auf dem Gebiet der Ernährungswissenschaft überreicht.

Der Verein Deutscher Ingenieure hat dipl. Ing. H. C. EGLOFF, Winterthur, die goldene Ehrenmünze des Vereins verliehen. H. C. EGLOFF ist Präsident der Stiftung des Schweizerischen Registers der Ingenieure und Architekten; er war Präsident des Vereins Technorama der Schweiz und viele Jahre auch Präsident des Technischen Vereins Winterthur.

† J. C. Weilenmann. In Schaffhausen starb in seinem 74. Lebensjahr J. C. WEILENMANN, früherer Direktor und Ehrenmitglied des Verwaltungsrates der Knorr-Nährmittel AG, Thayngen, Verwaltungsrat der Firmen Lindt & Sprüngli AG, Kilchberg, und Disch AG, Othmarsingen, sowie Präsident der Gesellschaft für Sozialforschung.

† Dr. Georg Wander. In Bern ist Dr. GEORG WANDER, Ehrenpräsident der Dr. A. Wander AG, in seinem 72. Lebensjahr gestorben. Während mehr als vierzig Jahren stand der Verstorbene an der Spitze des Wander-Konzerns: 1927 trat er in die Geschäftsleitung ein, von 1928 bis 1966 gehörte er dem Verwaltungsrat an, 1937 bis 1958 amtierte er als dessen Delegierter und

seit 1946 als Präsident. Sowohl die Naturwissenschaftliche wie auch die Medizinische Fakultät der Universität Bern verliehen ihm für seine Verdienste um die Förderung von Wissenschaft und Forschung die Würde eines Ehrendoktors.

ETH Lausanne. Der Bundesrat wählte Dr. RENZO CAIROLI als ordentlichen Professor für Mathematik. Zum außerordentlichen Professor für Mathematik ist Dr. BRUNO ZWAHLIN, dipl. Physiker, gewählt worden. – Dr. CHRISTOF E. BURCKHARDT, dipl. Ingenieur-Physiker, derzeit Leiter eines technisch-wissenschaftlichen Unternehmens in Genf, wurde zum außerordentlichen Professor für Mikrotechnik gewählt.

Universität Zürich. Auf Beginn des Wintersemesters 1969/70 hat sich Dr. HANS JARCHOW für das Gebiet der Mathematik habilitiert.

Universität Freiburg. Nach über 40jähriger Tätigkeit als Chemieprofessor ist Prof. Dr. L. CHARDONNENS in den Ruhestand getreten. An seine Stelle wurden zwei neue Professoren gewählt: Professor ALEXANDER VON ZELEWSKY (*Chimia* 23 [1969] 306) für allgemeine anorganische Chemie, und Professor FRANZ-PETER EMMENEGGER für analytische Chemie.

Informationen

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 20. November: Prof. Dr. E. ZIEGLER (Institut für Organische Chemie der Karl-Franzen-Universität, Graz), Zur Chemie der Ketene. – 4. Dezember: Prof. Dr. HANS SACHSSE (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Mainz), Molekularbiologie und Evolution. – 18. Dezember: Dr. D. STAUFFACHER (Sandoz AG, Basel), Synthesen auf dem Gebiet des herzaktiven Alkaloids Cassain (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie der Universität Basel).

Berner Chemische Gesellschaft. 28. November: Doz. Dr. H. BÜRGER (Braunschweig), Untersuchungen an Titandialkyl-Amiden. – 12. Dezember: Festsitzung zu Ehren des 70. Geburtstages von Prof. Dr. W. FEITKNECHT. Referent: Prof. Dr. G. SCHWARZENBACH (Zürich) (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Bern).

Chemische Gesellschaft Freiburg. 18. November: Prof. Dr. S. HÜNIG (Institut für organische Chemie der Universität Würzburg), Reversible Redoxsysteme mit stabilem Radikalion. – 3. Dezember: Prof. Dr. C. A. GROB (Institut für Organische Chemie der Universität Basel), Thema noch offen. – 16. Dezember: Dr. CH. CHYLEWSKI (Ciba Photochemie AG, Freiburg), Chemie des Silberfarbbleich-Prozesses (17.15 Uhr im großen Hörsaal des Chemischen Instituts der Universität Freiburg).

Chemische Gesellschaft Zürich. 26. November: Professor A. KLEINSCHMIDT (NYU Medical Center, Department of Biochemistry, USA), Untersuchungen von Makromolekülen im Elektronenmikroskop. – 17. Dezember: Professor F. SANGER (MRC, Laboratory of Molecular Biology, Cambridge, England), Nucleotide Sequences in RNA (jeweils 18.15 Uhr im Hörsaal D2 des Chemiegebäudes der ETH, Universitätsstrasse 6).

Société chimique de Genève. 21 novembre: Prof. Dr. A. JACOT-GUILLARMOUD (Université de Neuchâtel), Récents progrès dans la chimie du titane IV (17.30 h, petit amphithéâtre de l'Ecole de Chimie).

Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Section de Chimie. 19 novembre: Prof. Dr. H. SCHMID (Institut de chimie organique de l'Université de Zurich), Aromatic sigmatropic rearrangements – 3 décembre: Dr. J. TROE (Institut de Chimie-Physique de l'Université de Göttingen), Neuere Aspekte photochemischer Gasreaktionen (17.30 h, Ecole de Chimie, Lausanne, Auditoire XII).

Photographisches Kolloquium der ETH, Zürich. 20. November: Prof. Dr. G.-M. SCHWAB (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München), Neue Mischkatalysatoren und Verwandtes. – 4. Dezember: Dr. H. TIZIANI (Institut für Technische Physik der ETH Zürich), Optische Methoden zur Formerkennung (mit spezifischen Anwendungen auf photographische Körner). – 18. Dezember: Dr. H. J. METZ (Agfa-Gevaert AG, Leverkusen), Berechnung der Streulichtverteilung in photographischen Schichten (jeweils (17.15 Uhr im Hörsaal 22f, Clausiusstrasse 25)).

Technisch-Chemisches Kolloquium der ETH Zürich. 18. November: Dr. J. W. STAFFORD (wissenschaftlicher Mitarbeiter am Technisch-Chemischen Laboratorium der ETH Zürich), The γ -Radiation Induced Changes in Aqueous Polyethylene Oxide Solutions (16.30 Uhr im Hörsaal D28, Chemiegebäude der ETH Zürich).

Le choix des métaux ist das Thema einer Tagung, die die Société Suisse pour l'Etude des Traitements Thermiques (SSETT) und die Association Suisse pour l'Essai des Matériaux (ASEM) am 21. November 1969 gemeinsam in Lausanne durchführen. Als Referenten wirken mit Dr. E. A. BLOCH (Aluisse, Neuhausen), M. MALATESTA (Usines Métallurgiques de Vallorbe), P. A. BONNELANCE (Tarex S.A., Genève) und G. RICHARDET (professeur à l'ETS, Genève). Die Vorträge beginnen um 10.00 Uhr im großen Auditorium des Instituts für Elektrotechnik der ETH, Lausanne, chemin de Bellerive 16.

Kolloquium für Materialwissenschaften. An der ETH in Zürich wird während des Wintersemesters 1969/70 von den Dozenten des auf den 1.1.1970 beschlossenen Instituts für Materialwissenschaften der ETH, Prof. Dr. E. AMSTUTZ, Prof. Dr. A. BUKOWIECKI, Prof. Dr. W. EPPRECHT, Prof. Dr. B. MARINEK, sowie PD Dr. W. SIEGFRIED vom Batelle-Institut in Genf, in Verbindung mit dem Schweizerischen Verband für die Materialprüfungen der Technik (SVMT) ein Kolloquium für Materialwissenschaften durchgeführt. Die Veranstaltungen finden jeweils am Mittwochnachmittag mit Beginn um 15.15 Uhr oder 16.15 Uhr im Maschinenlaboratorium der ETH, Hörsaal VI, Sonneggstrasse 3, Zürich 6, statt. Der Eintritt ist frei. Das Programm sieht noch die folgenden Vorträge vor: 19.11.69: Dr. FORCH (Rheinstahl-Hüttenwerk), Gefüge und Magnetismus. Dr. ZIMMERMANN (Rheinstahl-Hüttenwerk), Große Schmiedestücke und Materialeigenschaften derselben. – 26.11.69: Dr. G. REINACHER (Hanau, BRD), Neuere Entwicklungen in der Metallographie. – 3.12.69: Dr. KILLIAS (BBC-Forschungszen-

trum), Faserverstärkte metallische Verbundwerkstoffe. – 10.12.69: Dr. F. NEUMANN (BBC, Dortmund), Metallurgische Schmelzföhrung und ihre Bedeutung für die Treffsicherheit der Gußeigenschaften – 17.12.69: PD Dr. R. GRAUER (Universität Bern), Die festen Korrosionsprodukte als korrosionslenkende Faktoren. – 7.1.70: Dr. MAYNIER (Schneider-Creusot, Le Creusot), Détermination de la structure dans la zone de transition des soudures à l'aide de la machine RPI. – 14.1.70: Dr. FREUDIGER (Neuchâtel), Das Zerspanungsverhalten des ferritischen Sphärogusses und dessen Vergleich mit anderen Gußwerkstoffen. Herr BETZ (Institut für Werkzeugmaschinen und Fertigungstechnik der ETH Zürich), Elektronenoptische Untersuchungen an Werkzeugschneiden und bearbeiteten Oberflächen. – 21.1.70: Dr. ORTHS (Institut für Gießereitechnik, Düsseldorf), Warmrißbildung bei den Eisen-Kohlenstofflegierungen. – 28.1.70: Dr. E. FOT (Gebrüder Sulzer), Entwicklungen und Tendenzen auf dem Gebiet der höchstfesten faserverstärkten Kunststoffe (Composite Materials). – 4.2.70: EMPA (Dübendorf), Thema noch nicht festgelegt. – 11.2.70: W. KUNZ (Institut Batelle, Genf), Neue Entwicklungen auf dem Gebiete der hochwarmfesten Nickel-Kobalt-Legierungen. – 18.2.70: Professor A. ROSE (Institut für Eisenforschung, Max-Planck-Institut, Düsseldorf), Entstehen von Eigenspannungen im Zusammenhang mit dem Umwandlungsablauf, insbesondere beim Schweißen. – 25.2.70: Dr. WEBER (Gebrüder Sulzer): Korrosionen in Kühlsystemen; ihre Ursachen und Bekämpfung. – Für die einzelnen Veranstaltungen werden separate Einladungen versandt. Interessenten, die diese Einladungen zu erhalten wünschen, sind gebeten, dies Herrn Dr. HEIERLE, EMPA, Überlandstraße 129, 8600 Dübendorf, mitzuteilen.

Rauschmittel und Süchtigkeit. Das Gottlieb-Duttweiler-Institut in Rüschlikon führt am 15./16. Januar 1970 ein zweitägiges Symposium unter dem Titel «Rauschmittel und Süchtigkeit» durch. Als Gesprächsleiter konnte der bekannte englische Schriftsteller, Psychologe, Philosoph und Naturwissenschaftler ARTHUR KOESTLER gewonnen werden. Interessenten können weitere Informationen und das provisorische Programm beim Gottlieb-Duttweiler-Institut in Rüschlikon beziehen.

Abwasserbiologischer Einführungskurs. An der Bayerischen Biologischen Versuchsanstalt in München wird vom 2. bis 6. März 1970 unter der Leitung von Prof. Dr. H. LIEBMANN wiederum ein Abwasserbiologischer Einführungskurs durchgeführt. Die einzelnen Themen behandeln 1. Methodik, 2. Leitformen bei Gewässerunreinigungen, 3. Wasserhygiene, 4. Mechanische und biologische Abwasserreinigung, 5. Radioaktivität, 6. Zusammenfassung. Interessenten erhalten das Programm und die Unterlagen für die Anmeldung von Prof. Dr. H. LIEBMANN, Bayerische Biologische Versuchsanstalt, Kaulbachstraße 37, D-8 München 22.

1. Internationale Ausstellung für Industrie-Ausrüstung. Mehr als 300 Firmen werden an der 1. Internationalen Ausstellung für Industrieausrüstung, die vom 23. bis 31. Mai 1970 in den Centenaire-Hallen in Brüssel stattfinden wird, vertreten sein. Die Ausstellung ist für Berufskäufer reserviert und umfaßt u. a. folgende Sektoren: Werkzeugmaschinen, Motoren, hydraulische und ölpneumatische Transmissionen, Armaturen und industrielle Elektrizität, Hebe-, Handhabungs- und Wägeeinrichtungen, Unterhalt der Werkstätten, Arbeitssicherheit usw. Weitere Einzelheiten sind zu erfahren durch Salon international de l'Équipement Industriel, Palais du Centenaire, Bruxelles 2 (Belgique).

21. CITCE-Tagung. Das Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques (CITCE) führt vom 28. September bis 2. Oktober 1970 in Prag seine 21. Tagung durch. Die Hauptthemen lauten: Structural effects in inorganic and organic electrochemical processes. Non-aqueous solvents (with the main emphasis on instrumentation and the role of the solvent in the mechanisms of electrode reactions). Double layer influence on the mechanisms of electrode processes. Für nähere

Auskunft wende man sich an Dr. J. KUTA, Polarographic Institute, Czechoslovak Academy of Sciences, Vlasska 9, Prague 1 (Czechoslovakia).

Prix Roussel. Die Société Pharmaceutique Française Roussel-Uclaf hat einen Preis in der Höhe von 30000 F gestiftet, mit dem alle zwei Jahre eine Arbeit über Steroide ausgezeichnet werden soll. Der Jury gehören an: Professor BARTON als Präsident sowie die Professoren ARIGONI, CANONICA, FETIZON, OURISSON und STORK. Die erste Verleihung wird im Juni 1970 stattfinden, anlässlich der Feiern zum 50-jährigen Gründungsjubiläum der Société Roussel-Uclaf, und Arbeiten berücksichtigen, die zwischen dem 1. Januar 1968 und dem 31. Dezember 1969 publiziert wurden. Letzter Termin für die Anmeldung einer Kandidatur ist der 1. März 1970. Interessenten erhalten nähere Auskunft vom Sekretär der Jury, Dr. J. MATHIEU, Conseiller Scientifique, Roussel-Uclaf, route de Noisy, F-93 Romainville (Seine, France).

Sugar Technology Reviews. Der Verlag Elsevier, Amsterdam, kündigt eine neue Zeitschrift, die *Sugar Technology Reviews*, an, herausgegeben von G. H. JENKINS, Brisbane (Australien), unter Mitarbeit eines internationalen Stabes von führenden Zuckertechnologen. Diese «Reviews» unterscheiden sich insofern von andern Publikationen auf diesem Gebiet, als darin durch beauftragte Autoren systematisch und kritisch die neuesten Entwicklungen auf dem Gebiet der Zuckerfabrikation und -raffination – und zwar sowohl von Rohr- wie von Rübenzucker – zusammengefaßt werden sollen. Interessenten erhalten auf Anfrage eine Probenummer von Elsevier Publishing Company, P. O. Box 211, Amsterdam (Niederlande).

Current Abstracts of Chemistry. Neben den *Current Contents*, dem *Index Chemicus* und *Index Chemicus Registry System* wird das Institute of Scientific Information in Philadelphia (USA) ab Januar 1970 einen weiteren Informationsdienst für Chemie, die *Current Abstracts of Chemistry* herausgeben. Die Literatur in analytischer, anorganischer, physikalischer, organischer und Strukturchemie aus den 200 wichtigsten chemischen Fachzeitschriften sowie aus 2300 Zeitschriften verwandter Disziplinen wird darin erfaßt und wöchentlich referiert. Der Abonnementspreis beträgt \$ 1100.00 für industrielle Unternehmen und \$ 750.00 für Hochschulen und schließt gleichzeitig ein Exemplar des *Index Chemicus* ein. Für nähere Informationen wende man sich an das Institute for Scientific Information, 325 Chestnut Street, Philadelphia (Pa.) 19106 (USA).

Ciba übernimmt Ilford. Die Ciba United Kingdom Limited und die Imperial Chemical Industries Limited (ICI) gaben bekannt, daß die Ciba auf 1. November 1969 die englische Firma Ilford Limited, die auf dem Gebiet der Photochemie tätig ist, übernimmt, nachdem sie die notwendige Einwilligung gemäß dem «Exchange Control Act» erhalten hat. Die ICI überläßt der Ciba ihre Aktien zum gleichen Preis von 7 Schilling pro Stück, wie sie 1967 dafür bezahlte. Die beiden Firmen, die die Ilford seit 1967 als «joint venture» betreiben, sind zum Schluß gekommen, daß der Zukunft der Ilford am besten gedient sei, wenn sie in das internationale Photogeschäft der Ciba, das auch die Société Lumière in Frankreich umfaßt, eingegliedert würde. Eine Übernahme durch die Ciba in diesem Zeitpunkt stellt also die konsequente Weiterführung der Verbindung dar, die 1963 begann, als die erfolgreichen Verkaufsgesellschaften der Ciba-Ilford auf dem europäischen Kontinent eingesetzt wurden. Die ICI, für die die Photochemie ein Randgebiet ist, wird ihre Interessen auf diesem Gebiet auf Filmunterlagen konzentrieren, die ihre Tochtergesellschaft Bexford Limited herstellt. Ilford wird unter dem Vorsitz von Sir ARTHUR VERE HARVEY, C. B. E., M. P., stehen, der Chairman der englischen Ciba-Organisation, Deputy Chairman der Ilford und auch Mitglied des Verwaltungsrates der Ciba AG, Basel, ist. Er erklärte, daß Ilford auf die gleiche Weise wie die bestehenden englischen Tochtergesellschaften der Ciba betrieben, ihre Persönlichkeit aufrechterhalten und weiterhin unter eigenem Namen auftreten wird.

Gründung der Merz & Benteli Nuklear AG. Merz & Benteli AG, Bern, und Canrad Precision Industries Inc., New York, haben gemeinsam die neue Firma Merz & Benteli Nuklear AG gegründet. Sie bezweckt die Herstellung, den Verkauf und die Anwendung von neuartigen nuklearen Lichtquellen, sogenannten «Betalights». Diese Lichtquellen bestehen aus einem mit Tritiumgas gefüllten abgeschmolzenen Glashohlkörper, dessen Innenwände mit einem Leuchtstoff belegt sind. Gegenüber den traditionellen radioaktiven Leuchtfarben bieten die Betalights entscheidende Vorteile in bezug auf die erzielbaren Leuchtdichten, die nutzbare Lebensdauer (Jahrzehnte) und die radiologische Sicherheit. Die neugegründete Firma ist in der Lage, imponierendes know-how anzubieten: Die Merz & Benteli AG stellt seit mehr als fünfzig Jahren Leuchtfarben für die Schweizer Uhrenindustrie her. Die Canrad Precision Industries Inc. ist seit Jahrzehnten eine führende Firma auf dem Gebiete der Leuchtstoffe und für Komponenten von anspruchsvollen Präzisionsinstrumenten, darunter viele für die NASA.

50 Jahre Verband Schweizerischer Werbegesellschaften. Der Verband Schweizerischer Annoncen-Expeditionen VSA hat anlässlich seines fünfzigjährigen Bestehens seinen Namen in Verband Schweizerischer Werbegesellschaften vsw abgeändert, eine Bezeichnung, die der erweiterten Tätigkeit seiner Mitglieder besser entspricht. Diesem Verband gehören die vier großen schweizerischen Werbeunternehmen, Publicitas AG, Orell Füssli-Annoncen AG, Schweizer Annoncen AG (ASSA) und Mosse-Annoncen AG, an. Neben zahlreichen Beiträgen im

allgemeinen Interesse der Werbewirtschaft hat der Verband eine umfangreiche Zeitungsdokumentation zusammengetragen. Er veröffentlicht alljährlich einen Zeitungskatalog und einen Zeitschriftenkatalog; außerdem bietet eine regelmäßig auf den neuesten Stand gebrachte Kartei der Schweizer Presse den Inserenten alle erforderlichen Informationen. Aus Anlaß seines Jubiläums veröffentlichte der Verband eine Broschüre, die neben allgemein interessanten Informationen einen geschichtlichen Überblick über die Tätigkeit sowie Betrachtungen über die heutige und künftige Rolle des Verbandes enthält.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

Peter Ackermann, dipl. Chem. HTL, Reichensteinerstraße 31, 4053 Basel

Dr. Hans Balzer, Bottmingerstraße 23, 4142 Münchenstein

Oskar Pfister, dipl. Chem. HTL, 8, chemin des Rosiers, 1700 Fribourg

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

Wirtschaft

Schweizerische chemische Industrie

Schweizerische Gesamtausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im August 1969, kumulativ für Januar bis August 1969, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres (Beträge in 1000 Franken)

Warengruppen	August 1969	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan. bis August 1969	August 1968	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan. bis Aug. 1968
Maschinen und Apparate	299 982	22,7	2 790 177	271 655	22,2	2 373 357
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	86 352	6,5	799 985	82 457	6,7	677 020
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	56 075	4,2	511 234	50 662	4,1	452 154
Diverse Fahrzeuge	9 811	0,8	77 646	5 822	0,5	79 973
Diverse Metalle	77 230	5,8	755 190	68 597	5,6	662 911
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	35 690	2,7	439 542	44 724	3,7	445 794
Uhren	145 561	11,0	1 460 873	155 247	12,7	1 364 616
Chemische Erzeugnisse	292 222	22,1	2 783 958	256 094	20,9	2 348 990
Textilien (ohne Position 5910.01)	111 547	8,4	1 118 390	104 835	8,6	951 916
Übrige Warengruppen	208 252	15,8	1 686 640	184 360	15,0	1 506 131
Total	1 322 722	100,0	12 423 635	1 224 453	100,0	10 862 862
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):	+ 8,0		+ 14,4	+ 17,0		+ 13,9

Schweizerische Gesamteinfuhr

Warengruppen	August 1969	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan. bis August 1969	August 1968	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan. bis Aug. 1968
Maschinen und Apparate	164 927	9,5	1 430 005	147 732	10,0	1 284 244
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	88 889	5,1	770 865	68 729	4,7	637 284
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	41 752	2,4	333 121	30 535	2,1	261 327
Diverse Fahrzeuge	192 515	11,1	1 357 363	139 613	9,5	1 315 925
Diverse Metalle	206 334	11,9	1 634 748	159 070	10,8	1 273 861
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	51 111	3,0	484 349	53 642	3,6	481 209
Uhren	9 132	0,5	85 377	7 250	0,5	68 892
Chemische Erzeugnisse	200 796	11,6	1 662 291	178 670	12,1	1 411 962
Textilien (ohne Position 5910.01)	165 044	9,6	1 355 740	144 529	9,8	1 132 397
Übrige Warengruppen	611 906	35,3	5 198 213	544 054	36,9	4 680 342
Total	1 732 406	100,0	14 312 072	1 473 824	100,0	12 547 443
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):	+ 17,5		+ 14,1	+ 6,1		+ 7,0

Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat August 1969, verglichen mit August des Vorjahres, folgende Ausfuhren / Einfuhren zu verzeichnen (Beträge in 1000 Franken)

Warenbezeichnung	Kapite	Export				Import			
		August 1969	Total Jan. bis August 1969	August 1968	Total Jan. bis August 1968	August 1969	Total Jan. bis August 1969	August 1968	Total Jan. bis August 1968
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	9001	49605	4937	37369	16353	151219	17426	141338
Organische chemische Erzeugnisse	29	94061	941168	72160	781465	65601	535513	60046	444061
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	62569	560476	53359	509086	12509	110413	11446	99526
Chemische Düngemittel	31 a	10	1247	328	1601	4455	39890	5439	38885
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitten; Tinten	32	64396	573291	68563	514756	13851	117015	13384	102870
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	12194	128745	12538	107844	6948	62959	6538	57468
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	7799	67530	7325	54578	5664	47968	4405	38282
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	738	6226	566	5280	2129	17913	1638	14411
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetall-Legierungen; leicht entzündliche Stoffe	36 b	179	2473	93	2222	268	17101	541	3760
Chemische Erzeugnisse für photographische Zwecke	37 c	57	445	41	433	1019	6136	759	5813
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	19270	255544	17437	168991	15922	99964	9739	80975
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39 d	18042	158997	14927	132315	38817	315337	31587	251597
Diverse Chemikalien und Rohstoffe gemäß Erläuterung	div. e	3906	38211	3820	33050	17260	140863	15722	132976
Total		292222	2783958	256094	2348990	200796	1662291	178670	1411962
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):		+ 14,1	+ 18,5	+ 11,7	+ 14,7	+ 12,4	+ 17,7	+ 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.

Venezuela. Um zu verhindern, daß ausländische Unternehmen den ungenügend vorgesorgten venezolanischen Kapitalmarkt zu sehr strapazieren, hat die Zentralbank finanzpolitische Maßnahmen veröffentlicht. Unternehmen, die mit 50% oder mehr ausländischem Kapital ausgestattet sind und lokalen Bankkredit in Anspruch nehmen, werden durch diese Maßnahmen speziell betroffen.

Mali. In Mali wurden neue Steuersätze für Waren der Zollpositionen 38.15, 38.19 und 39.01 festgelegt. Diese liegen erheblich unter den bisher gültigen Sätzen.

Irak. Die irakischen Behörden haben neue Bestimmungen erlassen, wonach Einfuhrlicenzen, die im Jahre 1969 ausgestellt wurden, im Laufe des Kalenderjahres benützt werden müssen. Es besteht somit keine Möglichkeit mehr, Einfuhrbe-

willigungen um sechs bis zwölf Monate zu verlängern, indem man ein Dokumentar-Inkasso vereinbarte oder ein Akkreditiv eröffnete.

Kolumbien. Nach einer Entscheidung des kolumbianischen Staatsrates vom 27. Juni 1969 wurde die Pflicht zur Registrierung von Firmenbezeichnungen aufgehoben. Demnach genügt der alleinige Gebrauch der Firmenbezeichnung, um ein gesetzlich geschütztes Recht daran zu begründen.

Libyen. Die Einfuhrzollsätze wurden in Libyen für eine Reihe von Waren am 10. Juli 1969 neu festgesetzt. Empfindliche Zollerhöhungen erfuhren u. a. Farben und Lacke.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Bücherbesprechungen

Mechanisms of Molecular Migrations. Von B. S. THYAGARAJAN. Vol. 1. X + 331 Seiten. Vol. 2. X + 464 Seiten. Interscience-Wiley, New York/London 1969. Gebunden 210 s. - Umlagerungsreaktionen von Molekülen sind in technischer und theoretischer Hinsicht von sehr großer Bedeutung. Allgemein bekannt ist das in zwei Bänden 1963/1964 herausgegebene, zusammenfassende Werk von P. DE MAYO, *Molecular*

Rearrangements. Man nimmt daher etwas verwundert das neue, ebenfalls zweibändige Werk, herausgegeben von B. S. THYAGARAJAN, University of Madras (India), zur Hand. Der Vergleich mit dem zuerst genannten Werk ergibt aber sofort, daß nur wenig Überschneidungen vorkommen, und daß die meisten Kapitel neue, in DE MAYO'S Werk nicht oder nur kurz behandelte Reaktionen betreffen. Es handelt sich

um die folgenden: Nitronen Rearrangements (M. LAMCHEN, Cape Town, South Africa); das sind Umlagerungen von Nitronen (= N-Oxiden von Schiffischen Basen) in Amide, Oxaziridine sowie O-Äther von Oximen. – Azoxy Rearrangements (E. BUNCLE, Kingston, Canada); worin zur Hauptsache die Überführung von Azoxybenzolderivaten in *o*- und *p*-Hydroxy-Azobenzole behandelt wird – eine Reaktion, die bereits um die Jahrhundertwende große Aufmerksamkeit besaß und die mit den Namen Wallach, Angeli, Bamberger, Wohl usw. eng verknüpft ist. – α -Halosulfone Rearrangement (L. A. PAQUETTE, Columbus, Ohio), worunter die Bildung von Alkenen aus α -Halosulfonen bei Behandlung mit Basen zu verstehen ist. Diese erst seit 1940, auch unter dem Namen Ramberg-Bäcklund-Reaktion bekannte Reaktion bietet noch viele ungenutzte synthetische Möglichkeiten. – Pummerer and Polonovski Reactions (G. A. RUSSELL und G. J. MIKOL, Ames, Iowa); das ist die säurekatalysierte Umwandlung von Sulfiden und Aminoxyden in sehr verschiedenartige Produkte. – Amidine Rearrangements (D. J. BROWN, Canberra, Australia); auch Dimroth-Umlagerung genannt, worunter eigentlich eine Ringspaltung mit nachfolgender Rezyklisation zu einem neuen Produkt zu verstehen ist. Die Reaktion hat hauptsächlich Bedeutung in der Pyrimidin- und Pteridin-Reihe. – Cyclohexadienone Rearrangements (B. MILLER, Amherst, Massachusetts); eine gegenüber der Behandlung in DE MAYOS Buch wesentlich erweiterte und die neuere Literatur bis 1966 berücksichtigende Zusammenfassung der thermisch-, säure- und basenkatalysierten Umlagerung von Phenoläthern, Chinolacetaten und ähnlichen Verbindungen in substituierte Phenole, usw. – Rearrangement of O-Acylated Heterocyclic N-Oxides (V. J. TRAYNELIS, Morgantown, West Virginia); das sind Verwandlungen von Pyridin-N-Oxiden in α -Pyridone oder α -Pyridyl-carbinole und ähnliche Reaktionen. – 1,3 Alkyl Migrations (P. S. LANDIS, Princetown, New Jersey), worin die Überführung von α -Alkoxystrylen in substituierte Acetophenone; Iminoläther in N-substituierte Amide (sogenannte Chapman-Umlagerung); Betaine in Methylester usw. behandelt werden. – Oxidative Rearrangements of Vinyl Derivatives (R. J. STELTENKAMP und W. E. TRUCE, Lafayette, Indiana); ein kurzes Kapitel, in dem die Umlagerung von Vinylhaliden in α -Haloacylhalide, z. B. $\text{CH}_2=\text{CHBr} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{Br}-\text{CH}_2-\text{COBr}$ dargestellt wird. – Base-Catalyzed Rearrangements of Acetylenic Derivatives (I. IWAI, Sankyo & Co., Tokyo). Darin werden Acetylen $\rightarrow$ Allen- und Acetylen $\rightarrow$ konjugierte Dien-Isomerisationen behandelt; ferner die Überführung von Acetylenen in zyklische Verbindungen sowie Reaktionen von Allen-carbenen und Umlagerungen von Propargylammoniumverbindungen. – Orbital Symmetry and Electrocyclic Rearrangements (K. FUKUI und H. FUJIMOTO, Kyoto, Japan). Dieses Kapitel, geschrieben von einem der anerkannten Pioniere auf diesem, heute so aktuellen Gebiet, darf mit allergrößtem Interesse rechnen. – The Benzidine Rearrangements (H. J. SHINE, Lubbock, Texas), eine gegenüber der von M. J. S. DEWAR behandelten Reaktion in DE MAYOS Buch stark erweiterte Abhandlung. – The Meisenheimer Rearrangement of Tertiary Amine Oxides (R. A. W. JOHNSTONE, Liverpool, England), betrifft die Herstellung von substituierten Hydroxylaminen aus Aminoxyden. – Rearrangements Involving Nitrene Intermediates (J. H. BOYER, Chicago, Illinois). In diesem Kapitel werden fast nur Arbeiten aus den sechziger Jahren zitiert; die Vielzahl der erhaltenen, auf das intermediäre Auftreten von Nitrenen zurückgeführten Produkte ist überraschend. – The Uncatalyzed Rearrangement of Tervalent Phosphorus Esters (V. MARK, Niagara Falls, New York); behandelt die Umlagerungen von ungesättigten Phosphorigsäure- und Unterphosphorigsäureestern zu tetrasubstituierten Allen-phosphonsäureestern, usw. Das Kapitel enthält im Gegensatz zu den meisten andern umfangreiche Tabellen mit physikalischen Daten für Einzelverbindungen. Zweifellos haben verschiedene Kapitel dieses neuen Buches deutlich spezielleren Charakter als die meisten in DE MAYOS Buch. Es handelt sich jedoch um ein wichtiges Werk, das jeder Chemiebibliothek zur Anschaffung empfohlen sei.

C. H. Eugster

Introduction à la cinétique hétérogène. Par BERNARD DELMON XVIII + 695 pages. Editions Technip, Paris 1969. Lié 130 F. – Les premières pages sont consacrées à la description de plusieurs réactions chimiques se déroulant en milieu hétérogène. La lecture attentive de la description de ces réactions nous fait immédiatement penser au rôle de nombreux facteurs physiques qui influent sur la vitesse chimique des transformations qui ont lieu au sein des diverses phases concomitantes. Si l'explication de ces phénomènes physico-chimiques paraît déjà compliquée dans le cas des réactions chimiques simples, que doit-on penser pour de nombreuses réactions plus compliquées? Par exemple, la transformation d'un solide au cours d'une réaction

chimique comporte toujours la formation et le développement des germes à la surface du solide pour produire un interface réactionnel, qui se propage à travers la masse. Cette transformation dépend de la structure et de la texture du solide. On voit déjà là apparaître des nouveaux paramètres influençant la cinétique de ce type de réactions chimiques. – Une analyse méthodique de ces phénomènes est donc indispensable. Or, l'auteur nous montre dans cet ouvrage la méthode d'approche à ces problèmes complexes, ainsi que la nécessité de recourir à des méthodes expérimentales physico-chimiques les plus variées. Enfin, l'interprétation ingénieuse des mesures accompagnant l'étude de la cinétique hétérogène illustre la façon dont on peut et doit exploiter les résultats expérimentaux obtenus. – La fin de l'ouvrage est consacrée aux données abrégées pour le calcul des transferts de matière et de chaleur ainsi que des valeurs numériques des diverses fonctions mathématiques qui se présentent couramment dans la cinétique hétérogène. – Nous pensons que ce bel ouvrage pourra être d'une grande utilité aux professeurs, chercheurs et étudiants avancés en chimie physique.

D. Janjic

Übungsbeispiele aus der anorganischen Experimentalchemie. Von F. UMLAND und K. ADAM. XVI + 341 Seiten. Verlag Hirzel, Stuttgart 1968. Gebunden DM 35,70. – Mit diesem Buch präsentieren die Autoren eine Sammlung erprobter Synthesevorschriften für Studenten der unteren Semester. Vorbild sind die längst vergriffenen *Übungsbeispiele aus der Unorganischen Experimentalchemie* von H. und W. BILTZ. Das Buch mutet denn auch nicht sehr modern an. Laut Vorwort soll es genügen, «wenn die erhaltene Menge eines Präparates groß genug ist, die wesentlichen Eigenschaften des Stoffes kennenzulernen». Die Autoren sind in dieser Hinsicht recht großzügig. Gefährlich kann es allerdings werden, wenn man unerfahrene Studenten ohne warnende Vorbemerkungen einen Thermitsatz mit 60 g Magnesium zünden läßt. Bei einigen Vorschriften ist der pädagogische Nutzen gering. So mögen vielleicht Spielereien mit passivem Eisen amüsant sein; das Phänomen der Passivität muß jedoch dem Praktikanten auch nach Lektüre des einleitenden Abschnittes völlig unklar bleiben. Trotz verschiedener Mängel können die «Übungsbeispiele» im anorganischen Grundpraktikum gute Dienste leisten, weil – wie wir uns mit Stichproben überzeugt haben – die Vorschriften zuverlässig sind.

R. Grauer

Weitere eingegangene und angekündigte Bücher

Besprechung vorbehalten

- Encyclopedia of Chemical Technology* (KIRK-OTTMER), Vol 18: *Shale Oil to Steroids*. Herausgegeben von A. STANDEN. 2. Auflage. XIV + 896 Seiten. Interscience/Wiley, New York/London 1969. Gebunden 470 s (Subskription 350 s).
- Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 10: *Phenolic Resins to Polyelectrolytes*. Herausgegeben von H. F. MARK, N. G. GAYLORD und N. M. BIKALES. XIV + 861 Seiten. Interscience-Wiley, New York/London 1969. Gebunden 470 s (Subskription 350 s).
- Carbenes, Nitrenes and Arynes*. Von T. L. GILCHRIST und C. W. REES. *Studies in Modern Chemistry*. VIII + 131 Seiten. Verlag Nelson, London 1969. Broschiert 21 s.
- Die Acidität der CH-Säuren*. Von H. F. EBEL. IV + 100 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1969. Broschiert DM 21,-.
- Applied Spectroscopy Reviews*, Vol. 2. Herausgegeben von E. G. BRAME jr. VIII + 376 Seiten. Verlag Dekker, New York/London 1969. Gebunden \$ 17,50.
- Organische Chemie* (NERDEL-SCHRADER). Ein Lehrbuch für Naturwissenschaftler, Mediziner und Techniker. Von F. NERDEL und B. SCHRADER. 3., völlig neu bearbeitete und erweiterte Auflage. XIII + 218 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1970. Gebunden DM 18,-.
- Polymerisation*. Katalyse, Mechanismen, Kinetik. Von GISELA HENRICI-OLIVÉ und S. OLIVÉ. Chemische Taschenbücher, Band 8. XVI + 228 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1969. Broschiert DM 18,-.
- Organic Electronic Spectral Data*, Vol. V (1960–1961). Herausgegeben von J. P. PHILLIPS, R. E. LYLE und P. R. JONES. 1019 Seiten. Interscience-Wiley, New York/London 1969. Gebunden 328 s.
- Einführung in die Chemie*. Von H. R. CHRISTEN. 4., überarbeitete Auflage. XII + 479 Seiten. Verlag Salle, Frankfurt am Main/Hamburg 1969. Gebunden DM 19,60.
- Organic Reaction Mechanisms 1968*. Herausgegeben von B. CAPON und C. W. REES. XII + 583 Seiten. Wiley-Interscience, New York/London 1969. Gebunden 180 s.

- Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik.* Von W. R. A. VAUCK und H. A. MÜLLER. 3., überarbeitete Auflage. XXVIII + 744 Seiten. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden 1969. Gebunden MDN 49,50.
- Ring-Opening Polymerization.* Herausgegeben von K. C. FRISCH und S. L. REEGER. Kinetics and mechanisms of polymerization series, Vol. 2. XII + 528 Seiten. Verlag Dekker, New York/London 1969. Gebunden \$ 28,50.
- The Periodic System of Chemical Elements. A History of the First Hundred Years.* Von J. W. SPRONSON. XVI + 368 Seiten. Verlag Elsevier, Amsterdam/London/New York 1969. Gebunden Dfl. 50,-.
- Praxis der Abwasserreinigung.* Von W. HUSMANN. 3., neubearbeitete Auflage. VII + 224 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1969. Gebunden DM 29,-.
- Halides of the First Row Transition Metals.* Von R. COLTON und J. H. CANTERFORD. Halides of the Transition Elements. XX + 579 Seiten. Wiley-Interscience, New York/London 1969. Gebunden 180s.

- Was nicht in den Annalen steht.* Chemiker-Anekdoten, gesammelt und herausgegeben von J. HAUSEN. 6., wesentlich geänderte und neu zusammengestellte Auflage, bearbeitet von G. BAUMEYER. 80 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1969. Gebunden DM 10,-.
- The Biochemistry of Viruses.* Herausgegeben von H. B. LEVY. XIV + 657 Seiten. Verlag Dekker, New York/London 1969. Gebunden \$ 28,50.
- Schweizerisches Lebensmittelbuch*, 2. Band, Teil 1, 2. Lieferung. Im Auftrag des Bundesrates bearbeitet von der Schweizerischen Lebensmittelbuch-Kommission und dem Eidgenössischen Gesundheitsamt. Verlag Eidgenössische Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1969. Gelocht für Ordner.
- Fluorine Chemistry Reviews*, Vol. 3. Herausgegeben von P. TARRANT. VI + 154 Seiten. Verlag Dekker, New York/London 1969. Gebunden \$ 12,50.
- Realistic English*, 2. Von B. ARBS, V. COOK und M. UNDERWOOD. Oxford University Press, London 1969. 55 Seiten. Ringheft 8 s 6 d. Teachers Supplement: 107 Seiten. Ringheft. 15s.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Flüssigkeitsring-Gaspumpen

Die Ansaugmengen der bisher für Kernenergieanlagen gelieferten Spezialmaschinen liegen zwischen etwa 2 und etwa 300 m³/h. Der geringste Ansaugdruck der Vakuumpumpen beträgt etwa 20 Torr. Der höchste Verdichtungsdruck der Kompressoren liegt bei 11 kp/cm². Die Betriebsflüssigkeit ist normalerweise H₂O oder D₂O. Diese wird auch zur Schmierung der Pumpen- und Motorgleitlager sowie zur Kühlung der Motoren verwendet und in der Regel durch eingebaute Flüssigkeitsstufen gefördert. Die spezifischen Eigenschaften und das Betriebsverhalten entsprechen denen von Flüssigkeitsring-Gaspumpen konventioneller Bauart. Die Verdichtung ist mit relativ geringer Temperaturerhöhung verbunden. Es können mit Feuchtigkeit gesättigte Gase und auch geringe Flüssigkeitsmengen gefördert bzw. mitgeführt werden. Einsetzbar sind die Maschinen insbesondere in D₂O-Anreicherungsanlagen, in Gasreinigungskreisläufen, in Anlagen zur Brennelementtrocknung, als Abgaskompressoren und als Kompressoren für die Moderatorspiegelregelung.

Flüssigkeitspumpen

Die Betriebsverhältnisse in Kernenergieanlagen bieten eine breite Skala von Anforderungen für Kreislaspumpen. Entsprechend der Radioaktivität der Flüssigkeiten werden auch hierbei entsprechende konstruktive Maßnahmen getroffen, wodurch die gestellten Dichtungsprobleme gelöst werden. Seitenkanalpumpen in konventioneller Bauart mit Gleitringdichtungen als Wellenabdichtung werden als Kondensatpumpen mit niedrigsten Zulaufhöhen zur Förderung von D₂O in der Kühlmittelreinigung eingesetzt. Im Volumenregelsystem des Reaktorkreislaufes arbeiten Spaltrohrmotorpumpen ohne Wellenabdichtung bekannter Bauart. Dagegen werden Seitenkanalpumpen für Kühlmittelkreisläufe absolut lecksicher mit Spaltrohrmotor in druckfester und völlig verschweißter Ausführung ausgeführt. Leistungsmäßig stehen Pumpen bis 30 m³/h und bei Förderhöhen bis zu 300 m Fl. S. zur Verfügung.

Vertretung: Pumpenbau Schaffhausen AG.

Die direkte Koppelung von Gas-Chromatographie und Dünnschicht-Chromatographie mit Camag-Diochrom

Mit verhältnismäßig geringen Kosten können mit dem Camag-Diochrom Identifizierungsprobleme der Gas-Chromatographie mit dünnschicht-chromatographischen Methoden gelöst werden. Die GC-Fractionen werden auf der DC-Platte gesammelt. Das Gas-Chromatographie-System muß nicht geändert werden. Eine heizbare Probedüse führt die GC-Fraktion bis dicht an die Oberfläche der Dünnschichtplatte. Diese wird programmiert, kontinuierlich (6 Geschwindigkeiten) oder schrittweise (gesteuert vom GC-Schreiber), an der Probedüse entlanggeführt. Eine einwandfreie Zuordnung von DC-Fraktion und GC-Peak ist gesichert. Auf der DC-Platte können Vergleichssubstanzen mitchromatographiert werden. Die Flecken lassen sich durch spezifische Reagenzien oder *In-situ*-Reaktionen identifizieren.

Die Vario-KS-Kammer

Dieses neuartige Entwicklungssystem erlaubt es, Dünnschicht-Chromatographie wissenschaftlich und reproduzierbar zu betreiben. Entwicklung mit gezielter Schichtvorbeladung – gleichzeitige Untersuchung verschiedener Chromatographiebedingungen – Beeinflussung der Trenneigenschaften durch Längs-, Quer- und überlagerte Gradienten – Durchlauf-Chromatographie und Chromatographie in inerte Atmosphäre sind mit diesem neuen Entwicklungssystem möglich. Die vorbereitete Dünnschichtplatte wird horizontal mit der Schicht nach unten auf das Kammergehäuse gepreßt. Dabei wird die Schicht der Gasphase über den Konditionierflüssigkeiten ausgesetzt. Wenn der gewünschte Vorbeladungseffekt erreicht ist, wird die Schicht durch einen Trennschieber dem weiteren Einfluß der Konditionierflüssigkeit entzogen und die eigentliche Chromatographie durch Anheben des Laufmitteltroges eingeleitet. Die Vario-KS-Kammer dient zur Lösung wissenschaftlicher Probleme sowie zur Entwicklung optimaler Chromatographiebedingungen bei geringem Arbeitsaufwand.

Lyphogel

Lyphogel ist ein neuartiges Polyacrylamid-Hydrogel. Es nimmt durch Quellung des Fünffache seines Gewichtes an Wasser und darin enthaltenen Salzen und anderen niedermolekularen Stoffen auf. Da Lyphogel Molekularsiebcharakter aufweist, werden höhermolekulare Stoffe mit Molekulargewichten über 20000 nicht mitaufgenommen. Man nutzt diesen Effekt aus, um Lösungen, die höhermolekulare Stoffe enthalten, auf einfache Weise aufzukonzentrieren. Beispiele dafür sind physiologische Flüssigkeiten, die Proteine oder Polypeptide enthalten, wie Urin, Liquor, Lösungen von radioaktiv markierten Proteinen. Durch die Konzentrationserhöhung mit Lyphogel lassen sich beispielsweise elektrophoretische Untersuchungen solcher Proteine erleichtern. Lyphogel ist ein Produkt der Gelman-Instrument Co., Ann Arbor (Mich., USA).

Vertretung: Camag, Homburgerstraße 24, 4132 Muttenz.

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Neonylgrün BT* ist ein Säurefarbstoff für das Färben von Polyamidfaserstoffen mit einer interessanten Flaschengrün-Nuance. Das Produkt zeigt ein gutes Aufbauvermögen und hilft, eine materialbedingte Streifigkeit weitgehend zu decken. Neonylgrün BT weist gute Naßechtheiten auf, die gegebenenfalls durch eine Nachbehandlung mit ® *Cibacex PA* noch verbessert werden können.

Der neue Farbstoff wird nach dem für das Neonyl-Sortiment üblichen einfachen Färbeverfahren aus schwach saurem Bad appliziert (MK-Nachtrag 4540-1).

® *Neonylschwarz B* ist eine zusätzliche Schwarzmarke unter den Säurefarbstoffen für das Färben von Polyamidfaserstoffen. Das Produkt zeigt ein gutes Aufbauvermögen und ist, wie die übrigen Neonyl-Farbstoffe nach einem einfachen Färbeverfahren schwach sauer färbbar. Bereits ohne Nachbehandlung werden gute Naßechtheiten erzielt (MK-Nachtrag 4540-2).

® = Registrierte Marke.

Professor Dr. Walter Feitknecht zum 70. Geburtstag

Am 14. Dezember 1969 feiert Professor Dr. Walter Feitknecht seinen siebzigsten Geburtstag.

Der Jubilar, bis vor kurzem Inhaber des Lehrstuhls für anorganische Chemie und Direktor des Institutes für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern, ist vor allem durch seine bedeutenden Arbeiten auf dem Gebiet der Festkörperchemie hervorgetreten. Schon in seiner Dissertation, Das Verhalten von Calciumoxid zu Wasser, die er bei VOLKMAR KOHLSCHÜTTER ausgeführt hat, ist der Problemkreis umrissen, aus dem sich später die Schwerpunkte seiner wissenschaftlichen Tätigkeit unter dem Thema Struktur und Reaktivität fester Stoffe herauskristallisiert haben. Grundlegend sind seine Arbeiten über die Strukturchemie der Hydroxide und Hydroxidsalze und seine Studien über das Verhalten feindisperser Stoffe. Auf eine eingehende Würdigung seiner wissenschaftlichen Leistungen kann hier verzichtet werden; die in diesem Heft zusammengestellten Beiträge geben ein Bild von der Spannweite seiner Interessen.

Bei allen Arbeiten war Professor Feitknecht immer bemüht, modernste Untersuchungsmethoden anzuwenden. Er war der erste Schweizer Chemiker, der die Pulver-Röntgenographie und später die Elektronenmikroskopie für seine Untersuchungen heranzog.

Diese Aufgeschlossenheit gegenüber modernen Entwicklungen war bestimmend in seiner wissenschaftlichen Tätigkeit und wirkte sich auch fruchtbar in seinem Unterricht aus. Zahlreiche Schüler haben denn auch von ihm die wesentlichen Impulse erhalten und Freude an der Vielfältigkeit chemischer Probleme gefunden.

Neben seiner anspruchsvollen und reichhaltigen Arbeit als Forscher und Lehrer meisterte er die Aufgabe, ein sich immer mehr ausdehnendes Institut zu leiten, mit umsichtiger Überlegenheit und feinsinnigem Humor.

Eine große Schar von Schülern und Mitarbeitern, Kollegen und Freunde gratulieren dem Jubilar an seinem Geburtstag. Dem Dank für die Vielfalt seiner Leistungen schließt sich der Wunsch an, daß er sich noch viele Jahre seiner regen Schaffenskraft unbeschwert aller lastenden Verpflichtungen erfreue.

Fortschritte auf dem Gebiete der Festkörper-Chemie

Verzeichnis der Professor Walter Feitknecht gewidmeten Arbeiten:

MACKAY A. L. The Structure of Structure—Some Problems in Solid State Chemistry	433
ANDERSON J. S. Potassium Polyuranates	438
BRENET J. Einige allgemeine Betrachtungen zum Problem der elektrochemischen und katalytischen Reaktivität von Manganoxiden	444
CARTLEDGE G. H. Kinetics of Charge and Discharge of the Film on Superpassive Iron	450
FURUICHI R., N. SATO and G. OKAMOTO Reactivity of Hydrrous Ferric Oxide Containing Metallic Cations	455
GALLAGHER K. J. and D. N. PHILLIPS Hydrogen Exchange Studies and Proton Transfer in β Iron (III) Oxyhydroxide	465
GIOVANOLI R. A Simplified Scheme for Polymorphism in the Manganese Dioxides	470
GULBRANSEN E. A., T. P. COPAN and K. F. ANDREW Localized Diffusion Processes in the Growth of α -Fe ₂ O ₃ Whiskers and Platelets on Iron	472
HOFMANN U. und INGE DAMMLER Die Methylenblauadsorption an Montmorillonit	476
ROUXHET P. G. and H. F. W. TAYLOR Thermal Decomposition of Sjögrenite and Pyroaurite	480
SCHMALZRIED H. und H. WEFING Zur Messung von Diffusionskoeffizienten heterovalenter Zusätze in Ionenkristallen	485
SCHWAB G.-M. und H. ZETTLER Katalysatoren Metall-Metalloxid	489
STONE F. S. The Generation of Catalytically Active Centres in the Surfaces of α -Al ₂ O ₃ and α -Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ Solid Solutions	490
TYTKO K. H. und O. GLEMSE Über die Bildungsweise von Polyanionen in wäßriger Lösung. Der Additionsmechanismus bei der Tetrawolframatbildung	494
VIEBAHN W., W. RÜDORFF und R. HÄNSLER Untersuchungen an ternären und quaternären Fluoriden, III: Fluortriturite und weitere Lithiumhexafluorometallate, Li Me ^{II} Me ^{III} F ₆	503

Redigiert von PAUL SCHINDLER und ANDREAS LUDI

Die Initianten für dieses Sonderheft und die Redaktion der *Chimia* danken folgenden Firmen für Kostenbeiträge:
Brown Boveri & Cie. AG, Baden; Emser-Werke AG, Domat-Ems; Lonza AG, Visp; Mettler AG, Greifensee; Sandoz AG,
Basel; Siegfried AG, Zofingen; Uni-Chemie AG, Zimikon-Volketswil.

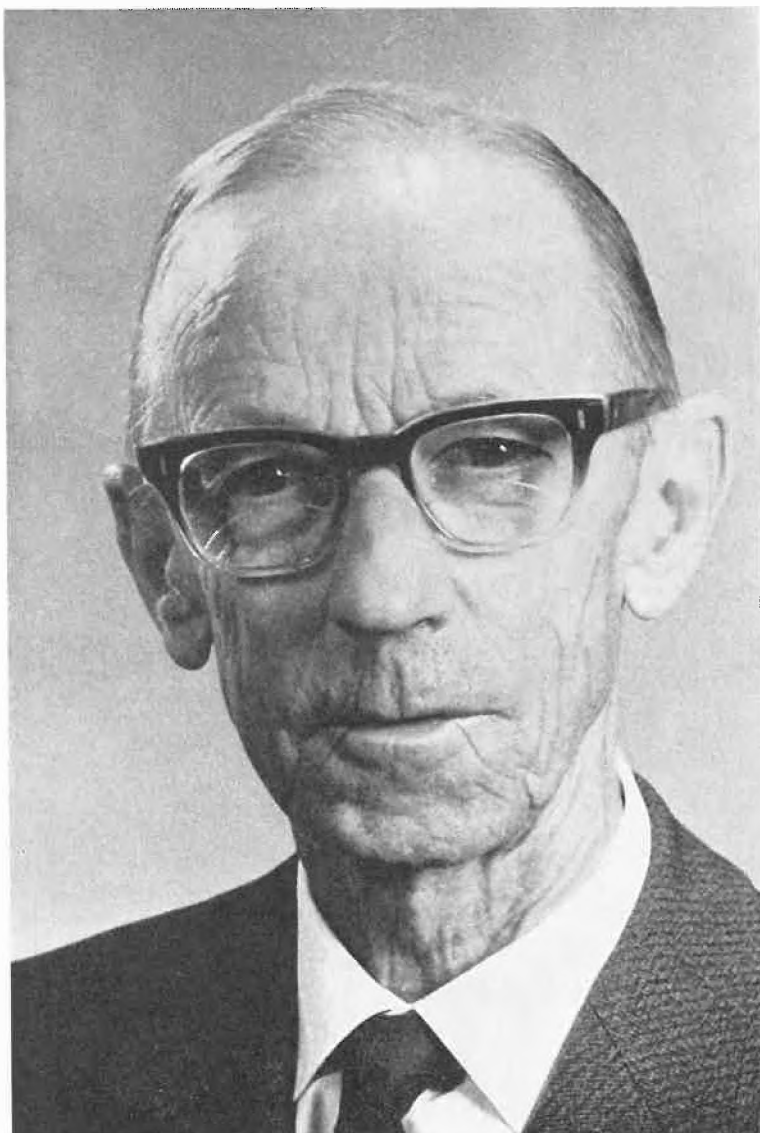


Photo Bucher, Bern

Fei Thuerli

The Structure of Structure Some Problems in Solid State Chemistry

By A. L. MACKAY

Department of Crystallography, Birkbeck College, University of London, Malet Street, London, W. C. 1

Dedicated to Professor Walter Feitknecht

Summary

The problem of selecting useful parameters for the description of the complexity of structures at a level higher than that of the arrangement of atoms in the unit cell is discussed. Parameters equivalent to those of pressure, temperature, entropy used in describing disordered gases are sought and concepts such as hierarchic structures, information content, dislocation density and self-assembly are briefly surveyed.

The concept of geometrical structure and the techniques for determining it have been fundamental in the development of chemistry. As regards the structure of molecules—the arrangement of single atoms to form a larger unit—we might take KEKULÉ's conception of the benzene ring and the tetrahedrally bonded carbon atom as marking the crucial step. (The previous attempts, from PLATO and DEMOCRITOS onwards, were not so successful in predicting and explaining the properties of substances.) The actual X-ray demonstrations, by KATHLEEN LONSDALE and later by J. MONTEATH ROBERTSON, of the reality of the picture came somewhat as an anticlimax, so fruitful was the original concept.

Even today, for molecular structures, the interest of chemists is primarily in the configuration of the molecules rather than in how molecules themselves combine to give more complex aggregates. We wish now to scan the whole scale of complexity, both for molecular and for ionic or metallic structures. Professor WALTER FEITKNECHT is one of the few who took seriously the chemical implications, first of crystal structure (the arrangement of atoms in the unit cell) and secondly of higher kinds of structuring involving texture, dislocation patterns, two-phase materials, etc. He has regarded X-ray structure analysis, and later electron microscopy, not simply as methods of confirming the configurations of complex molecules, but as key techniques for developing his speciality—topochemistry—how the chemistry of the solid state operates at all scales from microscopic to macroscopic, atomic to geological. I wish, therefore, to make some speculations on structure, using the word "structure" over a wider range of phenomena than the arrangement of atoms in the unit cell of a perfect crystal.

In thinking about structures I consider that the concept of *hierarchy* is paramount, not just as a device for interpreting or apprehending complex structures, but as a physical reality. Structure itself has structure and hierarchy is perhaps the most important of its non-trivial characteristics and occurs because it increases the confi-

gurational entropy. In this respect it is a generalisation of symmetry which does the same by introducing degeneracy, both by the occurrence of point elements and of translational elements of symmetry. Another very general property of structure is *dimensionality* but we will here confine ourselves to the three dimensions of length and to the topological laws appropriate to this number. There are perhaps three approaches which give useful *a priori* information about systems. These are *thermodynamics*, *symmetry* and *dimensional analysis*. *Information theory* might be considered as a kind of restricted thermodynamics. There are also limitations, derived from experiment or "thought-experiments", such as those imposed by the *uncertainty principle*, the *finite velocities of light and sound*, the *Brownian movement*, etc.

Euclidean geometry, including topology, imposes very stringent conditions on structures. Starting from the simple assumption of spherical, non-overlapping atoms, a great deal of structural chemistry can be deduced. A. F. WELLS, for example, has set these out clearly. EULER's rule for simply connected polyhedra (faces + vertices = edges + 2)—more generally, $n_0 - n_1 + n_2 - n_3 \dots = 1$ (where n_0 is the number of features with dimensionality 0 — vertices; n_1 features with dimensionality 1 — edges; n_2 — faces; n_3 — volumes) is a vital step in relating coordination number to the way in which coordination polyhedra are linked. (As a peripheral question: is it really only coincidence that the Phase Rule takes the same form?)

Under symmetry we include such considerations as NEUMANN's *Principle* (really an extension of the case of BURIDAN's Ass) and the symmetry of the bonding to single atoms occasioned by the solutions to the wave equation. It is remarkable that the *a priori* geometrical assumptions that the Platonic solids must figure in the structure of the universe should have failed in the Ptolemaic system of the heavens carried on crystal spheres, and in KEPLER's *Mysterium Cosmographicum*, but should have at last occurred as the spherical harmonics which are the solutions of SCHROEDINGER's wave equation.

MAXWELL's kinetic theory of gases achieved very considerable success in connecting microscopic parameters with macroscopic quantities such as temperature, pressure, viscosity and thermal conductivity. However, gases have only molecular structure and beyond that

Table 1. Hierarchy of levels of organisation of matter

Typical dimension	Name of assembly	Interaction with radiation Diffraction characteristics	Physical properties originating at this level	Symmetry characteristics
10^{-13} cm	Fundamental particles	Mass/energy transition reactions	Mass	Non-geometrical (parity, strangeness, etc.)
10^{-12} cm	Nuclei	<i>n</i> -scattering	Nuclear reactions of the elements	
$1 \text{ \AA} \equiv 10^{-8}$ cm	Atoms, with electronic structure	X-ray scattering. Fluorescence, etc. <i>e</i> -scattering	<i>p</i> -magnetism atomic dia-magnetism density, temperature	Atomic orbitals, spins aligned in magnetic field
Valency, chemical bonding (covalent, ionic, van der Waals, metallic, repulsive)				
$5 \text{ \AA} \equiv 5 \times 10^{-8}$ cm	Immediate neighbours, coordination shell or molecule. Complex ions. Molecules	Peaks on scattering curves. Molecular transform	Chemical properties molecular diamagnetic dipole moments	Point groups, cheirality
Crystal chemistry—systems and combinations of chemical bonding				
$10 \text{ \AA} \equiv 10^{-7}$ cm	Unit of pattern in crystal Crystal structure	Unit cell transform F_{hkl}	Chemical composition	Orientation
$1000 \text{ \AA} \equiv 10^{-5}$ cm	Crystallite	Shape transform	<i>f</i> -magnetic domains anti- <i>f</i> -magnetics	Space groups; anisotropy of properties
$1 \text{ m.m.} \equiv 10^{-1}$ cm	Large crystal	∞ grating (extinction)	Optical properties conduction	
1 cm	Texture	Disordering dislocations	Mechanical properties	Texture groups
1 cm	Two- (or more) phase textures	Optical microscopy. Bulk properties. Contrast by R.I. and by absorption	Complex mechanical properties	Twinning, epitaxy, topotaxy
10 cm	Suspensions, lumps, etc.			
$1-10^5$ cm	Engineering-scale structures	Radiowaves		

complete randomness. In gases there are only three pertinent levels of spatial organisation: atoms; molecules; gas. "Gas" is a word coined by VAN HELMONT to resemble the word "chaos". The connection of microscopic parameters with macroscopic is not so satisfactory in the cases of liquids and solids which have varying amounts of order or structure. My main thesis now is that we must try to set up more macroscopic descriptions which are understood in terms of structures at the atomic level. As an example, until relatively recently the mechanical strength of crystals did not fit with the known interatomic forces. The introduction of a parameter "dislocation density" (based on experimental studies) has restored the correspondence by enabling us to speak concisely about the structure at a level above that of the unit cell arrangement derived by X-ray crystallography.

Crystallography is basically the exploitation of the knowledge that a crystal is made up of identical units arranged in an ordered way to obtain information about the individual units which may be individually too small for direct observation. Crystallography works primarily at the levels (marked in Table 1) of interatomic bonding. For liquids and meso-phases we can assume neither complete order nor complete disorder and the difficulties of connecting macroscopic diffraction data

with microscopic parameters is correspondingly great. There are too many microscopic parameters (atomic positions) to list them separately but yet they are not independent of each other as in a gas. The problem is to find suitable parameters for the structure—one widely used is radial density distribution but this is not enough.

The method of carrying out a structure determination, where finding the unit cell and space group is an essential and easy preliminary, tends to give the impression that crystals consist of atoms placed artfully in a three-dimensional frame of symmetry elements. This is the exact opposite of the true situation. The unit cell and the symmetry elements are implicit in the individual molecules and their interactions, just as the chicken is implicit in the fresh egg. But who can say into what creature a single cell will develop? Molecules or other units assemble themselves into crystals in accordance with general principles such as the minimisation of free energy. Structures assemble themselves, generally with the aid of a catalyst or substrate to take away the energy released and to present the components to each other in favourable orientations. Figure 1 shows jigsaw puzzle pieces of 17 types. When many examples of any one of these are taken and fitted together so that no spaces are left (this could in principle be done by shaking, if the joined pieces stayed fixed) a pattern representing one of

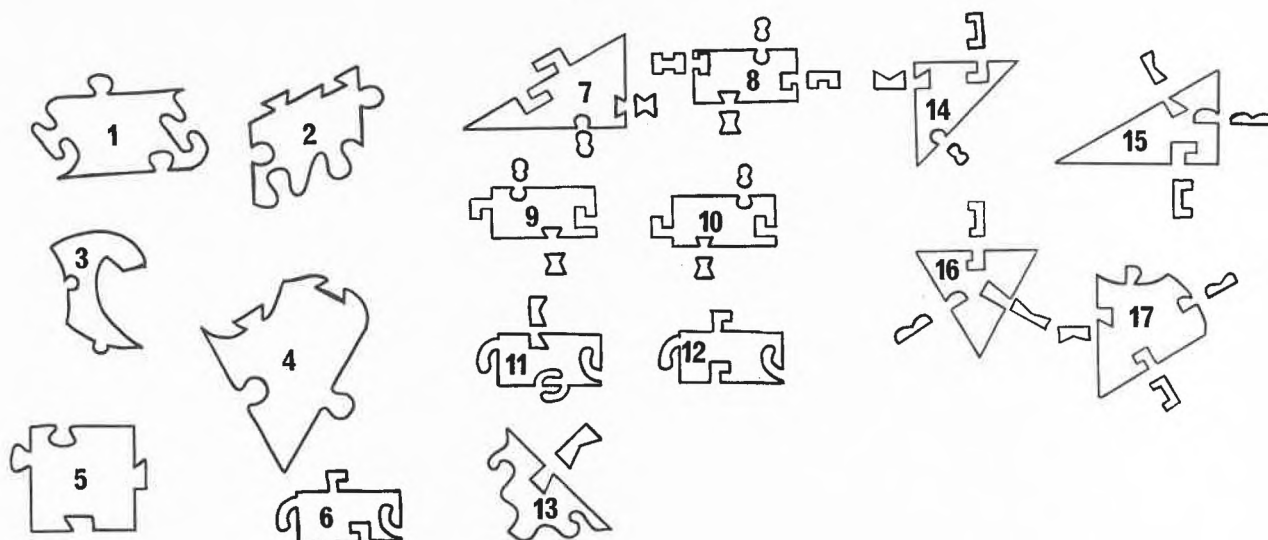


Fig. 1. Specimens of pieces of jigsaw puzzles which automatically assemble themselves to give patterns of a specified symmetry

1. $p1$	4. $p6$	7. cm	10. pm	13. $p4g$	16. $p3m1$
2. $p2$	5. $p4$	8. pmm	11. pmg	14. $p4m$	17. $p31m$
3. $p3$	6. pgg	9. cm	12. pg	15. $p6m$	

When made of plywood in the conventional style small connecting pieces are required to give bonding across mirror planes

the 17 plane groups is obtained automatically. This system was suggested by N.M. BASHKIROV (1959). (In the jigsaw puzzle style there is some difficulty in making an interlocking joint with a mirror plane of symmetry and extra joining piece is necessary.) However, although this is the simplest possible example, it is not immediately obvious which piece gives which symmetry group. It is clear that planes are the most restrictive symmetry elements and glides the least restrictive. Such considerations lead me to formulate the general question:

Is it possible, even in principle, to know enough of the properties of a fundamental unit in a hierarchic structure be able to predict how a complex assembly of these units will behave? If the answer is "no" (and such is my own tentative answer), then it follows that chemistry is not entirely reducible to physics, and that biology is not reducible to chemistry. It implies too that a subject must be studied at each level of complexity.

We may look at BERNAL's definition of life: "Life is a partial, continuous, progressive, multiform and conditionally interactive, self-realisation of the potentialities of atomic electron states" (1967). All possibilities for life are written into the atomic energy levels if only we could read them. But it is clear that we cannot, and even if we could, it would often happen that the branching point between two courses of development would be finely balanced and that the energies would have to be known very accurately. The situation is clearly beyond our present, and even our imaginable capabilities. At present we still have great difficulty in predicting which metals will be cubic and which hexagonal. Topochemistry is not reducible to solution chemistry.

Even in a most restricted field like the mathematical properties of the integers, rich and unexpected properties continue to emerge as we pass from one integer to the next. Indeed, it has been shown, parodying EUCLID, that there is no greatest interesting number N , for if so, then $N + 1$ would be of interest as the least integer of no interest, thus contradicting the assumption. Similarly with geometrical and atomic structures—ever more unexpected properties emerge with complexity. Table 1 shows how different properties are associated with different levels of organisation.

Crystals are perhaps unique in that they may be of enormous extent at the same level of complexity. A crystal may contain 10^{25} identical unit cells. Structures usually evince new properties with increasing size. For example, in most biological structures a clear hierarchy is to be seen. We may have, atoms: amino acid: α -helix: twisted helices: fibril: fibre: muscle. Analogously, in a Nylon hawser about 10 cm in circumference, five orders of fibres, from extruded filament to complete rope, can be seen. Each twisted bundle is a helix of hand opposite to that of the order below.

As an independent scientific subject, crystallography is at a critical stage of development because the determination of crystal structures is likely to become a standard technology. Interest is thus tending to move up the chain of complexity towards dealing with some of the consequences of crystal structure. Much work centres on the defects of crystals, dislocation structure, etc. and its importance for chemistry and electronics.

However, an important class of problem in crystallography, which is overdue for solution, is that of organis-

ing the results of structure analysis and formulating general principles and concepts. Here the guiding principles of local coordination into polyhedra and the linking of molecules or polyhedra into networks were early formulated by LINUS PAULING but, in spite of ligand field theory, there has been no sweeping advance. For molecular crystals A. I. KITAIGORODSKII, aided by the computer, has confirmed that, given plausible intermolecular forces, the actual packings correspond to potential minima. Nevertheless it is not yet possible with any confidence to predict a complex structure. We see the first signs that some progress in this direction may be possible. Firstly, R. G. J. STRENS (1967) has been quantifying concepts of symmetry and using it to calculate configurational entropy. Secondly, computer science has made progress in handling multi-dimensional data. In the 10,000 or so known structures we have a great reserve of data which should be used in discussing any individual case. The problem is how to organise it. Here again there are possibilities of semi-automatic numerical taxonomy which can be realised on a computer. If crystal structures were classified automatically, as if they were beetles or fossils would the emerging system

look like our present one, or would it afford new insights? In short, the computer simulation, classification and storage of structures and associated thermodynamic information seems a promising field.

We have remarked above, with reference to the jigsaws of Figure 1, that in a sense simple structures contain their own assembly instructions in the atomic energy levels. These are not capable of arbitrary variation or evolution, except by the addition of different atoms or other pre-assembled units. There are, however, structures which can contain almost arbitrary information because they have metastable states of depth large compared with KT . The differences between individual potential wells and the absolute energy minimum are small compared with the depths of the individual metastable wells. W. A. ASHBY's "homeostat" machine is a model illustrating this principle. SiC is an example. Layers can succeed each other in either cubic or hexagonal sequence and growth conditions, screw dislocations, etc. can give rise to an almost arbitrary sequence such as "ccchhch". This sequence repeats after a number of layers N by the screw mechanism. "c" and "h" may be considered as binary digits (like 0 and 1). We can ask then how many different sequences of N layers are possible (assuming the two directions of reading are indistinguishable and that reading can begin at any layer. We have calculated these up to $N = 19$ (the International Tables list values up to $N = 12$) and H. TAKEDA has done this also for the ternary and sexagenary digits which can be represented in the layer stackings of certain micas. These are shown in Table 2. A 19 layer polytype of SiC could thus store 12 binary digits (bits of information and this could be reproduced by the growth spiral mechanism almost as in DNA. Several typically hierarchic structures are summarised together in table 3.

There is, however, a bigger class of materials which contain their own assembly instructions written in another code, a meta-language, which is capable of evolution in the Darwinian sense. These are living materials, for example the simplest virus structure which consists of an icosahedral protein cage structure, just sufficiently big to contain a length of DNA or (RNA) which codes for the formation of the enzymes necessary to catalyse the production of the coat protein. The inclusion of assembly instructions in a meta-language

Table 2. Number of distinguishable sequences of N digits

Direction and starting point not given

N	Binary digits	Ternary digits	Sexagenary digits
1	1	1	1
2	1	1	3
3	1	2	6
4	2	4	26
5	3	8	83
6	5	18	402
7	8	39	
8	14	94	9212
9	21	222	
10	39	572	
11	62		
12	112		
13	189		
14	352		
15	607		
16	1144		
17	2055		
18	3885		
19	7154 ($= 2^{12.8}$)		

Ternary and sexagenary cases by courtesy of H. TAKEDA.

Table 3. Hierarchic systems analogous to those of "aperiodic" crystals

SiC Polytypes	Genetic Code	Written English	Written Chinese
SiC sheet	4 nucleotides	binary code on punched tape	12 strokes
Stacking into unit of N layers	20 amino acids 10,000 enzymes	26 letters 50,000 words	214 radicals (+ other graphic elements) 8,000 characters 100,000 compounds
Repetition of unit cell	Indefinitely large number of structures	Indefinitely large number of sentences	Indefinitely great number of sentences

capable of evolution might be taken as an alternative definition of living structures.

It is logically necessary that the assembly instructions should be written in a meta-language since, as the whole system of structure plus instructions has to be written in atoms, the plan cannot be a model of the structure on a reduced scale—like a sauce bottle with a picture of a sauce bottle on the label, or as the spermatozoon regarded as a homunculus—this involves an infinite regress.

As SCHROEDINGER pointed out in 1948, there is a serious problem in miniaturising the instructions, as these must be stable against the Brownian motion, and must be capable of being reproduced and read with only very small possibilities of error. The beautiful mechanism by which this is achieved in the coding of protein sequences by DNA is now familiar, but we should recall SCHROEDINGER's prescient statement that an "aperiodic crystal" is involved: "In physics we have dealt hitherto with periodic crystals. To the humble physicist's mind these are very interesting and complicated objects; they constitute one of the most fascinating and complex material structures by which inanimate nature puzzles his wits. Yet compared with the aperiodic crystal, they are rather plain and dull..." Crystallography is now moving on to more general, aperiodic crystals, both organic and inorganic. BERNAL has made a preliminary statement of the principles of "generalised crystallography" (1967). Professor FEITKNECHT has specialised in experimentally elucidating the chemical properties of real crystals which are more than the naive structure analyst might expect. Table 3 is meant to suggest that writing and language also exhibit some of the features of an "aperiodic crystal".

We see that in DNA relatively heavy units, stable against KT, are used and that many atoms (a nucleotide plus a sugar and a phosphate group) are needed for each "bit" of stored information. Since in a completely arbitrary structure each atom requires three positional parameters and each group or molecule six, it is clear that a structure cannot describe itself unless it is largely degenerate (has large regions which are described in bulk by a general rule). This implies a hierarchic structure of standard components arranged so as to reduce their information content.

BERNAL's restatement of CHARLIER's Principle of hierarchic organisation: "The probability of the formation of a highly complex structure from its elements is increased, or the number of possible ways of doing it is diminished, if the structure in question can be broken

down into a finite series of successively smaller sub-structures" is here apposite and can easily be translated into thermodynamic (or information theory) quantities (by BOLTZMANN's Law, $S = k \log W$). In either case it corresponds to the calculation of the configurational entropy.

Here we may conjecture as to whether there is a complexity limit for crystal structures. When the number of parameters in the unit cell rises does there come a time at which only a hierarchic structure is stable? There are, I believe, no very large inorganic structures with atoms of 10 different elements, each lying in a distinct position. The principal inorganic structures which have large cells are *polytypes*, which are modulations of a smaller cell, or hierarchic structures (such as silicates with strongly expressed substructural units). In organic structures almost all are formed by the crystallisation of pre-formed molecular units and thus already include much information. Can such considerations of ordered structure be quantified?

Directly from this consideration of organic structures we can formulate an important question for solid state chemistry. How densely can information be stored in a solid integrated circuit, considering the mentioned above of stability against KT? There are two cases. The orientation of magnetic domains, used in computer cores and the chemical differences used in micro-circuits. This is the reverse problem to the study of topochemical reactions. Namely how far can reaction (and diffusion) be prevented when they are not required?

Acknowledgments

In producing this essay for the intellectual bouquet presented to Professor WALTER FEITKNECHT I am happy to acknowledge my obvious debt to Professor J.D. BERNAL who would wish to be associated with the congratulations, if not with the opinions expressed. I am also indebted to Dr. KHUDU MAMEDOV and Dr. HIROSHI TAKEDA for stimulating discussions on the wider aspects of crystal science.

References

- ASHBY W. R., *An Introduction to Cybernetics*, 1956, p. 83.
- BASHKIREV N. M., *Fedorov Session on Crystallography* (abstracts), Leningrad 1959.
- BERNAL J. D., *The Origin of Life*, London 1967, p. xv and Appendix 3.
- SCHROEDINGER E., *What is life?* Cambridge 1948, p. 3.
- STRENS R. G. J., *Miner. Mag.* 36 (1967) 565-77.
- WELLS A. F., *Structural Inorganic Chemistry*, 3rd edition, Oxford 1962.

Potassium Polyuranates

By J. S. ANDERSON

Inorganic Chemistry Laboratory, University of Oxford

Dedicated to Professor Walter Feitknecht

Summary

A reinvestigation of the system K_2O-VO_3 by diffraction methods and i.r. spectroscopy shows that there are two well defined polyuranate phases. Both are based structurally on layers of uranium in hexagonal array, as found in U_3O_8 and $K_2U_2O_7$. One polyuranate, isolated in crystalline form is of the diuranate type, with anionic layers 7.045 Å apart, the spacing determined by cation size and packing dimensions of the uranyl group. It has a composition near $K_2O \cdot 3VO_3$, but probably a more complex formula. The second, not isolated pure, has $K_2O : VO_3 < 1 : 8$, with the layers continuously linked through shared uranyl oxygen atoms, as in $\alpha-UO_3$. The structural principles of these pseudo-hexagonal layer structures are discussed.

Uranium oxides have a twofold interest in solid state chemistry. They display noteworthy topotaxial relationships that have a bearing on the mechanism of solid state reactions. In addition, the variable valence of uranium leads to the possibility of nonstoichiometric behaviour. The ternary uranium (VI) oxides, the uranates, involve both these questions and although much work has been done on the uranates of the Group I and II metals, it can be said that only the monouranates $M_2^I UO_4$ and $M^{II}UO_4$ are both well defined and structurally understood. The polyuranates M_2O, nVO_3 and MO, nVO_3 ($n > 1$) present many problems. This paper deals with the potassium polyuranates.

The diuranates $M_2^I U_2O_7$ have long been known¹ and, as has been shown² they are invariably formed as a precursor stage, by a typically topochemical mechanism, in the preparation of the monouranates. A partial crystal structure determination by KOVBA *et al.*³ showed that in $K_2U_2O_7$ the uranium atoms occupy positions closely approximating to a planar hexagonal network essentially identical in dimensions with that found in $\alpha-UO_3$, U_3O_8 , $CaUO_4$ and other uranyl derivatives (Figure 1). This structural principle, and the evidence that essentially the same hexagonal array persists through a series of topochemical reactions, is of prime importance, but the positions of the oxygen atoms are not yet known. It is clear that the oxygen atoms are of two structural types: "uranyl" oxygen atoms (designated O_I), with a short U—O bond length, linked in $K_2U_2O_7$ to a single uranium atom, and "equatorial" oxygen atoms (O_{II}) coordinated

around the UO_2^{2+} and lying more or less in the plane of the hexagonal array of uranium atoms. KOVBA suggested that the O_{II} atoms are distributed statistically over 5/6 of a set of equivalent sites; this is undoubtedly wrong. In the related structure of U_3O_8 it is now established⁴ that (in the low temperature orthorhombic structure) the O_{II} atoms are fully ordered in sites that provide two kinds of coordination for the uranium—pentagonal and roughly square. The high temperature modification of U_3O_8 does have the hexagonal symmetry corresponding to a statistical distribution of the O_{II} atoms; there is no long range ordering, but it is by no means certain that there is not a considerable measure of short range order in a structure with so high an apparent defect concentration. In the structurally related Ta_2O_5 and $Ta_2O_5-WO_3$ system⁵ there is complete ordering—at the cost of creating very large unit cells—over a considerable range in the metal : oxygen ratio. It is most improbable that the diuranates are highly defective structures.

Polyuranates $M_2^I U_nO_{3n+1}$, with $n > 2$, exist, but their nature has recently been questioned. In unpublished work carried out some years ago at the University of Melbourne^{6,7} it was believed that $K_2U_4O_{13}$ and $K_2U_6O_{19}$, with their rubidium and caesium analogues, had been characterised by their diffraction patterns and infra red spectra, as compounds structurally related to $K_2U_2O_7$. Essentially the same conclusion was reached by KOVBA *et al.*⁸, who described either a broad range phase or a succession of phases in the range $K_2O, 3.1 - 6VO_3$, based on the same hexagonal or pseudo-hexagonal sheets of uranium atoms as are found in $K_2U_2O_7$ and with similar inter-sheet spacings. On that basis, formation of polyuranates would involve a decrease in the number and a change in the coordination, of the in-sheet O_{II} atoms and not, as in typical polyacid systems, a condensation between anionic structural units. A revision of the work, described here, shows that the situation is more complex: the supposed series $K_2U_nO_{3n+1}$ actually involves two distinct phases, of different but related structural types, and shows analogies with recent work on the sodium polyuranates.

¹ J. L. C. ZIMMERMANN, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 14 (1881) 140.

² J. G. ALLPRESS, J. S. ANDERSON and A. N. HAMBLY, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 30 (1968) 1195.

³ L. M. KOVBA, YU. P. SIMONOV, IPPOLITOVA and V. I. SPITSYN, *Issled v. Obl. Khim. Urana Sb. Stat.* (1961); *Doklady Akad. Nauk SSSR* 120 (1958) 1042.

⁴ A. F. ANDRESEN, *Acta Crystallogr.* 11 (1958) 612.

⁵ R. S. ROTH and N. C. STEPHENSON, *Scotsdale Conference on Extended Defects in Nonmetallic Solids*, April 1969, to be published.

⁶ D. J. KEPERT, M. Sc. Thesis, University of Melbourne, 1960.

⁷ J. G. ALLPRESS, M. Sc. Thesis, University of Melbourne, 1960.

⁸ L. M. KOVBA and T. I. CHURBAKOVA, *Zh. Strukt. Chem.* 2 (1960) 585.

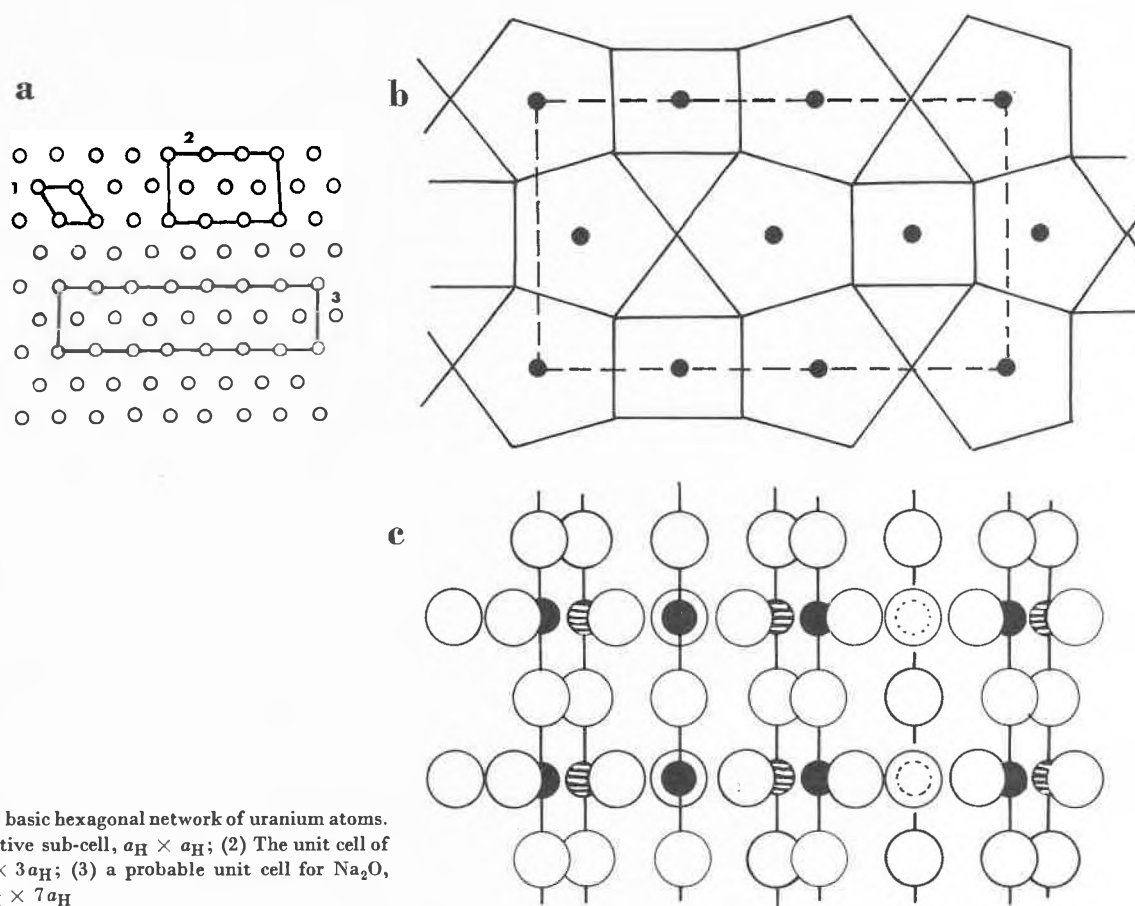


Fig. 1. (a) The basic hexagonal network of uranium atoms. (1) The primitive sub-cell, $a_H \times a_H$; (2) The unit cell of U_3O_8 , $\sqrt{3}a_H \times 3a_H$; (3) a probable unit cell for Na_2O , $2.5 UO_3 \sqrt{3}a_H \times 7a_H$

In this system, hydrated and ill defined sodium polyuranates have been described^{9,10} but no anhydrous compound has been fully characterised. In 1966, however, CARNALL, WALKER and NEUFELD¹¹ reported that there were three recognisable phases in the system Na_2O, nUO_3 ($n > 2$): (i) the diuranate, with a perceptible composition range $2 \leq n < 2.1$; (ii) a phase of related structure with n about 2.5; and (iii) a polyuranate with $n \sim 13$, which must, from its c axis spacing, be structurally derived from the U_3O_8 or $\alpha-UO_3$ type—i.e. with pseudohexagonal sheets directly linked through the uranyl groups, $-U-O_1-U-O_1-$.

The diuranates are well known. Our own observations and those of CARNALL, WALKER and NEUFELD raise the question of the stoichiometric variability of the diuranate phase. Table 1 lists the cell dimensions of the alkali diuranates, indexed on an orthorhombic pseudo-hexagonal basis for comparison with other phases. The Na, K and Rb compounds share essentially the same basic hexagonal network (Figure 1a) of uranium atoms lying in the a - b plane; the Na and K compounds are a superstructure attributable to a slight displacement of the U

atoms from the ideal hexagonal positions of this basic unit; the Rb compound can be indexed as truly hexagonal, but in terms of a hexagonal network of the same dimensions. This network is slightly contracted as compared with the basic hexagonal network of $\alpha-UO_3$ and U_3O_8 . With change in the alkali cation, the intersheet spacing increases progressively. $Cs_2U_2O_7$ has not yet been indexed on the same basis.

Table 1. Cell dimensions of alkali metal diuranates, Å

	a	b	c	Z
$Na_2U_2O_7$ ¹¹	6.812 $\sqrt{3} \times 3.930$	11.790 3×3.930	17.742 3×5.914	9
$K_2U_2O_7$ ⁶	6.902 $\sqrt{3} \times 3.985$	7.971 2×3.985	19.643 3×6.548	3
$Rb_2U_2O_7$ ⁷	24.0 ⁰ 6×4.00	13.86 $2\sqrt{3} \times 4.00$	20.57 3×6.86	36

CARNALL, WALKER and NEUFELD found that in $Na_2U_2O_7$ the main antisymmetric uranyl stretching frequency shifted progressively from 860 cm^{-1} for samples prepared at low temperatures to 820 cm^{-1} for material annealed at 800°C . We have also observed a variability of the uranyl stretching frequency depending

⁹ C.A. WAMSER, J. BELLE, E. BERNSOHN and B. WILLIAMSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 1020.

¹⁰ J. MALY and V. VESELY, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 7 (1958) 119.

¹¹ W. T. CARNALL, A. WALKER and S. J. NEUFELD, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 2135.

on the method of preparation and thermal history of the sample and have found furthermore that the frequency can be smoothly correlated with variations in the inter-sheet spacing (Table 2). When well crystallised $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ was heated for 220 hours at 850°C in air, it lost 1.1% of its weight. The colour of the material darkened only slightly, whereas the mixed uranium (VI)-uranium (V) ternary oxides are black. Hence the loss of weight must be attributed to a small volatilisation of Na_2O , rather than to loss of oxygen, giving a final composition around $\text{Na}_{1.85}\text{U}_2\text{O}_{6.93}$. The cell dimensions of the product (a 11.76₆, b 6.87₀, c 17.86₀ Å) show little change from those of the original $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$, but the infra red spectrum showed considerable changes in the uranyl stretching region. The basic uranium hexagonal network therefore remains unchanged, as it does also in Na_2O , 2.1 UO_3 , reported in ¹¹. In order to preserve the relation of the formula to the basic structure of uranium atoms, the latter compound may better be formulated as $\text{Na}_{1.90}\text{U}_2\text{O}_{6.95}$, a composition close to that reached in the volatilisation of Na_2O from the diuranate.

Table 2. Correlation of uranyl stretching frequency with inter-sheet spacing in $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$

Material	cm ⁻¹	Cell Dimensions, Å			
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\frac{1}{3} c$
From hydrolysis of β-Na ₂ UO ₄	826	diffuse		18.27	6.09
Thermal decomposition of β-Na ₂ UO ₄	822	6.90	11.73	17.99	6.00
Thermal decomposition of α-Na ₂ UO ₄ , 950°	834	6.90	11.73	17.94	5.98
Recrystallised from fused NaCl	851	6.89 ₅	11.72 ₉	17.86 ₀	5.95 ₆

In an unpublished study of the mixed uranium (V, VI) ternary oxides⁶ we have found that $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ gives rise to a series of oxygen-deficient compounds $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_{7-x}$ ($x < 0.5$), with the $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ structure. Thus the $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ phase has a significantly broad phase field in the ternary Na-U-O phase diagram.

$\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$ also shows the same kind of variability in the peak position and shape of the uranyl stretching region (Table 3).

It is not clear whether the changes in i.r. frequencies arise from changes in crystal perfection, as suggested by CARNALL, WALKER and NEUFELD¹² or from changes in stoichiometry, which can certainly occur. It is likely, but it is not proven, that the variations in O : U ratio arise from abstraction of O_{II} atoms from the basic sheets rather than from loss of the more tightly bound uranyl oxygen atoms O_{I} , since the same kind of stoichiometric variability is found in $\alpha\text{-UO}_3$ and the U_3O_8 phase, in

Table 3. Dependence of uranyl stretching frequency on thermal history for $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$

Material	cm^{-1}	Cell dimensions, Å			
		a	b	c	$\frac{1}{3}c$
Recrystallised from KCl	866, 777	6.90 ₂	7.97 ₁	19.64 ₃	6.548
U_3O_8 + excess KCl reacted below the melting point	838, 777	6.90	7.97	19.76	6.59
U_3O_8 + excess KCl at 500°	825, 777	6.90	7.97	19.76	6.59
Intermediate stage in preparation of K_2UO_4	848, masked	—			
$\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$ heated at 920° in vacuo	816, 773	6.90	7.98 ₄	19.73 ₄	6.57 ₈

which the basic hexagonal sheets are linked by continuous strings of $-\text{U}-\text{O}_{\text{I}}-\text{U}-\text{O}_{\text{I}}-\text{U}-$ bonds along the c direction. Variation in the $\text{O}_{\text{II}} : \text{U}$ ratio could arise in two kinds of deviation from ideal stoichiometry: (a) In a structure with a constant ratio of M^+ cations : U, by a change in the uranium valence, or (b) by a variation in the $\text{M}^+ : \text{U}$ ratio without any change in the oxidation state of uranium. In this way the diuranate phase can cover a significantly broad phase field.

The structural problem of the diuranates and polyuranates is the manner of coordination of uranium by the O_{II} atoms. In U_3O_8 (Figure 1b), which is idealised, it has been established⁴ that the O_{II} atoms provide mixed square and pentagonal in-plane coordination of uranium. By analogy with the recent work of ROTH and STEPHENSON⁵ on the remarkable and structurally similar $\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{WO}_3$ system, it can be seen that a decrease in the $\text{O}_{\text{II}} : \text{U}$ ratio could be accommodated by a higher proportion of square to pentagonal coordination polyhedra. O_{II} atoms in these systems appear to be relatively mobile and if the changes in relative numbers of the two coordination sites can be associated with the development of long range order, it is possible that the apparently continuous phase field may, in fact, be resolved into a large number of discrete phases, with very large cell dimensions in the $a-b$ plane. In the ideal diuranate structure there are two O_{I} atoms per uranium, leaving 1.5 O_{II} atoms per uranium to be disposed in the basal plane. The continuous linkage of polyhedra requires that each oxygen atom be linked to three uranium atoms, so that the mean coordination number of uranium atoms is 4.5, suggesting an equal number of square and pentagonal sites. Plausible configurations for such a structure can be worked out, but remain speculative until a full crystal structure has been performed.

The polyuranates

If the hexagonal array of uranium atoms persists as a structural motif in the polyuranates, two obvious

¹² W.T.CARNALL, A.WALKER and S.J.NEUFELD, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 1808.

possibilities are open. (i) The lowered O : U ratio may be accommodated by condensation between sheets, to give a series of possible compounds $M_2U_{2n}O_{7n-1} \cdot \alpha-UO_3$ then appears as the end member of this series, with $n = \infty$, and infinite strings of $-U-O_I-U-$ bonds. The c axis spacing of $\alpha-UO_3$ (4.149 Å) and of U_3O_8 (2×4.135 Å) then fixes the characteristic spacing between linked sheets. Polyuranates with $n = 2, 3 \dots$ etc. would then be built up from slabs approximately $n \times 4.15$ Å thick, separated by spacings characteristic of the diuranate structure, with their singly linked O_I atoms and cations packed between the anionic slabs. The dimensions of the repeating unit along the direction of stacking is thereby predictable. (ii) By retention of the distinct diuranate-like sheets, at a spacing characteristic of the cations as found in the diuranates, but with a decrease in the number, and therefore in the coordination, of the in-sheet O_{II} atoms. In the first case the i.r. spectrum should show frequencies characteristic of two distinct $U-O_I$ linkages, as found in (e.g.) $\alpha-UO_3$ and in $M_2U_2O_7$ respectively; in the second case, although the proportion of uranyl groups in different site symmetries is changed, so that a different band contour would be expected, the total change should be less in extent. A third possibility, which must be considered, is that finite slabs or blocks of diuranate-like structure are fused together at regular intervals by shared O_I atoms, to give what is effectively a crystallographic shear structure.

In our earlier work it had been concluded^{2, 3, 6, 7} that $K_2U_4O_{13}$ and $K_2U_6O_{19}$ existed as distinct compounds, with reproducible infra red spectra that suggested more than one environment for the uranyl group. A material of the composition $K_2U_5O_{16}$ could be interpreted as a mixture of these two phases. The diffraction patterns were partially indexed analytically, but not completely satisfactorily, and appeared to be related to $K_2U_2O_7$. The inter-sheet spacing (whether the c axis spacing of a hexagonal structure or the c^* spacing of a monoclinic or triclinic distortion) seemed unambiguously recognizable, and very similar to that of $K_2U_2O_7$. Hence the conclusion was drawn that these were also single sheet structures, involving only a change in the number of O_{II} atoms. Such a change, however, poses a serious problem, in that the $O_{II} : U$ ratio becomes 5 : 4 in $K_2U_4O_{13}$ and 7 : 6 in $K_2U_6O_{19}$. It is difficult to fit such numbers of O_{II} atoms into square or pentagonal coordination in a manner compatible with the fixed geometry of the uranium sub-lattice and the usual $U-O_{II}$ interatomic distances.

The question has accordingly been reinvestigated by preparing a series covering the composition range $K_2U_3O_{10}$ to $K_2U_8O_{25}$. As was found by CARNALL, WALKER and NEUFELD, the i.r. spectrum is more sensitive as a diagnostic technique than the X-ray diffraction patterns. These showed remarkable similarity throughout the series, with very small changes in the positions of the strongest lines, as would indeed be expected if the polyuranates were based on similar sheet structures in the

$a-b$ plane and similar inter-sheet spacings along the c axis. There were progressive changes in the intensity of lines, and the large number of closely spaced lines in the diffraction patterns suggested a structure or structures with a large unit cell. The i.r. spectra (Figure 2, Table 4) make it evident that the whole series is, however, a mixture of two phases that are nearly indistinguishable by powder diffraction methods.

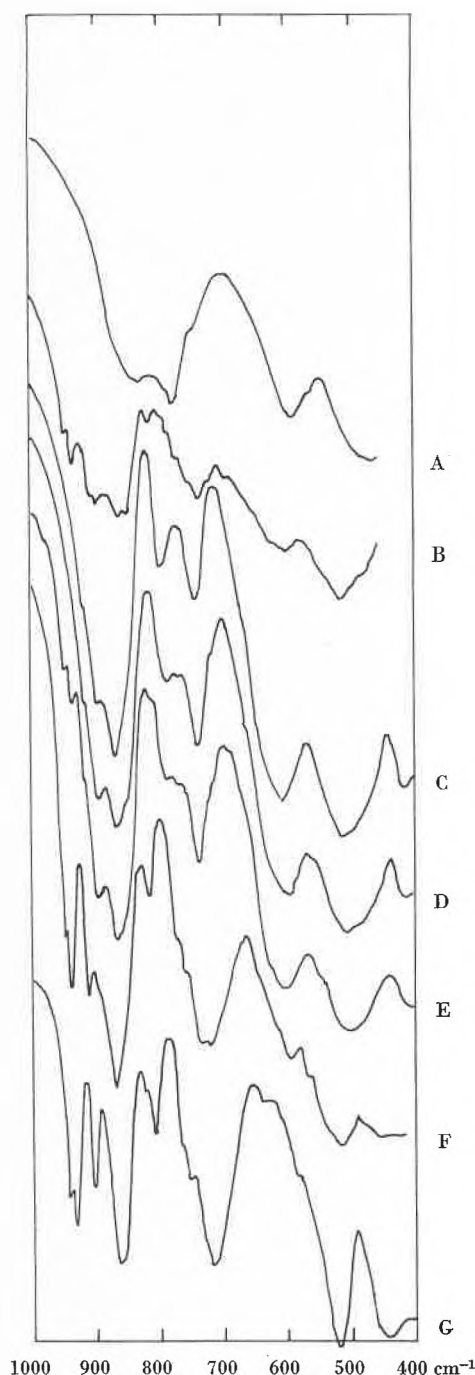


Fig. 2. I.r. absorption spectra of the series $K_2O \cdot nUO_3$ ($n = 2$ to 8). A: $K_2U_2O_7$, B: $n = 3.03$, C: $n = 4$, D: $n = 5$, E: $n = 5.58$, F: $n = 6$, G: $n = 7.97$

Table 4. Infra red frequencies of potassium polyuranate preparations

Material	ν , cm^{-1}									
K_2O , 3.03 UO_3	946 (w)	933 (w)	900 (s)	860 (s)	848	814 (w)	773 (s,br)	735	720 (s,br)	594 (s)
K_2O , 3.68 UO_3	895 (vw)	870 (s)	791 (w)	745 (w)	602 (s)	502 (s,br)	412			
K_2O , 4 UO_3	900 (vw)	872 (s)	817 (w)	770 (s,br)	725 (s)	600 (s)	520 (s,br)	450		
K_2O , 5.58 UO_3	946 (vw)	936 (w)	900 (w)	868 (s)	790 (w)	775 (w)	605 (s)	505 (s,br)		
K_2O , 6 UO_3	947	936 (s)	900 (w)	870 (s)	830 (s,br)	817	770 (s,br)	760 (s,br)	725 (s)	520 (s)
K_2O , 7.97 UO_3	942 (w)	930 (s)	906 (m)	810 (mw)	755 (s,br)	720 (s)	520 (s)	446 (s)		450 (br)
Hand picked red polyuranate crystals	910 (w)	898	882 (w)	866 (s)	787 (m)	736 (s)	598 (s,br)			

s strong, m medium, w weak intensity, br broad.

The lambent red-orange preparation K_2O , 3.03 UO_3 already shows a quite different i.r. spectrum from that of $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$. Hence there is at least one defined phase with $n > 2$, and probably around 3, in the potassium polyuranate system. With increase in the UO_3 : K_2O ratio, from 3.03 to 6, a shoulder at 910 cm^{-1} and peak at 898 cm^{-1} grow progressively and the supposed $\text{K}_2\text{U}_4\text{O}_{13}$ shows no distinctive features other than those of the mixture. The very sharp peaks at 943 cm^{-1} , 936 cm^{-1} and 910 cm^{-1} increase progressively up to K_2O : 7.97 UO_3 , when they are the strongest features in the uranyl stretching region and there are only vestiges of the spectrum associated with " $\text{K}_2\text{U}_3\text{O}_{10}$ ". There are also marked and consistent changes, concurrently, in the $400\text{--}750 \text{ cm}^{-1}$ region that has been assigned to O_{II} vibrational modes.

There is thus evidence for two, and only two, polyuranates in the composition range $3 < n < 8$. One of these has $n > 8$ and is present in very small amount in K_2O , 3.03 UO_3 . If it can be assumed that this sample had reached an equilibrium phase composition in the solid state reaction by which it was prepared, the red polyuranate has $n < 3$. For reasons considered below, it is likely that this phase cannot be assigned a simple formula $\text{K}_2\text{U}_3\text{O}_{10}$.

As prepared, all the samples were microcrystalline, but long annealing of " $\text{K}_2\text{U}_4\text{O}_{13}$ " and " $\text{K}_2\text{U}_6\text{O}_{19}$ " at 900°C in air gave crystals visible under the microscope. It was subsequently established by microscopy that all the series contained two components of the same physical appearance. Reflected light microscopy of a polished compact, and microprobe analysis, indicated that the two phases were apparently intergrown, pointing to some topotaxial relation between them. One phase consisted of dull red crystals, ultimately obtained in laths up to $0.005\text{--}0.010 \text{ cm}$ in length; the other was darker in colour, with more nearly isometric habit and much smaller particles. Since all these materials have similar high densities, selective flotation is impossible, but the difference in size and habit of the crystals made it possible to effect a partial separation by elutriation with toluene into a coarse fraction, enriched in the red phase, and a fine particle fraction enriched in the higher polyuranate.

These differed in i.r. spectrum, that of the fines (Figure 3) showing considerable enhancement of the peak assigned to the high polyuranate. The diffraction patterns of the two fractions showed that the strong lines must nearly coincide; these include reflections most directly related to the simple hexagonal sub-cell, which is thus probably a common structural motif, with small dimensional differences between the two phases, leading to imperfect superposition of lines in the mixed reaction

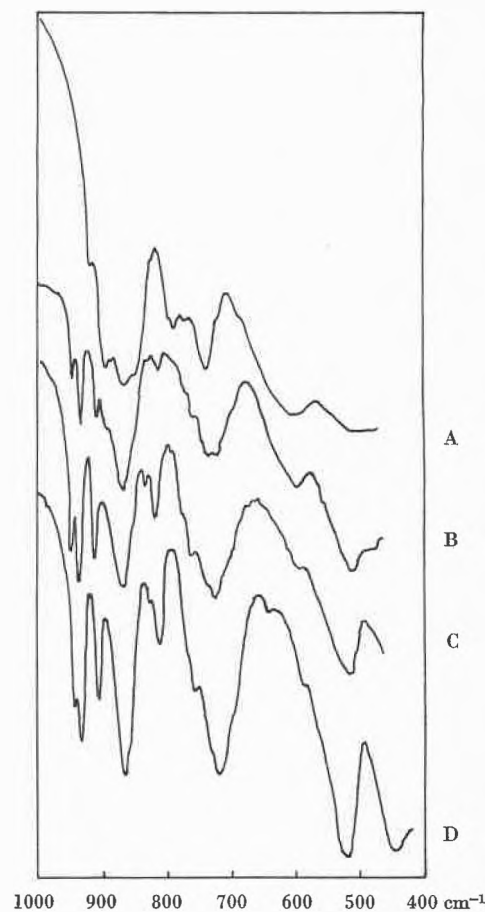


Fig. 3. I.r. absorption spectra of the components of polyuranate preparations. A Hand picked crystal of lower polyuranate. B Coarse particle fraction, enriched in lower polyuranate. C Fine particle fraction, enriched in higher polyuranate. D K_2O , 7.97 UO_3

products. X-ray diffractometry showed that the strong lines differed in contour as between the two fractions, and this change in line contour is responsible for the small and rather erratic changes in the measured position of the diffraction lines as the whole composition series is traversed. In addition, the diffraction pattern of the fine fraction is rich in closely spaced lines at fairly low θ , indicative of at least one long spacing.

Sufficient single crystals of the red "triuranate" could be picked out by hand for i.r. spectroscopy, electron diffraction and single crystal X-ray work. The i.r. spectrum (Figure 3, Table 4) agrees closely with that of the K_2O , $3.03 UO_3$ preparation, confirming that the compound is close to the triuranate composition. The small peak at 910 cm^{-1} may be a vestige of the strong absorption at $910\text{--}946\text{ cm}^{-1}$ characteristic of the higher polyuranate, and arising from inclusions or small overgrowths of the latter. The strongest absorption is in the region characteristic of the asymmetric stretch of the "simply linked" uranyl group, but at a higher frequency (i.e. rather shorter bond length) than in $K_2U_2O_7$. The complex profile may indicate that more than one site symmetry is involved.

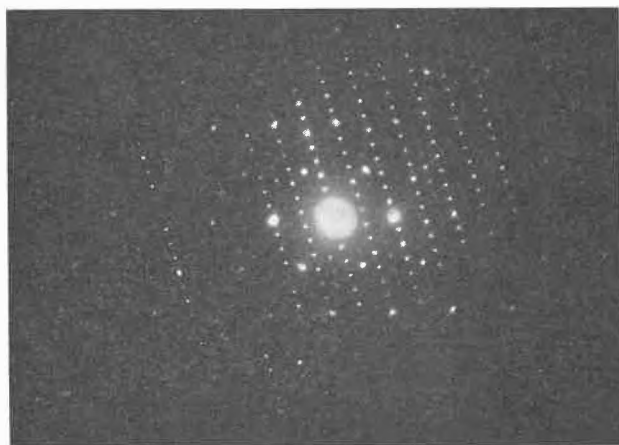


Fig. 4. Electron diffraction pattern of potassium polyuranate ($n \sim 3$). Near-basal plane section of reciprocal lattice, showing the prominent U_3O_8 -like sub-cell

A single crystal X-ray examination is at a very preliminary stage, only tentative conclusions can be drawn. However; electron diffraction (kindly carried out by Dr. R. J. D. TILLEY) revealed several cross sections of the reciprocal lattice (Figure 4), one of which displayed perfect hexagonal symmetry and was assigned to a hexagonal lattice of side a approximately $12.35\text{ \AA}$. In Figure 4, the most intense spots correspond in position to the (200) reflections of the recurrent hexagonal uranium network, as indexed (e.g. in the high temperature modification of U_3O_8) for a cell of side $\sqrt{3} a_H$, where a_H is the U-U distance in the basic network. These spots grew in intensity during observation, and close examination showed that they were then double. Their enhanced

intensity is probably due in part to some decomposition in the electron beam to form U_3O_8 (or possibly $K_2U_2O_7$) of very slightly different cell dimensions, but in perfect epitaxy with the red polyuranate. The latter can thus be assigned basically the same pseudohexagonal arrangement of uranium atoms. The relation between structures is that the (200) sub-cell spots translate into (310) of the true reciprocal lattice net: $a(\text{polyuranate}) = \frac{\sqrt{39}}{2} a_H$.

Preliminary work on WEISSENBURG and oscillation photographs shows that the third axis is orthogonal to this hexagonal sheet, with $c = 14.09\text{ \AA}$. The strongest X-ray reflections can be indexed in terms of a smaller sub-cell, with $a = 6.90$, $c = 7.045\text{ \AA}$. As in other compounds of this series, the superstructure must arise from small displacements of the uranium atoms from the idealized hexagonal positions.

The orthorhombic cell tentatively assigned would contain 26 uranium atoms in the basal plane. Whether it be a 1- or a 2-layered structure, the probable formula of this compound must reflect this, and is likely to be of the general type $K_{2x}U_{26}O_{78+x}$, with $2x:26 \sim 1:3$. On this basis the simplest possibilities would appear to be $K_8U_{13}O_{48}$ (K_2O , $3.25 UO_3$) or $K_2U_{26}O_{87}$ (K_2O , $2.89 UO_3$) or $K_{10}U_{13}O_{49}$ (K_2O , $2.6 UO_3$). The spacing between layers appears to be about 7% greater than in $K_2U_2O_7$. Much the same increase of spacing can be recognised in the sodium polyuranate reported by CARNALL, WALKER and NEUFELD. New experiments have completely confirmed their findings, except that additional low angle lines found in Guinier camera diffraction patterns suggest that their unit cell is a submultiple of the true cell. In all compounds of this type, the underlying nearly hexagonal network of uranium atoms at $3.90\text{--}3.96\text{ \AA}$ spacing prescribes certain metrical relations between the axes in the basal plane of any orthorhombic cell. It may be noted that their assignment, $a = 6.68$, $b = 12.50$, $c = 9.18\text{ \AA}$ contains the relations $a = \sqrt{3} \times 3.854\text{ \AA}$, $3c = 7 \times 3.933\text{ \AA}$. It is therefore probable that the c axis should be tripled, and the assignment of b and c axes interchanged for homology with other compounds in this series, giving a unit cell $a = 6.68$, $b = 27.54$, $c = 12.50\text{ \AA}$, corresponding to a cell $\sqrt{3}a_H \times 7a_H$, with layers $\frac{1}{2}c = 6.25\text{ \AA}$ apart. This inter-sheet spacing is 5.5% larger than that ($5.914\text{ \AA}$) in $Na_2U_2O_7$. Since the cohesive forces along the c axis are chiefly the electrostatic interactions between the alkali metal cations and the anionic sheets, the decreased alkali metal:uranium ratio may well account for the observed small expansion. An inference from this is that the change in U:O ratio, from diuranate to polyuranate, does arise from a decrease in the number and a change in the coordination of the O_H atoms.

The second constituent of the polyuranate preparations is that characterised by very strong and sharp i.r. absorption at 946 , 936 and 910 cm^{-1} . This has not yet been obtained pure or macrocrystalline; it is, however,

the major component of K_2O , 7.97 UO_3 . The diffraction pattern has not yet been indexed, but reflections associated with the small hexagonal sub cell are present. The i.r. absorption can be compared with the strong, sharp peaks found by CARNALL, WALKER and NEUFELD at 920 cm^{-1} for the higher sodium polyuranate to which, on cogent grounds, they assign the composition Na_2O , 12.7 UO_3 . For this, they give the cell dimensions $a = 6.807$, $b = 15.934$, $c = 8.254\text{ Å}$ —i.e. $a = \sqrt{3} \times 3.931$, $b = 4 \times 3.983\text{ Å}$, or a structure with sheets $\sqrt{3}a_H \times 4a_H$, 4.127 Å apart. This inter-sheet spacing is characteristic of that between layers in continuously linked $-O_I-U-O_I-U-$ structures (e.g. in U_3O_8 , 4.149 Å) and it may be inferred that the higher sodium polyuranate has this structure. It is very probable that K_2O , nUO_3 ($n \geq 8$) is also of the same type.

Two unanswered questions follow from this inference. The continuous linkage of sheets through O_I atoms appears to fix the $U-O_I$ bond length unambiguously at 2.07 Å—a long $U-O_I$ bond, for which a low asymmetric stretching frequency would be predicted. A similar high frequency is found in $\alpha-UO_3$, but there is no absorption in this region from U_3O_8 . CARNALL, WALKER and NEU-

FELD have discussed this problem; the higher potassium polyuranate adds another example of the anomaly. The second question is the location of the cations in these structures. With normal interionic distances they cannot be accommodated between the layers. In unpublished work we have found a considerable number of phases derived directly from U_3O_8 by the introduction of alkali metal cations and large divalent cations (e.g. Ba^{2+} , Pb^{2+}) into the U_3O_8 structure. These are mixed valence phases with at least an observable composition range, $M_xU_3O_{8 \pm y}$. The sodium and potassium polyuranates appear to be analogous, but are uranium(VI) compounds. Until a complete structure determination has been made, their constitution remains obscure, but it would appear inescapable that other cations can occupy uranium atom sites in the basic hexagonal network.

This revised appraisal of the potassium polyuranate owes much to the earlier work of Mrs. D. G. KEPERT and Dr. J. G. ALLPRESS, whose names should be coupled with the author's. Thanks are due to Dr. R. J. D. TILLEY for his valuable electron diffraction work and to Professor LEROY EYRING, for experimental facilities afforded to the author at Arizona State University during a stay in his department.

Einige allgemeine Betrachtungen zum Problem der elektrochemischen und katalytischen Reaktivität von Manganoxiden

Von J. BRENET

Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide, Université de Strasbourg (France)

Professor Walter Feitknecht gewidmet

Summary

The studies carried out during the last years in the laboratory of the author have shown how the problem of reactivity of manganese oxides can now be tackled. Particularly the relationships between electrochemical and catalytic properties and physical properties of the oxides have been investigated. The influence of ions of variable valencies has been studied in consideration of the presence of acidic OH-groups.

These investigations have led to technical processes by which a product known as "phylodine" is manufactured. Finally a general basic notion of active oxides is formulated.

Das Problem der elektrochemischen und katalytischen Reaktivität von Braunstein bleibt stets aktuell für alle Untersuchungen auf dem Gebiete der elektrochemischen Energieumwandlungszellen, in welchen diese Mangan-dioxide die Kathode bilden.

Die seit über dreißig Jahren von FEITKNECHT und seinen Mitarbeitern fortgesetzten, bedeutenden Arbeiten bilden einen wichtigen Beitrag zur Aufklärung der Fragen nach Struktur und Bildungsmechanismen von mehreren Braunsteinvarietäten.

FEITKNECHT und Mitarbeiter¹ haben als erste gezeigt, daß die chemische Reduktion der Gamma-Dioxide sehr

ähnlich verläuft wie die rein kathodische Reduktion. Die Autoren haben bei dieser chemischen Reduktion das Eintreten einer Gitter-Dehnung des $\gamma-MnO_2$ bewiesen, wie wir es bereits bei einer kathodischen Reduktion getan hatten². Diese Ergebnisse wurden seither von zahlreichen Autoren vollauf bestätigt, manchmal sogar unter experimentellen Bedingungen, welche von denen FEITKNECHTS oder den unsrigen abwichen. Dies scheint uns zu bestätigen, daß die Mechanismen in allen Fällen die gleichen sind: sie entsprechen einem Elektronen-Durchtritt in der festen Phase, wie er seither auch für die Reduktion anderer Oxide, wie derjenigen von Nickel und Blei, angenommen wird. Diese Fälle der Reduktion können wir somit als eigentliche elektrochemische Reduktionen betrachten³.

Aber auch nach Abklärung der Reaktionsmechanismen bleibt die Frage nach der Reaktivität. Die Untersuchung der Reaktivität setzt nämlich eine kinetische Untersuchung der Reduktion voraus. Diese Kinetik ist aber von wesentlicher Bedeutung, wenn man die Umsetzung der größtmöglichen chemischen Energie per

Zeiteinheit in allen Typen elektrochemischer Zellen erreichen will. Ferner sollen die entsprechenden Reaktionen während einer beliebig großen Zeitspanne ablaufen.

Die seit mehr als zwanzig Jahren von uns durchgeführten Untersuchungen befassen sich mit dieser allgemeinen Problemstellung: Im wesentlichen beruhen sie auf einigen grundlegenden Gedanken, die wir bereits mehrmals zum Ausdruck gebracht haben^{2,4}:

- a) Zwischen der elektrochemischen Reaktivität der Mangandioxide und ihrer katalytischen Aktivität besteht immer ein enger Zusammenhang.
- b) Die Eigenschaften der Oxide müssen im Lichte unserer Kenntnisse des festen Zustandes betrachtet werden, hauptsächlich jener über aktive Körper, Halbleiter und nicht-stöchiometrische Festkörper.
- c) Der Elektronenaustausch erfolgt in der festen Phase, da eine Reduktion der Mn^{IV} -Ionen zu Mn^{III} und Mn^{II} vorliegt. Die Reaktivität hängt von den physiko-chemischen Eigenschaften des Festkörpers und von den im Festkörper selbst ablaufenden Umwandlungen ab.
- d) Diese Austauschvorgänge sind notwendigerweise mit bestimmten Eigenschaften der aktiven Körper verknüpft, daher ist das Problem ziemlich verwickelt. Von diesen Eigenschaften und Größen seien die folgenden erwähnt: das Fermi-Niveau der Oberflächen-elektronen, das innere elektrische Potential φ , das Oberflächenpotential χ und dadurch die Austrittsarbeit Φ , die elektrochemisch aktive Fläche und ihre Zusammenhänge mit der durch physikalische Adsorption gemessenen Fläche, der Diffusionskoeffizient des Wasserstoff-Ions im Festkörper, die elektrische Leitfähigkeit, die Halbleiterfähigkeit, die magnetischen Eigenschaften, der Austauschstrom i_0 , der wirkliche und der scheinbare Durchtrittskoeffizient, die Durchtrittsschicht und die Diffusionsschicht in der Umgebung eines jeden reagierenden Bereichs des Festkörpers.
- e) Es ergibt sich, daß eine Untersuchung der Phasengrenze zwischen fester Phase und Lösung nötig ist, die jedoch leider nicht wie bei einer kompakten Elektrode durchgeführt werden kann.
- f) Schließlich wird man ganz logischerweise dazu veranlaßt, einerseits die Beziehungen zwischen elektrochemischer und katalytischer Reaktivität zu studieren und andererseits nach der Möglichkeit allgemeiner Verfahren zu suchen, die es erlauben würden, diesen Oxiden eine so hohe Reaktivität wie möglich zu verleihen.

Die Untersuchung der Reaktivität eines Braunsteins

Eine solche Studie muß zwei Aspekte berücksichtigen, einen elektrochemischen und einen chemischen.

Was die elektrochemische Seite anbetrifft, haben wir mit BALEWSKI⁵ nach einem Verfahren gesucht, das er-

möglichen würde, bei gleichbleibendem Strom den Potentialbereich zu bestimmen, in welchem das Dioxid das Maximum seiner Kapazität per Masseneinheit abgeben kann.

Mit einem solchen Verfahren wird es möglich, zwei Dioxide miteinander zu vergleichen. Ferner wird angestrebt, das Verhältnis von zwei Oxiden in einer Mischung so zu bestimmen, daß die Leistungsfähigkeit der Mischung größer ist als diejenige der reinen Komponenten.

In dieser Hinsicht konnten wir die besondere Rolle des Diffusionskoeffizienten des H^+ -Ions im Festkörper feststellen, in Übereinstimmung mit bereits früher von mehreren Autoren vertretenen Anschauungen^{4,6,7,8}.

In chemischer Hinsicht haben wir die Rolle der sauren OH-Gruppen untersucht, deren Vorhandensein bei den hochreaktiven Oxiden heute nicht mehr bezweifelt wird. Diese Gruppen, deren Bestehen wir im Hinblick auf die Ähnlichkeit mit den hochreaktiven Zinkoxiden schon im Jahre 1949 vermutet hatten⁹ und deren Rolle wir in der Folge mehrmals näher bestimmen konnten^{11,12}, sind seither von GLEMSER und Mitarbeiter¹⁰ durch Ultrarot-Spektroskopie experimentell erwiesen worden. Sie spielen eine wesentliche Rolle in der Anfangsphase der Reaktivität der Dioxide¹¹.

Dies leitete uns zu einer neuen Methode, die für die Erfassung der aktiven Gruppen von Aktivkohlen ausgearbeitet wurde¹³. Mit LE TRAN^{14,15} konnten wir auch ihre Rolle im Reaktionsmechanismus ermitteln. Gegenüber anderen Methoden (CAHOON, DROTSCHMANN) hat die unsrige den Vorteil, die Substanz nicht zu zerstören. Sie beruht auf den Vorgängen an der aktiven Oberfläche, deren Größe nicht in einem einfachen Zusammenhang steht zu der mit der klassischen BET-Methode gemessenen Fläche.

Wir konnten die Vorgänge noch näher bestimmen, als wir zum erstenmal die Möglichkeit hatten, in den aktiven Dioxiden das molekulare Konstitutionswasser von dem von der Zerstörung eben dieser sauren OH-Gruppen herrührenden Wasser zu unterscheiden¹⁶.

Es ergab sich so die Möglichkeit, wenigstens eine Größenordnung für das Verhältnis zwischen der Anzahl der OH-Gruppen und der Anzahl der Konstitutionswassermolekeln anzugeben.

Aus dieser zweifachen Serie Arbeiten ging hervor, daß die BET-Fläche ungefähr 10mal größer ist als die reaktive Fläche. Ebenso sind die Oberflächen-OH-Gruppen um 20- bis 30mal weniger zahlreich als die gesamten im Oxid vorhandenen OH-Gruppen.

Diese Untersuchungen ermöglichen es jetzt, die Entwicklung der Frage der Reaktivität von Braunstein unter ziemlich neuen Gesichtswinkeln zu betrachten.

In der Tat müssen – und können – den unsrigen ähnliche Untersuchungen angestellt und parallel auf den Gebieten des Paramagnetismus^{17,18,19}, des Thermomagnetismus²⁰ und der Halbleitfähigkeit durchgeführt werden^{21,22}. Ebenso müßten die Veränderungen der BET-Fläche und der reaktiven Fläche bei teilweisen

chemischen oder elektrochemischen Reduktionen im einzelnen untersucht werden. Nach unseren ersten Ergebnissen²⁴ haben wir allerdings nicht den Eindruck, daß die Reduktion sich merklich auf die BET-Fläche auswirkt.

Auch die Entstehungsbedingungen dieser aktiven Oxide müssen im Zusammenhang mit den auf chemischem und elektrochemischem Wege bestimmten Reaktivitäten festgelegt werden.

Wie man weiß^{25, 26, 27}, ist es durchaus möglich, die Darstellungsweise so abzuändern, daß die Reaktivitäten beeinflusst werden. Dies ist der Fall bei den technisch unter dem Namen «Philodyne» bekannten Produkten, die wir vor etwa fünfzehn Jahren entwickelt haben. Diese Oxide können in sehr reinem Zustand untersucht werden, so daß die Einwirkungen der in technischen Produkten normalerweise vorhandenen Verunreinigungen ausgeschaltet sind. Dadurch wird es möglich, für die einzelnen Faktoren – Struktur, Oxydationsgrad, physikochemische und elektrochemische Daten und besonders Austauschstrom i_0 – eines jeden Dioxids die Einwirkung auf die elektrochemische und die katalytische Reaktivität ins Auge zu fassen²⁸.

Die Mechanismen der Reduktion von aktiven Oxiden

Will man sich die Zusammenhänge zwischen den erwähnten physiko-chemischen Eigenschaften und der Reaktivität erklären, so scheint es unumgänglich, die Mechanismen der Reduktion an sich näher zu betrachten.

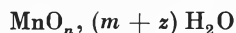
Zu diesem Zweck benutzen wir die allgemeine Schreibweise für die Manganoxide, die wir anfänglich mit BALEWSKI²⁹ für die Dioxide angenommen hatten.

Sie werden folgendermaßen formuliert:



worin n als mittlerer Oxydationsgrad, z als Hydroxylationsgrad und m als Hydratationsgrad bezeichnet wird.

Diese Formulierung läßt sich auch zusammengefaßt schreiben als:

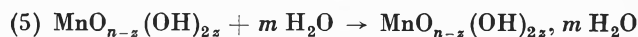
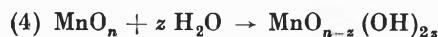
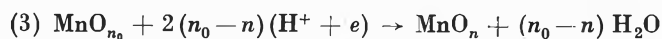
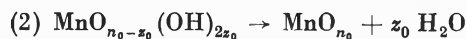
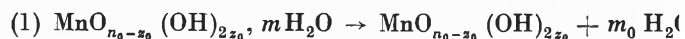


Diese letztere Ausdrucksweise hat den Nachteil, das Vorhandensein der für die Eigenschaften dieser Stoffe so wichtigen sauren OH-Gruppen nicht hervorzuheben; wir ziehen deshalb die erste Formulierung vor.

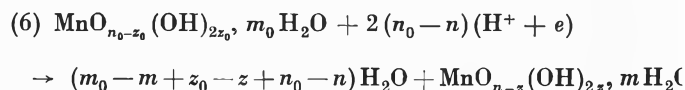
Schon seit langem hatten wir festgestellt³⁰, daß die Reduktionsmechanismen von der β - oder γ -Struktur abhängen. Zudem ist es unseres Erachtens ziemlich heikel, die Reduktion z.B. in den Kathoden von elektrochemischen Zellen vom Typ «Leclanché» in einer einzigen Gleichung zu formulieren. Man muß nämlich neben einer Gleichgewichtsreaktion des Oxids auch den kinetischen Aspekt seiner Veränderung mit in Betracht ziehen.

Nichtsdestoweniger scheint es uns möglich, durch die von uns angenommene allgemeine Formulierung Reaktionen zu schreiben, die auch hinter dem kinetischen Aspekt betrachtet werden können.

Wir haben also folgende Serie vorgeschlagen³⁰:



Daraus folgt die Gesamtreaktion:



Hieraus ersieht man die Bedeutung der beiden Ausdrücke

$$(7) \quad f = n_0 - n - (z - z_0) \quad \text{und}$$

$$(8) \quad g = f + m_0 - m.$$

Die Reduktion erfolgt natürlich bei

$$n_0 > n.$$

Praktisch jedoch wissen wir, daß ein hochreaktives Oxid bedingt ist durch:

$$z_0 \text{ [Ausgangshydroxylationsgrad]} \neq 0$$

$$n_0 \text{ [mittlerer Oxydationsgrad]} \text{ annähernd} = 2$$

Eine weitere notwendige Voraussetzung ist das Bestehen einer Beziehung vom Typ g zwischen den Anfangs- und den Endwerten der Variablen.

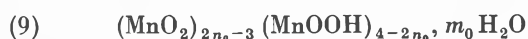
Zudem besteht, wie GABANO-LAURENT³¹ und wir selbst³⁰ es gezeigt haben, notwendigerweise eine lineare Beziehung zwischen $z + m$ und n . Da wir seit kurzem z und m unterscheiden können^{16, 32}, folgt daraus eine lineare Beziehung zwischen z_0 und n_0 , wobei n_0 wenig kleiner ist als 2.

Besteht aber eine Beziehung zwischen z und n , so kommen wir zu einer Formulierung vom gleichen Typ wie die von VETTER³³ oder die analoge von BROUILLET und Mitarbeitern³⁴.

Da im allgemeinen, wie LARAGNE³² experimentell nachgewiesen hat,

$$z = 2 - n,$$

haben wir mit COEFFIER gezeigt³, daß die VETTERSche Formulierung sich für das Dioxid in seinem unreduzierten Ausgangsstadium wie folgt schreiben läßt:

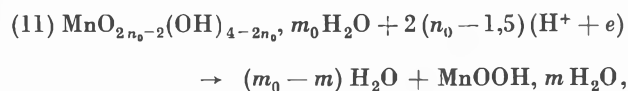


Für γ -artige Dioxide können wir Gitterdehnung beobachten, sofern n größer ist als 1,5. Bei Untersuchungen verschiedener Eigenschaften durch GABANO¹⁹ zeigte sich, daß bei Werten nahe von 1,7 für n gewisse Diskontinuitäten erscheinen. LARAGNE²³ hat vor kurzem diese Werte bestätigen können. Die Gitterdehnung der aktiven Dioxide vom Typ γ entspräche dem Fall, in dem n diese Diskontinuitätswerte übersteigt.

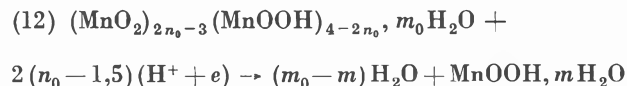
Erreicht man für n den Endwert von 1,5, so wird aus der Beziehung (5), gemäß $z = 2 - n$:



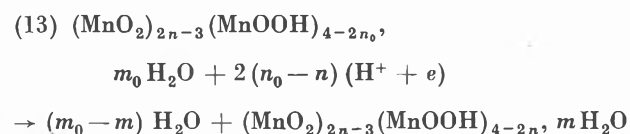
Aus der Gesamtreaktion (6) ergibt sich dann, wenn $n = 1,5$:



was sich, gemäß der Formulierung von COEFFIER-BRENET, wie folgt schreiben läßt:



Wenn die Reduktion bei einem von 1,5 verschiedenen n -Wert stillsteht, so ergibt sich:



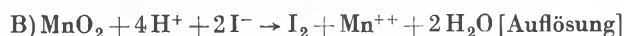
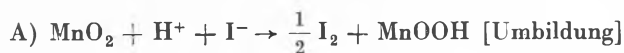
Diskussion dieser Ergebnisse

Mit dieser Formulierung der Reduktionsmechanismen entsteht eine Schwierigkeit:

In der Beziehung (12) erscheint, als feste Lösung im Dioxid, die Gruppe $(\text{MnOOH})_{4-2n_0}$, die anscheinend dem Vorhandensein der sauren OH-Gruppen auf dem aktiven Oxid entspricht.

Nun hat kürzlich LARAGNE²³ in seiner Arbeit über die Reduktion von γ - MnO_2 in Anwesenheit von Essigsäure im wasserfreien System KI-DMF festgestellt, daß die Zahl der sich bildenden MnOOH-Gruppen ein Maximum erreicht und danach wieder abnimmt.

Dieses Maximum läßt sich erklären durch die Betrachtung der beiden symbolischen Reaktionen:



Das bedeutet nach unserer Meinung, daß die Form von MnOOH, die durch die Reduktion von Mn^{4+} -Ionen entsteht, wirklich verschieden ist von der Form von MnOOH, die im aktiven Dioxid schon existiert.

Die $(\text{MnO}_2)_{2n_0-3}$ -Gruppen des aktiven Dioxids werden demnach gemäß den beiden Schemen A und B reduziert.

Das Maximum der Kurve läßt sich ganz gut durch den Antagonismus der Reaktionen A und B erklären. Bei Vorherrschen von A befindet man sich auf dem aufsteigenden Kurventeil, und wenn B überwiegt, befindet man sich auf dem absteigenden Teil.

Übrigens beobachtete man bei einem nicht reaktiven Braunstein wie β - MnO_2 kein Ausscheiden von Iod. Hingegen kann man Mn^{2+} -Ionen in der Lösung quantitativ bestimmen.

Durch Analyse verfolgt man die Variation von n_0 bis $n = 1,5$. Nun aber liegt das Maximum der Kurve nahe beim Werte von 1,7 für n . Solange also n von n_0 bis etwa 1,7 variiert, verbleiben genügend reduzierbare MnO_2 -Gruppen, um die Reaktionen der Typen A und B in Gang zu halten.

Ist n kleiner als etwa 1,7, so sind die MnO_2 -Gruppen größtenteils in ein Suboxid einbezogen, das sich Mn_2O_3 - oder gar Mn_3O_4 -ähnlichen Oxiden nähert.

Das kann aber unseres Erachtens nur dann der Fall sein, wenn die anfänglichen sauren OH-Gruppen zum größten Teil neutralisiert sind.

Das Vorhandensein von sauren OH-Gruppen ist aber verbunden mit der Gegenwart von Mn^{3+} -Ionen. Im Laufe der Reduktion werden wohl Mn^{4+} -Ionen zu Mn^{3+} reduziert, wobei O^{--} -Ionen entstehen, die dann in OH übergehen. Diese OH-Gruppen mögen auch noch einen gewissen sauren Charakter besitzen, jedoch bilden sie sich mehr und mehr im Innern der Masse, da die Reduktion von Mn^{4+} zu Mn^{3+} sich ja in der festen Phase vollzieht. Deshalb sind diese OH-Gruppen immer weniger zugänglich für die Oberflächenreaktionen.

Gemäß (12) bildet sich MnOOH vom Typ Manganit. Vom rein formellen Gesichtspunkt aus gesehen, ist der chemische Symbolismus annehmbar, doch vermag er nicht die $(\text{MnOOH})_{4-2n_0}$ -Gruppe des unreduzierten Dioxids von der durch die Reduktion gebildeten $(\text{MnOOH})_{4-2n}$ -Gruppe zu unterscheiden. Mehrere Autoren⁸ vertreten – unserer Meinung nach mit Recht – die Ansicht, daß die MnOOH_{4-2n} -Gruppe zuerst dem Groutit-Struktursystem nahe kommt, zumindest solange n nicht zu sehr von seinem Ausgangswert n_0 abweicht. Es dürfte bekannt sein, daß wir die Groutit-Struktur bereits bei den Reduktionsprodukten nachgewiesen haben³⁷, was auch von LAURENT und seinen Mitarbeitern³¹ bestätigt wurde. Aber die Groutit-Struktur ist weniger stabil als die Manganit-Struktur. Wenn

die Reduktion weit genug fortschreitet, ist zu erwarten, daß die MnOOH -Gruppen sich mehr und mehr der Manganit-Struktur nähern, da man ja letzten Endes Manganit erhält.

Experimentell ist es nun erwiesen, daß Manganit keinen sauren Charakter aufweist und daher kein Ionen-Austauschvermögen besitzt.

Man kann auch annehmen, daß im Ausgangsprodukt die $(\text{MnOOH})_{4-2n_0}$ -Gruppen durch eine Art Epitaxie in der Ramsdellit-artigen $\gamma\text{-MnO}_2$ -Struktur stabilisiert sind. Bei der Reduktion bilden sich dazu parallel die $(\text{MnOOH})_{4-2n}$ -Gruppen, die zu Manganit übergehen, überwiegend im Innern und nicht an der Oberfläche, wo doch die sauren OH-Gruppen des Ausgangsproduktes an der Oberfläche liegen.

Die $(\text{MnOOH})_{4-2n_0}$ -Gruppen des Ausgangsproduktes können auch noch weiter reduziert werden unter Bildung von Mn^{2+} . Auf jeden Fall verschwinden auch diese Gruppen vom Typus Groutit. Man kann sogar annehmen, daß die in die Lösung übergehenden Mn^{2+} -Ionen wenigstens zum größten Teil von der Reduktion der Mn^{3+} -Ionen der Groutit-artigen Gruppen herrühren.

Das Vorhergehende scheint gut übereinzustimmen mit den von LABAT und GABANO¹⁹ beobachteten paramagnetischen Veränderungen eines Braunsteins im Laufe einer chemischen Reduktion. Auch das effektive magnetische Moment steigt plötzlich an bei ungefähr den gleichen n -Werten. Das Ansteigen der gegenseitigen Wirkungen zwischen benachbarten paramagnetischen Ionen weist auf ein Auftreten einer antiferromagnetischen Struktur hin, denn das effektive Moment steigt ebenfalls an bei gleichzeitigem Abschwächen der Reaktivität.

Demnach lägen also gleichzeitig eine plötzliche Änderung des Gitters und ein starkes Abfallen der Reaktivität vor.

Vom elektrochemischen Gesichtspunkt aus gesehen, hängt das Redox-Potential der Reaktion (13) vom pH-Wert ab, gemäß

$$(14) \quad U_h = U_{0h} - 0,06 \text{ pH},$$

worin das Normalpotential U_{0h} eine Funktion der chemischen Standard-Potentiale der Reaktionsglieder und folglich der chemischen Potentiale ist.

$$\mu_{0(\text{ox})} \text{ von } \text{MnO}_{2n_0-3} (\text{MnOOH})_{4-2n_0}, m \text{ H}_2\text{O}$$

$$\mu_{0(\text{red})} \text{ von } \text{MnO}_{2n-3} (\text{MnOOH})_{4-2n}, m \text{ H}_2\text{O}$$

sowie des Ausdrucks $m_0 - m$ seinerseits abhängig vom Hydratationszustand des Ausgangs-Dioxids und des reduzierten Endproduktes.

Die Kenntnis von $\mu_{0(\text{ox})}$ und $\mu_{0(\text{red})}$ wäre also vorauszusetzen. Nun können diese beiden Größen mittels thermodynamischer Betrachtungen³⁵ berechnet werden. Aus-

gangspunkt bilden die theoretischen Darlegungen von VETTER³³ über die Metalloxide.

Vom kinetischen Gesichtspunkt müßte die zeitliche Variation von n z.B. bei gleichbleibender Stromstärke verfolgt werden. Dieses bedeutende Gebiet scheint bisher noch nicht erforscht worden zu sein. Wir haben jetzt in dieser Richtung Versuche unternommen. Wir hoffen, durch diese Untersuchungen u.a. zu dem Austauschstrom i_0 des Dioxids zu gelangen. Darauf wären wir dann in der Lage, uns mit der Reversibilität der Elektrode sowie mit dem Durchtrittskoeffizienten der Substanz zu befassen. Die Kenntnis dieser Größen ist nämlich wichtig, wenn wir die eigentliche absolute Reaktivität errechnen wollen, können wir doch diese Reaktivität mit dem Austauschstrom und dadurch mit der Geschwindigkeitskonstante in Verbindung bringen.

Desgleichen können wir über den Durchtrittskoeffizienten zu den anderen Größen gelangen wie Fermi-Niveau der Oberfläche, also auch zum elektrischen Innenpotential und zum elektrischen Oberflächenpotential, zur Austrittsarbeit, mit Hilfe ähnlicher Betrachtungen wie die weiter oben erörterten.

Gleichzeitig können wir die Größen ermitteln, die mit dem Diffusionskoeffizienten der Wasserstoff-Ionen im Festkörper verknüpft sind. Deshalb glauben wir, daß es neben den Arbeiten von J. J. COLEMAN⁶, von BROUILLET und Mitarbeiter⁸, von GABANO und Mitarbeiter³ wichtig wäre, den absoluten Wert dieses Koeffizienten theoretisch zu berechnen, wie wir es jetzt auch unternommen haben^{23, 36}.

Das Problem der elektrochemischen und katalytischen Reaktivität

Die Mechanismen der Reduktion scheinen uns eng verknüpft zu sein gerade mit denjenigen, durch die eine Steigerung der anfänglichen Reaktivität hervorgerufen wird.

Die hohe Reaktivität wurde aber hauptsächlich mit sehr empirischen Mitteln erreicht^{25, 26, 27}.

Wir denken, daß es heute möglich wäre, sich auf besser begründete Betrachtungen zu stützen.

Wir müssen dabei folgende Ziele anstreben:

- dem Produkt einen protonisch sauren Charakter verleihen,
- ein so hohes positives Potential wie möglich erreichen,
- also ein hohes Oxydationsvermögen verleihen.

Diese Leitgedanken können entweder durch chemische oder durch elektrochemische Methoden in die Praxis umgesetzt werden.

Es scheint uns aber viel wichtiger, danach zu trachten, diese Reaktivität mit den besonderen Eigenschaften des Festkörpers in Verbindung zu bringen. In diesem Sinne haben wir versucht, von uns früher formulierte Ansichten bezüglich der aktiven Zustände des Festkörpers genauer zu begründen.

Gestützt auf die theoretischen Studien von GOODENOUGH³⁸ über TiO_2 , haben wir das Energiediagramm für $\beta\text{-MnO}_2$ aufgestellt³⁹. Es basiert auf der Theorie des Kristallfeldes. Allerdings muß man dabei die bandenförmige Erweiterung des e_g -Niveaus berücksichtigen, womit der Beweglichkeit der Träger Rechnung getragen wird.

Es ist klar, daß dieses Schema nur angenähert ist; aber für $\gamma\text{-MnO}_2$ ist es unzutreffend, weil man ja alle Liganden – O^{2-} , OH^- , H_2O – in Betracht ziehen und auch die Anwesenheit von Mn^{3+} -Ionen sowie die Lücken an Mn^{4+} ^{39, 40} berücksichtigen müßte.

Übrigens darf man auch nicht vergessen, daß es sich bei den elektrochemischen Vorgängen um Phasengrenzerscheinungen handelt. Deshalb müssen nicht nur die räumlichen Strukturen, sondern vor allem auch die Oberflächenstrukturen untersucht werden. Dabei kommen uns besonders die bekannten Daten über die Vorgänge der heterogenen Katalyse zunutze.

Um die Überspannungen am Oxid zu erniedrigen und dadurch die Geschwindigkeit der elektrochemischen Reaktionen zu erhöhen, muß man auf das Fermi-Niveau der Oberfläche des Festkörpers einwirken können.

Wir haben bereits erörtert, daß es sich bei der Reduktion des Oxids vor allem um eine Reduktion der Mn^{4+} -Ionen in fester Phase handelt.

Wenn wir von den Elektronentheorien der Katalyse und besonders von den Ansichten WOLKENSTEINS ausgehen, wird uns klar, daß es von Vorteil ist, ein Sinken des Fermi-Niveaus der Oberfläche herbeizuführen. Das kann z.B. durch gezielte Verunreinigungen geschehen. Die OH-Gruppen können wahrscheinlich diese Rolle übernehmen, denn sie haben ja die Gegenwart von Mn^{3+} -Ionen an der Oberfläche zur Folge.

Nun ist es bekannt, daß die aktiven Oxide weniger leitfähig sind als ein fast inaktives $\beta\text{-MnO}_2$. Das läßt sich durchaus erklären durch die Gegenwart von Mn^{3+} -Ionen in den β -Dioxiden. Die Verminderung der Leitfähigkeit durch die Mn^{3+} -Ionen muß aber von einem Sinken des Oberflächen-Fermi-Niveaus begleitet sein.

LANÇON²¹ hat in unserem Laboratorium Versuche über die Halbleitfähigkeit von β -Braunstein mit Zusätzen von Al^{+++} , Cr^{+++} und Fe^{+++} durchgeführt. Diese Versuche haben bewiesen, daß die Leitfähigkeit abnimmt, was für Halbleiter des n -Typs bei «dopierenden» Zusätzen charakteristisch ist. Dieses Ergebnis stimmt mit den Regeln von HAUFFE überein. Da die Aktivierungsenergie höher ist und bei annähernd 0,5 eV liegt, entspricht das einer Senkung des Fermi-Niveaus. Dieses letztere nähert sich also dem Valenzband.

Hinzu kommt noch, daß das Einführen von Mn^{3+} als Verunreinigung die Diffusionsgeschwindigkeit in der festen Phase steigert, was die Bedeutung dieser Ionen im Oxid erkennen läßt.

Aus all diesen Bemerkungen geht hervor, daß für eine gesteigerte Reaktivität gleichzeitig zwei Bedingungen erfüllt sein müssen:

- Ein aktives Oxid muß notwendigerweise saure OH-Gruppen aufweisen. Das ist zwar notwendige Voraussetzung, genügt aber noch nicht, wie bereits früher gezeigt wurde⁴¹.
- Eine weitere Voraussetzung besteht darin, daß diese OH-Gruppen die Gegenwart von Mn^{3+} -Ionen mit sich bringen. Diese haben die Verminderung der Leitfähigkeit zur Folge, senken das Fermi-Niveau und spielen die Rolle von Akzeptoren. Diesen Ionen entsprechen viel zahlreichere Akzeptorenniveaus.

Wenn wir uns darauf beschränken, Ionen mit einer Wertigkeit kleiner als 4 einzuführen, ohne die entsprechenden sauren OH-Gruppen, so beobachten wir keine besondere Reaktivität.

Eine theoretische Erklärung für diese Feststellung haben wir vorläufig noch nicht.

Bei einer Einführung von Ionen mit einer kleineren Wertigkeit als 4 in das Kristallgitter, unter gleichzeitiger Bildung von sauren OH-Gruppen, können wir allgemein eine gesteigerte Reaktivität erwarten.

Einige unserer früheren Ergebnisse, die bisher nicht veröffentlicht wurden⁴¹, scheinen dies zu bestätigen, aber wir müßten diese Untersuchungen wieder aufgreifen, da sie damals auf zu elementarer Basis durchgeführt wurden.

Wir glauben also, daß man diese Betrachtungen bei der Entwicklung von verbesserten Aktivierungsverfahren berücksichtigen sollte. Natürlich können wir nicht im voraus entscheiden, welche Ionen sich am günstigsten auswirken werden. Man kann z.B. an Li^+ denken, das auch bei Nickeloxiden wirksam ist.

Andere Ionen, wie Mg^{++} , Cu^{++} , Al^{+++} usw., können ebenfalls in Betracht gezogen werden. Wir haben bisher ihre Einwirkung auf die Struktur bei der Thermolyse von Mangan-Nitrat untersucht⁴². Auch bei den Methoden durch Disproportionierung von Mn_2O_3 und Mn_3O_4 in sauren Medien hatten wir früher schon Versuche unternommen, die aber nicht sehr ausgedehnt waren und die wir jetzt von neuem aufgegriffen haben, um die Mechanismen der Dismutationen und die Kinetik dieser Reaktionen zu studieren^{43, 44}.

Wir glauben, daß einige der hier wiedergegebenen theoretischen Betrachtungen sich auch auf andere Substanzen als Braunstein anwenden lassen. Sie sollten es erlauben, neue Wege zu finden für die Verbesserung der elektrochemischen Energie-Umwandlungszellen, deren Elektroden aus solchen Stoffen bestehen oder in welchen diese Substanzen als Oxydations- oder Reduktionskatalysatoren wirken.

Literatur

1. W. FEITKNECHT, H. R. OSWALD und U. FEITKNECHT-STEINMANN, *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) VIII, 239.
2. J. BRENET, Réunion du CITCE, Madrid 1956, C. R. CITCE, Ed. Butterworth, Londres 1957.
3. G. COEFFIER und J. BRENET, *Bull. Soc. Chim. France* 1964, 2835.
4. J. P. BRENET, Réunion CITCE, Amsterdam 1958, *Electrochim. Acta* 1 (1959) 231.

5. L. BALEWSKI und J. BRENET, *Electrochem. Techn.* 5 (1967) 527.
6. J. J. COLEMAN, *J. Trans. Electrochem. Soc.* 90 (1946) 545.
7. A. B. SCOTT, *J. Electrochem. Soc.* 107 (1960) 941.
8. P. BROUILLET, A. GRUND, F. JOLAS und R. MELLET, 3^e Symposium Batteries, Brighton 1964, Ed. Pergamon Press, 1965.
9. J. BRENET und A. HERAUD, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 228 (1959) 1487.
10. O. GLEMSEMER und H. MAISIECK, *Naturwiss.* 44 (1957) 614.
11. J. BRENET und A. M. BRIOT, *Rev. Gén. Electr.* 61 (1952) 405.
12. J. BRENET und A. M. BRIOT, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 232 (1951) 521.
13. R. VIGNAUD und J. BRENET, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 257 (1963) 3362.
14. K. LE TRAN und J. BRENET, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 261 (1967) 1517.
15. K. LE TRAN, *J. Chim. Physique* 64 (1967) 6, 922.
16. J. BRENET, P. CHARTIER, M. T. DOTT, M. GROSS, K. LE TRAN und K. TRAORE, CITCE 1967, *Electrochim. Acta* 13 (1968) 2167.
17. J. AMIEL, J. BRENET und G. RODIER, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 227 (1948) 60.
18. S. GHOSH und J. BRENET, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 67 (1963) 723.
19. J. LABAT und J. P. GABANO, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 264 (1967) 164.
20. J. BRENET, J. P. GABANO und L. SEIGNEURIN, *C. R. IUPAC, Paris* 1957, Ed. Sedes, Paris 1958.
21. J. BRENET und R. DECLERCK, Symposium "Reactions of Solids", Madrid 1956, Ed. Madrid 1958.
22. P. LANÇON, J. P. CHEVILLOT und J. BRENET, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 258 (1964) 644.
23. J. J. LARAGNE, These Doctorat 3^e cycle, Strasbourg 1968.
24. Ref.³².
25. J. BRENET, Plis cachetés déposés (non publiés) à l'Académie des Sciences, Paris, n° 13 408 (janvier 1955) et n° 12 847 (11 juni 1951).
26. J. BRENET, Brevet français n° 1525 333 (1967).
27. Piles Wonder (Invention: J. BRENET), Brevet français, n° 1 306 706 (1961).
28. J. BRENET, 4^e Symposium Batteries, Brighton 1964, Ed. Pergamon Press, 1965.
29. L. BALEWSKI, J. BRENET, G. COEFFIER und P. LANÇON, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 260 (1965) 106.
30. J. BRENET, *Power Sources Symposium, Brighton 1966, Batteries*, Ed. Collins, 1967.
31. J. P. GABANO, M. MORIGNAT, E. FIALDES, B. EMERY und J. F. LAURENT, *Z. physik. Chem. N. F.* 46 (1965) 5.
32. J. J. LARANGE und J. BRENET, *Bull. Soc. Chim. France* 9 (1968) 3499.
33. K. J. VETTER und N. JAEGER, CITCE Moscou 1963, *Electrochim. Acta* 4 (1966) 401.
34. P. BROUILLET, A. GRUND, F. JOLAS und M. MILLET, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 257 (1963) 3390.
35. J. P. GABANO, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 264 (1967) 262.
36. J. J. LARAGNE und J. BRENET, Assemblée générale de la Société de Chimie de France, mai 1968, *Bull. Soc. Chim. France*, sous presse.
37. J. BRENET und A. M. MOUSSARD, Congrès "Reactions of Solids", Göttingen 1952, Ed. Göttingen, 1954.
38. J. B. GOODENOUGH, *Bull. Soc. Chim. France* 4 (1965) 1200.
39. J. BRENET, *C. R. Acad. Sci.* 231 (1950) 543.
40. J. BRENET, A. GRUND und A. M. MOUSSARD, CITCE, Stockholm 1953, *Rev. Gén. Electr.* 64 (1955) 513.
41. Pli cacheté n° 13 342, déposé à l'Académie des Sciences, Paris (non publié), le 21 juin 1954. J. BRENET und A. GRUND, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 242 (1956) 2343.
42. J. BRENET, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 247 (1958) 783.
43. H. PUROL, A. NOWACKI und J. BRENET, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 267 (1968) 429.
44. J. BRENET, H. PUROL und A. NOWACKI, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 267 (1968) 1749.

Kinetics of Charge and Discharge of the Film on Superpassive Iron

By G. H. CARTLEDGE*

Chemistry Division, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge (Tennessee, U.S.A.)

Dedicated to Professor Walter Feitknecht

Summary

In well-inhibited solutions, passivated iron acquires a small charge when anodically polarized some-what above the potential of incipient activation. The rates of charge and discharge have been determined potentiostatically, and have been found to follow a kinetic equation derived on the assumption of an activation-controlled process with an activation energy which varies with the extent of charge or discharge. The results are interpreted by application of the concept that the characteristics of the passive state derive from a small concentration of positive holes injected into the film. When the potential is suddenly lowered, the high mobility of electrons permits them to set up a space charge by which the activation energy for the slower influx of protons is initially diminished.

In the study of passivation and activation of iron in inhibiting solutions of the molybdate ion, it was observed that the transition between active and fully passive states proceeds in clearly defined steps.¹ The potentials

at the inflections designated as X_1 , X_2 , and X_3 were shown to have a definite pH dependence. In addition, when anodic polarization was carried to 200 mv (or more) noble to the potential, X_3 , of incipient activation, a state was produced which had the property of reacting with iron (II) ions in solution to produce a pseudo-equilibrium potential on open circuit. The value of this potential was shown to be a function of pH, pFe^{++} and $pMo-VI$, and its discharge to potentials only slightly noble to X_3 involved a charge which is very small in relation to the charge represented by formation of the passivating film itself.

When the "supercharge" was removed by lowering the polarizing potential, rather than by reaction of the film with iron (II) ions on open circuit, it was clearly seen that the rates of charge and discharge are much too slow to correspond merely to an electrostatic capacitance arising from displacement of electronic charge alone. Hence the kinetics of these processes has been investigat-

* Research sponsored by the U.S. Atomic Energy Commission under contract with Union Carbide Corporation.

¹ G. H. CARTLEDGE, *Corrosion* 24 (1968) 223.

ed. The results demonstrate that the superpassive state exhibits a kind of capacitance which depends upon the chemical properties of the film, as well as upon electronic displacement. Unlike the electrolytic capacitors, however, the passive film has a conductance which is predominantly electronic, so that it is unable to sustain high voltage drops because of evolution of oxygen. The kinetic results can be interpreted on the basis of the suggestion that the essential feature of the passive state is the presence in the film of electron holes, with the resultant electronic conductivity, increased ionic potential and low solubility characteristic of iron while it is passive.

Experimental

The Armco iron electrodes were similar to those used in previous work.¹ Polarization was effected by an electronic potentiostat (FairPort Instruments, Inc., Model 610), to which was added a second reference-cell circuit in order to allow the polarizing potential to be switched quickly. The current recorders had a full-scale response of less than 0.5 sec (Moseley "Autograf", Model 680 and Hewlett-Packard, Model 7100B). In order to minimize the steady-state anodic currents, measurements were made in solutions of several inhibiting electrolytes in the pH range of 4.2 to 6.4 and 24°. The electrolytes were KTcO_4 , $(\text{Na}, \text{H})_2\text{MoO}_4$, and pertechnetate buffered by 10^{-2} *f* acetate, phthalate or phosphate, and freed of oxygen by a stream of helium. Polarizations were started by inserting the electrode immediately after its activation in 1-N HCl. The potential was set variously at a value 75 mv noble to the activation potential or, in other experiments, at the higher potential from which the rate of discharge was to be measured. Disturbance by iron ions in solution was avoided by draining and refilling the cell after the current fell into the passive range. In certain experiments, the potential was carried almost to the value for evolution of oxygen and then lowered in steps, in order to confirm the previous observation¹ that very little cathodic current can be detected until the potential has been lowered to within about 200 mv of the activation potential. This result was confirmed in both pertechnetate (phthalate and phosphate buffers) and molybdate solutions, hence charge and discharge were generally conducted over a 200-mv range, the lower potential being 75–100 mv noble to the activation potential (X_3 in molybdate solutions and the calculated Flade potential in the others). The reversible potential for reduction of the pertechnetate ion is so near the Flade potential at the pH chiefly used that formation of $\text{Tc}(\text{OH})_4$ in the film was negligible under the chosen conditions.

For the analysis of the data, the current and integrated charge were read from the chart. A chart speed of 0.1 to 0.2 in/sec permitted adequate accuracy after lapse of about 0.5 sec. In computing the charge passed during the charging step, the observed currents were corrected by subtraction of the approximately steady current ultimately reached: that is, in the charging curves the current density $j - j_\infty$ is plotted. In the discharge, however, no such correction was applied, the end point being taken when the cathodic current became immeasurably small.*

* In the beginning of the study, the discharge also was carried to the steady state on the anodic side. Annoying oscillations occur as j approaches zero, however, and since the correction at worst is very small it was later dropped. The kinetic analysis is unaffected by this procedure, only the numerical values derived from the data being slightly altered.

Results and Discussion

The molybdate system proved particularly advantageous for this study because it combines strong inhibitory action with a considerable buffering capacity at pH values 5.3 to 5.7. The pertechnetate ion leads to anodic passivation with passage of less charge, but has no buffer action in itself. Most measurements were therefore made in molybdate or buffered pertechnetate solutions; in the latter, some effectiveness of inhibition was sacrificed owing to competing adsorption of the buffering anions. The reversible potential of the Cr(VI–III) couple is so noble that reliable determinations in this medium cannot be made in the region of potential that is suitable with the other inhibitors. A few measurements at higher potentials, however, gave entirely similar results.

In the presentation of the results, j (or $j - j_\infty$) will be the current density in $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, based on the projected area, q will be the integrated charge in $\mu\text{C}/\text{cm}^2$; the time, t , is in seconds. When a graph of q vs. $\log t$ was made, it became apparent that the discharge process follows a rate law very similar to that found for the ion-exchange of $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ between the passivated film and electrolyte.²

The kinetic equation for that case was based on the assumption that the rate is controlled by an activation energy which increases linearly with the extent to which the process has occurred: that is,

$$\Delta H^\ddagger = \Delta H_0^\ddagger + r q. \quad (1)$$

Such a relationship is well-known in certain measurements of the heat of adsorption.³ In the former case, q represented the amount of ^{51}Cr removed from the film and it turned out that r remained constant throughout the process. If the same assumption is applied to the present experiment, the corresponding rate equation becomes:

$$j = j_0 \left[\frac{q_\infty - q}{q_\infty} \right]^n \exp \left[- \frac{r q}{RT} \right]. \quad (2)$$

Here j_0 is the initial current density ($q = 0$) and q_∞ is the total integrated charge as $j \rightarrow 0$. The values of j_0 and q_∞ may be closely approximated from a graph of $\log j$ vs. q , hence the value of r is calculable. Provisionally, with q in $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and R in cal/mole-degree, r will be in the units cal- $\text{cm}^2/\text{mole-}\mu\text{C}$. The depletion factor $\left[\frac{q_\infty - q}{q_\infty} \right]^n$ with a possible order n is required to bring the rate ultimately to zero, in accordance with the experimental procedures.

From numerous experiments it became evident that Equation 2 is applicable if r is permitted to decrease

² G. H. CARTLEDGE and DIETER H. SPAHRBIER, *J. Electrochem. Soc.* 110 (1963) 644.

³ See, e.g., J. J. F. SCHOLTEN and P. ZWIETERING, *Trans. Faraday Soc.* 53 (1957) 1363.

during the process and $n = 1$. It developed that the decrease in r is accurately expressed by the relation:

$$r = r_0 \exp(-lq), \quad (3)$$

in which l is a determined constant in $\text{cm}^2/\mu\text{C}$. This exponential variation of r with q may be seen in Figures 3 and 4. The complete rate equation therefore becomes:

$$j = j_0 \left[\frac{q_\infty - q}{q_\infty} \right] \exp \left[-\frac{r_0 q}{RT} \exp(-lq) \right]. \quad (4)$$

The ratio j_0/q_∞ is the rate constant for a given set of conditions and would include the pH factor, if present.

From many measurements in the molybdate system over the narrow range of suitable pH values of 2.5 units it has been found that any variation in j_0/q_∞ associated with pH is too small to be isolated from other variables. Most measurements have been made, therefore, between 5.4 and 5.7, and the applicability of Equation 4 to the discharge process has been fully confirmed. The same equation holds also for the charging process after the film has been once formed. While the electrode is being initially passivated, however, the charge associated with this process predominates so overwhelmingly over the supercharge that the value of l is either abnormally small or even zero. For the latter case, the so-called "logarithmic rate law"

$$q = m \log(nt + 1) \quad (5)$$

describes the behavior until the steady-state current density is approached and the depletion becomes domi-

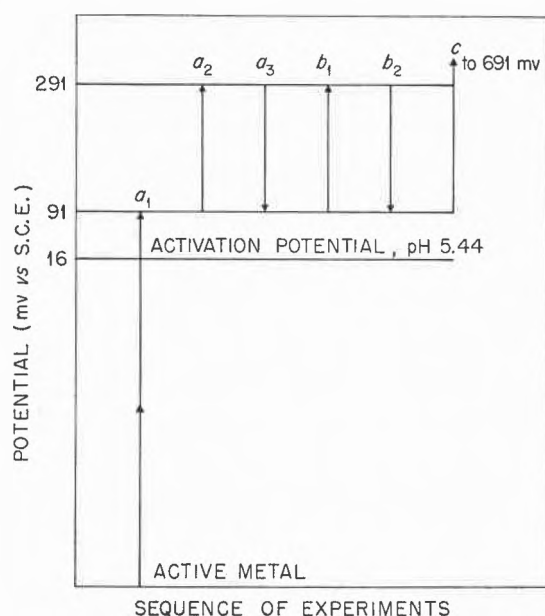


Fig. 1. Sequence of polarizations in $2.5 \times 10^{-3} f$ KTeO_4 in $10^{-2} f$ phthalate at pH 5.44: formation of film and charging in a_1 and a_2 . Discharge or recharge in a_3 , b_1 , and b_2 ; charge to 691 mv in c

nant. These relationships may be illustrated by considering a series of measurements of both charge and discharge in a buffered pertechnetate solution.

Table I. Kinetic Parameters for Calculation of Filled Circles in Figures 2 and 3

	j_0	q_∞	r_0	l	j_0/q_∞
a_1	119	3500	0.655	0	0.0340
a_2	4.9	900	0.58	0	0.00544
a_3	0.420	3.90	360	0.256	0.1077
b_1	0.55	61.7	90	0.0431	0.0891
b_2	0.424	4.24	600	0.419	0.100
c	23.0	1852	0.824	0	0.0124

Figure 1 shows the sequence of successive charge and discharge processes. The chosen range of potentials satisfies the condition that the lower value is safely above the Flade potential and the potential for a significant rate of reduction of the pertechnetate ion. The 200-mv span is sufficient to cover essentially the complete cathodic process, as shown in several reductions from higher potentials in 50-mv steps. Figures 2 and 3 represent the curves for the charging and discharging processes, respectively, and Table I gives the values of j_0 and q_∞ upon which the calculated values of r_0 and l are based. The filled circles in all curves represent values of j calculated from Equation 4 by use of the numbers in the Tables. The agreement is all that could be desired. It is seen, also, that the value of l is zero in steps a_1 , a_2 , and c , in all of which new film was being formed, whereas a normal value of l is found for step b_1 , in which the film was being merely recharged to the higher potential. Further, the rate constants for the two discharge steps a_3 and b_2 are similar very. The values of q_∞ for a_1 and a_2 are seen to be far greater than those for the subsequent discharge and recharge processes.

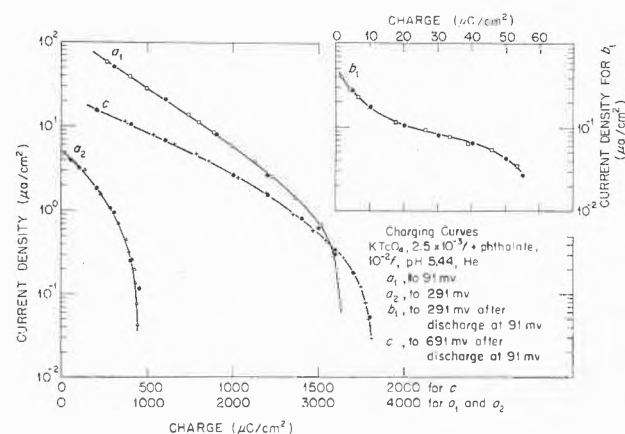


Fig. 2. Charging curves for a_1 , a_2 , b_1 , and c . Filled circles (●) represent current densities calculated from the values of j_0 , q_∞ , r_0 and l shown in Table I

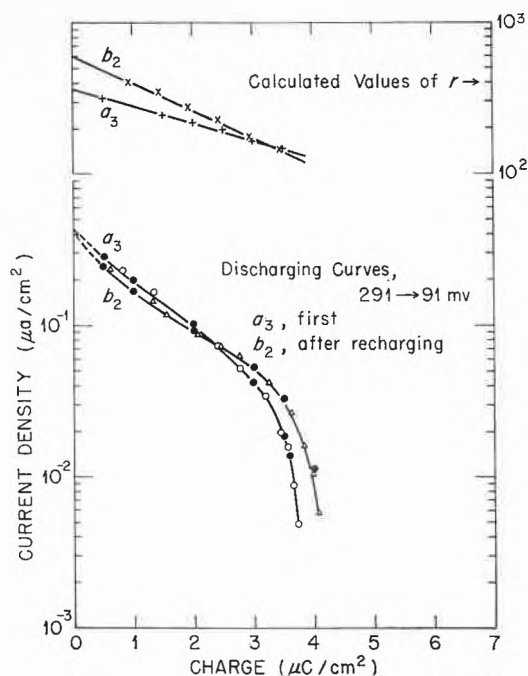


Fig. 3. Discharging curves, 291 to 91 mv for a_3 and b_2 . Upper curves, values of r calculated from Equation 4

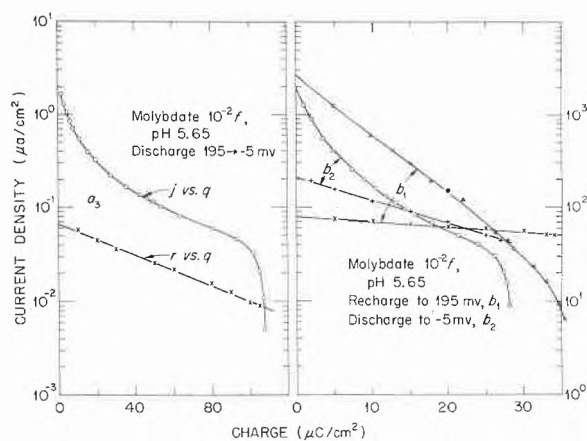


Fig. 4. Charge and discharge in $(\text{Na}, \text{H})_2\text{MoO}_4$, $10^{-2} f$ at pH 5.65

Figure 4 illustrates a measurement in a molybdate solution in which the electrode was passivated at +195 mv overnight and then taken to +550 mv in order to determine, for this system, the charge associated with reduction of the potential in steps. It was again found that no more than 1 to 3 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ was required to bring the potential back to 195 mv. As shown previously,¹ anodic passivation in this inhibitor proceeds through formation of a film containing an Fe(II) molybdate species in the film, which becomes oxidized at higher potentials. For this reason, steps a_1 and a_2 (not shown) involve passage of a considerably larger charge than is sufficient in the more efficient pertechnetate inhibitor. Nevertheless, the curves in Figure 4 show that the

Table II. Kinetic Parameters for Curves in Figure 4

	j_0	q_∞	r_0	l	j_0/q_∞
a_3	1.70	112	66	0.0189	0.0152
b_1	2.59	37	80	0.0135	0.0700
b_2	1.80	30	208	0.0550	0.0600

kinetics of supercharge from -5 to +195 mv (b_1) and discharge (a_3 , b_2) follows the same equation as suffices for the much thinner film in the buffered pertechnetate solution.

The results of a more extensive experiment in the molybdate solution ($10^{-2} f$ at pH 5.70) are given in Table III. In this case the active iron electrode was polarized initially at -5 mv and a surge of current passed during 1.4 minutes while the film was forming; at this time the current density had fallen to 6.5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ and ca. 32 mC/cm^2 of charge had passed. The solution was renewed and this point was taken as the zero of time for the remainder of step a_1 . From Table III it may be seen that the four discharge steps require only 10–20 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, the corresponding rate constants varying only between 0.113 and 0.144. Again, $l = 0$ for the film-building step a_2 , and the recharging steps b_1 , c_1 , and d_1 require only slightly more charge than was required for discharge (24–41 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$). Further, comparison of Tables I and III shows that the values of j_0/q_∞ in the pertechnetate and molybdate systems are closely the same.

Table III. Kinetic Parameters for $10^{-2} f$ Molybdate at pH 5.70

Potential, mv	j_0	q_∞	r_0	l	j_0/q_∞
a_1 -5	4.80	780	1.18	0.00113	0.00616
a_2 195	5.3	800	1.21	0	0.00663
a_3 -5	3.0	20.8	151	0.0613	0.144
b_1 195	1.25	41	78	0.0299	0.0305
b_2 -5	1.70	12.6	170	0.0847	0.135
c_1 195	1.05	38.0	108	0.0303	0.0277
c_2 -5	1.20	10.6	150	0.0993	0.113
d_1 195	1.66	24.5	170	0.0473	0.0653
d_2 -5	1.41	10.2	220	0.107	0.138

The results of over fifty measurements show relations among the values of r_0 , l , and q_∞ such that, after the discharge process is perhaps half complete, the complex exponential factor in Equation 4 becomes nearly constant. Thereafter the rate and integrated charge data follow rather closely a first-order course. The relation is not precise, however, since r_0 , in particular, is very sensitive to errors in determining j_0 and q during the first second or two of an experiment.

SATO⁴ has reported a study of the charging and discharging of the superpassive film on iron in an alkaline

⁴ NORIO SATO, *Electrochim. Acta* 1967, 1135.

borate medium and his curves show the same $\log j$ vs. q behavior as is here observed for the first part of the discharge. Unfortunately, however, his graphs seem to indicate that his measurements were not taken to sufficiently low current densities to bring out the complex behavior represented by Equation 4. Hence the interpretation based on "proton sorption-desorption" is not entirely adequate. He does show, however, the significance of the very small charge for the superpassive state.

The present results are capable of being interpreted on the basis of the model of the superpassive state postulated in the work on passivation and activation in the molybdate system.¹ It was proposed that, at potentials above that for completion of the oxidation of the film, a few electrons are drawn from the film, leaving positive holes, $\square$. This raises the average charge of the cations and, correspondingly, their average ionic potential (ionic charge over radius). Also, since there is good evidence for assuming the film to contain protons in some form ($\text{FeO} \cdot \text{OH}$, for example), the effect of the polarization will be to displace protons toward the aqueous phase. The particular form in which the protons are present is not necessarily $\text{FeO} \cdot \text{OH}$, but, for simplicity, this compound may be used to illustrate the assumptions. On this basis, the processes of charge and discharge may be represented as follows:



Such a charging process is seen to be equivalent to that which Professor FEITKNECHT and his associates have shown to occur in the oxidation of certain of the lower hydrous oxides.

The essential feature of the hypothesis here proposed rests on the presumably large difference in the mobility of electrons and protons in the electronically conducting film. When the potential of the charged film is suddenly lowered, as in these experiments, the film itself is not destroyed nor is the electrode activated. At the first moment, however, electrons move into some of the holes, only a few being required to establish a space charge that has two effects: firstly, the access of more electrons is hindered by the field and, secondly, the activation energy for return of protons to the film is decreased. If the overall rate is then determined by the slower migration of protons, the activation energy will start with a minimum value and will increase as the field is progressively neutralized. The potentiostat controls the potential at the metal, but the change in the activation energy is determined by another varying potential, Φ , which is set up in the film so long as the discharge is incomplete.

These considerations make it plausible to correlate the changing activation energy, as empirically determined and expressed in Equations (1) and (4), with its equivalent in the terms of electrochemical kinetics. Thus, in Equation (1), $\Delta H_0^\ddagger$ is the activation energy at the first

moment after the potentiostat is switched to the lower potential. This value increases as discharge proceeds, and

$$\frac{d(\Delta H)}{dq} = r. \quad (6)$$

For a cathodic process under activation control, the corresponding expression is

$$\frac{d(\Delta H)}{dq} = -\alpha z F \frac{d\Phi}{dq}. \quad (7)$$

$\frac{d\Phi}{dq}$ being a negative quantity. Hence we have

$$r = r_0 \exp(-lq) = -\alpha z F \frac{d\Phi}{dq} \quad (8)$$

and, for the initial point ($q = 0$),

$$r_0 = -\alpha z F \left(\frac{d\Phi}{dq} \right)_0. \quad (9)$$

Since $dq/d\Phi$ is in the form of a capacitance associated with the charge within the film, the result shows that r_0 is related reciprocally to this capacitance, and the decrease in r during discharge represents a corresponding increase in the capacitance as the charge is progressively neutralized. (For numerical calculations the values of r or of r_0 previously given in $\text{cal} \cdot \text{cm}^2/\text{mole} \cdot \mu\text{C}$ have to be multiplied by the joule-calorie equivalent, 4.18.)

We may estimate the magnitude of the initial capacitance for the experiments summarized in Table III from the average value of r_0 for the discharge steps. Multiplication by 4.18 gives 7.23×10^8 microjoules- $\text{cm}^2/\text{mole} \cdot \mu\text{C}$. If αz is taken as 0.5 and F as 10^5 , we obtain $70 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Furthermore, Equation (8) may be integrated between limits corresponding to the initial and final states ($q = 0, \Phi = \Phi_0$ and $q = q_\infty, \Phi = \Phi_\infty = 0$). One obtains

$$\frac{r_0}{l} \{1 - \exp(-lq_\infty)\} = \alpha z F \Phi_0. \quad (10)$$

For the discharge steps in Table III, the average values of r_0/l and lq_∞ are 8360 joules/mole and 1.13, respectively. With $\alpha z F = 5 \times 10^4$, we thus find $\Phi_0 \simeq 0.11$ v, which may be compared with the 0.2 v by which the potential of the electrode was lowered.

It may be suggested tentatively that the observed decrease in r during discharge arises from the influence of the induced field on the optical polarizability of the film. The increase in the average cationic potential and expulsion of protons during the charging process lead to both a "tightening" of the lattice and a loss of the polarizability associated with the OH dipoles. Both effects cause a lowering of the polarizability, to which the dielectric constant is related. These changes are

reversed during the process of discharge. It may be significant that REDDY, RAO, and BOCKRIS⁵ reported the refractive index of the film on passive nickel to decrease rather abruptly when the potential was raised beyond the passivating potential. Since the values of j_0/q_∞ for different conditions gave no indication of any significant dependence on pH, it may be concluded that the aqueous side of the film is so amply saturated with the source of protons that their concentration is not a limiting factor in the rate. The source could be either $(\text{H}_3\text{O})^+$ or H_2O adsorbed on the film.

The experiments may be taken to support the view that the peculiarities of the superpassive condition of iron are, in fact, associated with the small amount of charge maintained by the high applied potential or by a vigorous electron acceptor like HNO_3 or OsO_4 . Once this supercharge has been neutralized, further addition

of electrons reduces the cations to the Fe(II) state and passivity is lost. The Flade potential, or X_3 in the molybdate system, would then represent the potential at which this occurs. In contrast to some other views, the suggested picture of the passive iron electrode is not one of equilibrium, but of tension—a condition that involves both the electrical and chemical properties of the film. That such metals as aluminum, titanium, and zirconium are naturally passive under atmospheric conditions may similarly be due to the fact that their oxide lattices already have a high interionic field strength and consequent low solubility, without withdrawal of extra electrons beyond those corresponding to a normal, stable valence.

Acknowledgments

It is a pleasure to acknowledge helpful discussions with Drs. E. H. TAYLOR, MAX BREDIG, FRANZ A. POSEY and R. E. MEYER.

⁵ A. K. N. REDDY, M. G. B. RAO and J. O' M. BOCKRIS, *J. Chem. Physics* 42 (1965) 2246.

Reactivity of Hydrus Ferric Oxide Containing Metallic Cations

By RYUSABURO FURUICHI*, NORIO SATO* and GO OKAMOTO**

* Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo (Japan) and

** Faculty of Science, Science University of Tokyo, Tokyo (Japan)

Dedicated to Professor Walter Feitknecht

Summary

Hydrus ferric oxide prepared by precipitation contains the bound water in the form of OH groups. Its dehydration occurs as an endothermic reaction between 100 and 200°C. The amount of bound water increases with increasing amount of amorphous material within the solid oxide. The crystallization of the amorphous solid which proceeds on ageing in water is retarded by addition of metallic cations to the oxide; especially Cu-ions show a very strong retardation effect.

The reactivity of the oxide containing different kinds of metallic cations and different amounts of the bound water, has been investigated in a number of reactions. The amount of hydrazine decomposed on the oxide increases linearly with the amount of bound water. The rate of dissolution of the oxide in acid solutions obeys the equation, $d[\text{Fe}^{3+}]/dt = k (\text{H}^+)^{0.5} (\text{A}^-)^m$, where (H^+) and (A^-) denote the concentrations of hydrogen ions and anions and m is a constant. If it is assumed that the bound water forming the Fe-(OH)-Fe bridge provides the active sites this equation may be explained. The rate of the adsorption of a gaseous CO-O₂ mixtures follows the ELOVICH equation and the initial rate increases with the amount of bound water. Finally, the temperature of the exothermic transformation of magnetite into $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ is examined. Cr, Li and Cu-ions showed an accelerating effect on the reaction, and Ti and B-ions a retarding effect.

Introduction

The oxides and hydroxides of iron appear in a variety of structures such as $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, FeO, Fe(OH)₂,

Fe(OH)₃, Fe₃O₄, $\alpha\text{-FeOOH}$ and $\gamma\text{-FeOOH}$ ¹. These oxides or hydroxides are usually prepared by a precipitation method, in which conditions such as temperature, pH, concentration and iron-salt used contribute strongly to structure, crystallinity, particle size and other physico-chemical properties of the resulting product. Fe(OH)₃ is always amorphous while the other solid phases are usually crystalline.

It is widely believed that the reactivity of solids depends more or less on the nature and the concentration of lattice imperfections such as point defects, line defects and impurities (structure sensitivity).² On the other hand, it has often been observed³ that different solid catalysts which are claimed to have the same x-ray structure exhibit very different catalytic activities.

In addition, for the anticorrosive passivation film formed on the metal, the stability against corrosion has been found to change with time and temperature of the

¹ R. B. HESLOP, *Inorganic Chemistry*, Elsevier, London 1960.

² *Reactivity of Solids*, Proceedings of the 4th International Symposium on the Reactivity of Solids, ed. by J. H. DE BOER, Elsevier, London 1961. *Reactivity of Solids*, 5th International Symposium on the Reactivity of Solids, ed. by G.-M. SCHWAB, Elsevier, London 1965.

³ T. TAKAHASHI, Thesis, 1962.

passivation⁴, even if the passivation is made at the same potential. Moreover, the depolarizability of manganese dioxide in Leclanché cells is not necessarily dependent on the structure of the oxide^{5,6}. These facts show that, in addition to the structure sensitive factors, there may be other factors which control the reactivity of solids. Such factors could be generated by transformation processes which lead from the initial amorphous state of a fresh precipitate to the final crystalline state by ageing or heat treatment. From this point of view, it is important to elucidate what kind of factors may determine the reactivity of amorphous solids.

Generally, amorphous solids have been regarded to be more reactive than well crystallized ones. Discussing the reactivity of amorphous solids, the concept of lattice imperfection can not be applied, since the amorphous solids show no long-range order of the atoms.

Recently, SHIBATA and OKAMOTO⁷ observed with the aid of a tracer technique that the passive film on stainless steels containing a larger amount of bound water was less stable to the corrosion reaction in acid medium than the passive film containing a smaller amount of bound water. BRENET⁸ and GOSH⁹ have emphasized that the depolarizability of manganese dioxide is closely associated with the presence of bound water in the form of hydroxyl groups.

The authors¹⁰ have demonstrated that the catalytic decomposition of hydrazine sulphate on hydrous ferric oxide in alkaline solution was enhanced with increasing amount of bound water in the oxide and that the electrical conductivity was increased.

In the present paper, the effect of metallic cations on reactivity of the amorphous ferric oxide and poorly crystalline magnetite is investigated. In the discussion of the results it is shown that the bound water in the iron oxides may play an important role on the reactivity.

Experimental

Materials. Hydrous ferric oxide (Sample a): The ferric hydroxide gel was prepared at 90°C by mixing 750 ml of 0.067 M-Fe(NO₃)₃ with 54 ml of 6N-NH₄OH. The pH of the suspension was 9.05. The hydroxide obtained was carefully washed and left to age under water at 25°C for variable periods. It was first dried at room temperature (48 hrs., 20 mm Hg) and then heated to 100°C (6 hrs., 20 mm Hg). The samples to be studied were ground (200 to 300 mesh) and calcinated in air at given temperatures. **Sample b** was prepared as above at 30°C, but 6N-NaOH was used instead of NH₄OH. The amount of 6N-NaOH was adjusted to give a solution of pH ~12.5. The procedure for adding of metallic cations to the oxide was as

follows: 0.5 M solutions of LiNO₃, Ti₂(SO₄)₂, Cu(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂ and Cr(NO₃)₃ were mixed with 50 ml of Fe(NO₃)₃ solution. The ratio of the two cations was adjusted to the desired concentration of the metallic cation in the oxides. After dilution with water to a volume of 750 ml, the ferric hydroxide was prepared by adding 6M-NaOH. MoO₃·H₂O which is very little soluble in water, was dissolved in 6N-NaOH. The oxides were aged at 25°C for 15 days in a solution of pH 12.5.

Magnetite: The specimen was prepared according to SUGIHARA¹¹: 50 ml portions of 1 M FeSO₄ and 2 M Fe₂(SO₄)₃ were heated to 95°C and poured into 125 ml of 6N-NaOH at 95°C. The resulting black precipitate was washed and dried at room temperature for 24 hrs. in a desiccator and heated at 85°C *in vacuo* to constant weight. The dried material was ground in an agate mortar (200 to 300 mesh). The addition of metallic cations to the magnetite was achieved by adding various amounts of 10% solutions of Cr(NO₃)₃, Na₂B₄O₇, LiNO₃, Ti₂(SO₄)₂ and Cu(NO₃)₂.

Differential thermal analysis (DTA) was carried out in air using Al₂O₃ as a standard (Thermoflex 8001, Rigaku Denki Co. Ltd.). The rate of heating was 10°C/min.

X-ray diffraction: The samples were examined by the powder method with FeK_α or CoK_α radiation. A diffractometer Geigerflex 2030/p (Rigaku Denki Co. Ltd.) was used.

The decomposition of hydrazine was carried out in a N₂ atmosphere at 35°C. The oxide (0.5 g of sample a) was immersed in a mixture of aqueous solution of 0.4N-N₂H₄·H₂SO₄ (5 ml) and 0.5N-NaOH (15 ml). After immersion for 24 hrs. the amount of decomposed hydrazine was determined iodimetrically.

Dissolution rate: The dissolution reaction was carried out by immersing the oxide (1.2 g of sample a or b) in 120 ml of the acid solution, which was placed in a 300 ml flask with glass stopper, and stirred at a constant rate. Samples of about 10 ml were withdrawn periodically; the amount of ferric ions was measured colorimetrically using the thiocyanate method.

The adsorption rate of a CO-O₂ mixture (2:1) was measured at 100°C and 10 mm Hg using a constant pressure apparatus. Before the adsorption measurement, the specimen (0.3 g of sample a and b) was degassed for 5 hrs. at 100°C and 10⁻⁵ mm Hg.

Results and Discussion

Bound water in hydrous ferric oxide

In a previous paper¹² we measured the amount of bound water and determined the structure of hydrous ferric oxides (sample a). The following results were obtained. DTA: Fresh oxide shows an endothermic peak at 170°C and an exothermic peak at 300°C, while oxides aged for longer than 15 days showed in addition another endothermic peak at 300°C. Moreover, the exothermic peak of aged oxide was reduced and shifted to a higher temperature. The sample exposed to water at room temperature showed a large endothermic peak at 100 to 110°C corresponding to the desorption of the adsorbed water.

X-Ray: Fresh and aged oxides heated to 100°C showed no x-ray diffraction lines indicating that they

⁴ T. SHIBATA, private communication.

⁵ M. FUKUDA, *J. Electrochem. Soc. Japan* 28 (1960) 67.

⁶ J. BRENET, *C. R. Acad. Sci.* 246 (1958) 2469.

⁷ T. SHIBATA and G. OKAMOTO, *Nature* (1965) 1350, and *3rd International Congress on Metallic Corrosion*, 1966, in press.

⁸ J. P. BRENET, *Batteries*, p. 357, Pergamon, London 1963.

⁹ S. GOSH, *J. Electrochem. Soc. Japan* 34 (1966) 38.

¹⁰ G. OKAMOTO, R. FURUICHI and N. SATO, *Electrochim. Acta* 12 (1967) 1289.

¹¹ M. SUGIHARA, H. SATO and M. SAITO, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.* 65 (1962) 1748.

¹² R. FURUICHI, N. SATO and G. OKAMOTO, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.* 68 (1965) 1175.

are in the amorphous state. At elevated temperature both oxides are converted into $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, the conversion starting at 300°C (fresh oxide) and 200°C (aged oxide). Crystallisation is also observed after ageing in water for more than 15 days.

TGA: Fresh oxide showed a smooth TGA curve up to 400°C, while in the case of aged oxide a linear part of the curve appeared in the temperature range between 220 and 300°C.

The rate of removal of the water from the oxide corresponding to two endothermic peaks at 170 and 300°C in the DTA curve was represented by a first order equation. The estimated activation energies were 0.3 kcal/mol (170°C) and 21 kcal/mol (300°C), respectively. From these facts it was concluded that there are three different kinds of water molecules present in the oxide, each corresponding to a particular endothermic peak in the DTA curve: adsorbed water molecules (110°C), "bound water" (170°C) and lattice water (300°C). The IR-spectrum of the oxide containing bound water shows an absorption band at 3250 cm^{-1} ¹⁰. Moreover, the NMR spectrum¹⁰ of the bound water showed the signal of a one-proton system with considerable broad line width. From the results of the IR and NMR investigation it seems reasonable to conclude that the bound water is present in the form of hydrogen-bonded OH groups¹³.

Table 1 contains the values of the amount of bound water and lattice water in the oxide; the values were estimated by comparison between DTA and TGA curves. The amount of bound water is seen to decrease with the time of ageing, while that of lattice water increases.

Table 1. Amount of water in hydrous ferric oxide (sample a)

Water Content (weight-%)	0	Ageing Time (day)		
		15	28	56
Lattice Water		1.7	2.8	3.0
Bound Water	5.3	4.0	3.1	2.9

In a study of electrical conductivity¹⁰ it was found that the hydrous ferric oxide was a semiconductor of *n*-type and that the logarithm of the conductivity *i* increases linearly with the amount of bound water *x*; the relation between the log *i* at a constant temperature and the activation energy for conduction, *E*, was found to be

$$\log i = A - B \times E, \quad (1)$$

where *A* and *B* are constants. Since Eq. (1) satisfies MAYER's rule, the bound water present in the form of the OH groups is assumed to form donor centers in the hydrous ferric oxide, which will be represented by $\text{Fe}_2\text{O}_{3-\frac{x}{2}}(\text{OH})_x$.

¹³ O. GLEMSER, *Nature* 183 (1959) 943.

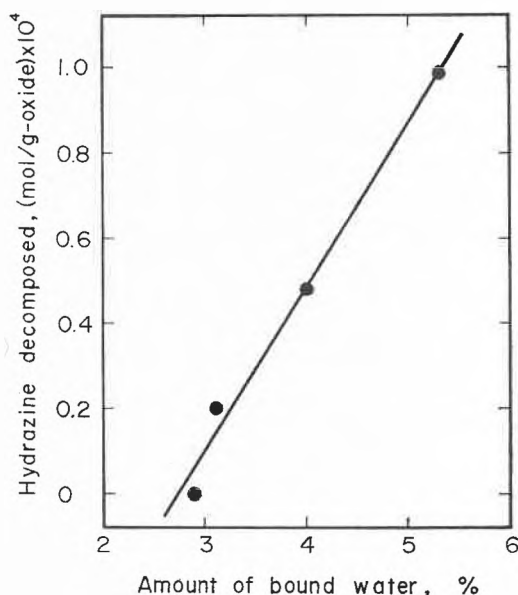
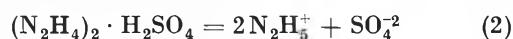


Fig. 1. Relation between the amount of hydrazine decomposed by hydrous ferric oxide (sample a) treated at 110°C and the amount of bound water

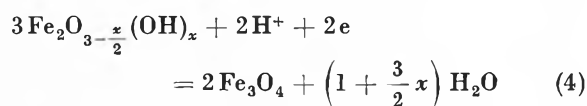
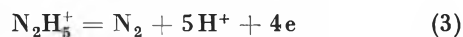
Reactivity of hydrous iron-oxides

(1) *Decomposition of hydrazine sulphate*¹⁰: The amount of decomposed hydrazine was measured for both fresh oxides, and aged oxides heated at 110°C. In Fig. 1 the amount of decomposed hydrazine is plotted as a function of the amount of bound water (Table 1).

It has been reported⁵ that hydrazine sulphate in alkaline solution is dissociated, according to



TIKKANEN¹⁴ has confirmed by x-ray diffraction that the decomposition of hydrazine by ferric oxide results in the formation of magnetite. It is therefore reasonable to conclude that the active points for the decomposition reaction correspond to the sites of the bound water which forms donor centers in the oxide. Hence, the reaction of hydrazine with the hydrous ferric oxide may be formulated as a coupled reaction including the following steps:



(2) *Dissolution reaction in acid solutions*: For further examination of the reactivity of hydrous ferric oxide, the dissolution behaviour in acid was investigated. The dissolution rate of sample a aged for different periods is shown in

¹⁴ M.H. TIKKANEN, *Werkstoffe u. Korros.* 13 (1961) 351.

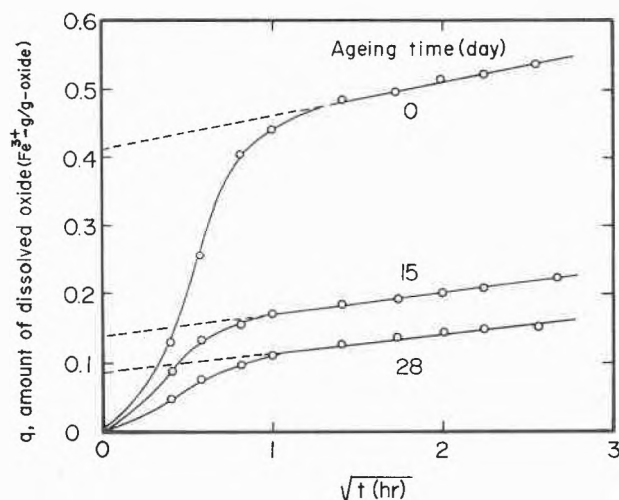


Fig. 2. Effect of ageing time on the dissolution rate of hydrous ferric oxide (sample a) treated at 110°C, in 5%-H₂SO₄ at 25°C

Fig. 2, in which the amount of dissolved ferric ion is plotted against the square root of time. It is seen that the curve can be divided into two sections. The initial part does not obey the parabolic law whereas it does so in a latter stage of the reaction. If the term q_0 is defined as the intercept obtained by extrapolating the linear part of the curve and q as the amount of dissolved ferric ion at time t , the following equation is obtained,

$$q = q_0 + k\sqrt{t}, \quad (5)$$

where k is a constant. It can be seen (Fig. 2) that the values of q_0 decrease with ageing. When the hydrous ferric oxide was converted into α -Fe₂O₃, the value of q_0 was found to become zero. The amount of q_0 is therefore considered to correspond to the amorphous part of the oxide. On the other hand, the linear part of the curve in Fig. 2 obeying the parabolic law suggests that the rate determining process is the diffusion of protons from the solution into the solid phase¹⁵.

In order to obtain the kinetic equation of the dissolution reaction of the amorphous oxide, the dissolution rate of the fresh oxide heated at 110°C was measured at different temperatures using 1N-H₂SO₄ as a solvent. In the initial stage of the reaction, the dissolution rate is represented by (Fig. 3):

$$d[\text{Fe}^{3+}]/dt = k' \quad (k' = \text{const}). \quad (6)$$

Equation (6) applies also for the case that H₂SO₄ is replaced by HCl, HNO₃ or HClO₄ (Fig. 4). The slopes of the straight lines in Fig. 4 and hence the rates k' , in Eq. (6), shows however, different values. These results indicate that the anion in the acid solution plays an important role in the dissolution of the oxide. On the

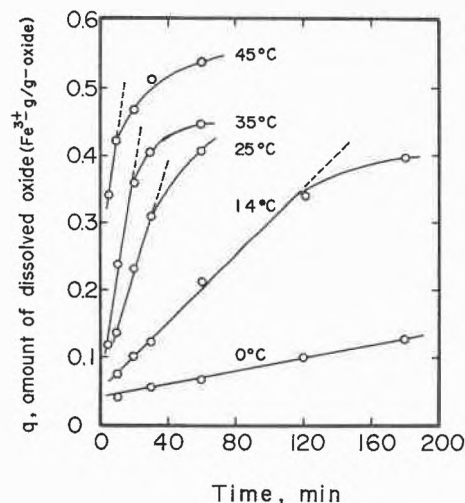


Fig. 3. Effect of temperature on the dissolution rate of fresh oxide (sample a) treated at 110°C in 1N-H₂SO₄

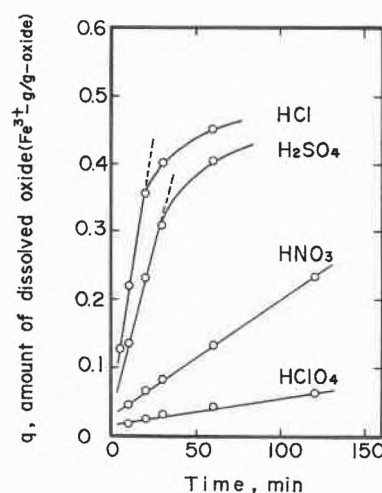


Fig. 4. Rate of dissolution at 25°C in 1N-HCl, H₂SO₄, HNO₃ and HClO₄, of fresh oxide (sample a) treated at 110°C

other hand, as pointed out by PRYOR¹⁶, the dissolution reaction consists of the reaction between O²⁻-ions in the oxide and H⁺-ions in the solution. Accordingly, the value of k' in Eq. (6) is expected to depend on the concentration of protons and anions in the solution. To examine the effect of the concentration of anions our measurements were extended to solutions of pH = 0.4, with different amounts of NaNO₃, Na₂SO₄ and NaCl and to solutions of pH = 0 containing NaClO₄. The results are shown in Fig. 5, where the activity of the anions in the solution was calculated from the mean activity coefficient of the corresponding salts¹⁷. There is a linear relationship between the logarithm of the dissolution rate and the activity of the present anion (Fig. 5).

¹⁵ R. FURUICHI, N. SATO and G. OKAMOTO, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.* 68 (1965) 1178.

¹⁶ M. J. PRYOR and U. R. EVANS, *J. Chem. Soc.* 3330 (1949).

¹⁷ *Denki Kagaku Binran*, The Electrochemical Society of Japan, 1958.

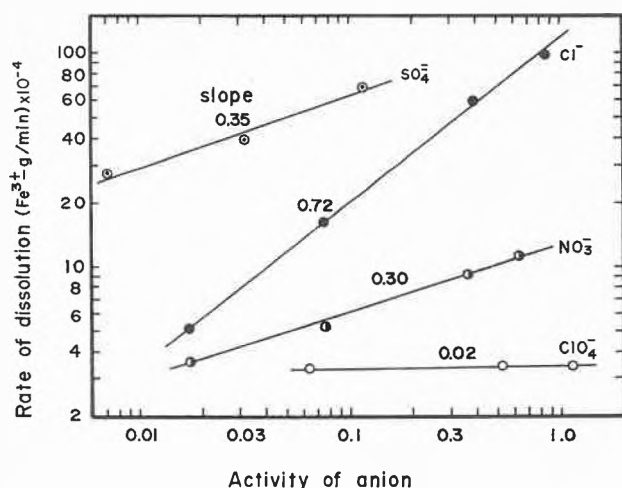


Fig. 5. Relation between the dissolution rate of hydrous ferric oxide (sample a) at 25°C and the activity of anion in solution

The slope of the straight lines depends on the nature of the anion. For ClO_4^- the slope is comparatively small (0.02). The dissolution rate is therefore assumed to be constant. To study the effect of H^+ -concentration pure HClO_4 (1.02, 2.02 and 2.85 M) and HClO_4 solutions of $\text{pH} = 0$, 0.4 and 1.2 containing 0.38 mol/l- Na_2SO_4 were used. Fig. 6 and Fig. 7 show the linear relationship between the logarithm of the rate and the logarithm of the proton activity. The slope is approximately the same in both cases. On the basis of these results, the rate of dissolution is better expressed by Eq. (7) than by Eq. (6):

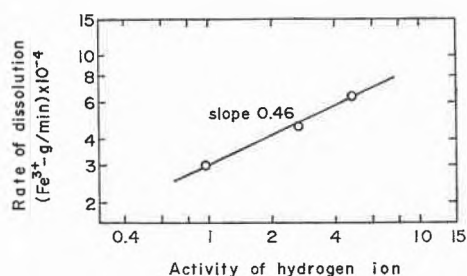


Fig. 6. Effect of hydrogen ion concentration on the dissolution rate of hydrous ferric oxide in pure perchloric acid at 25°C (sample a)

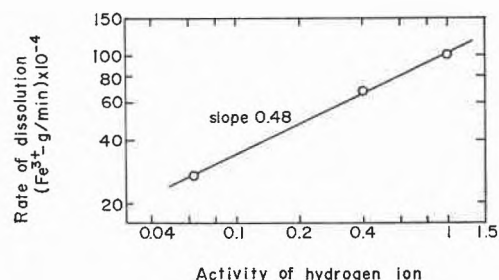
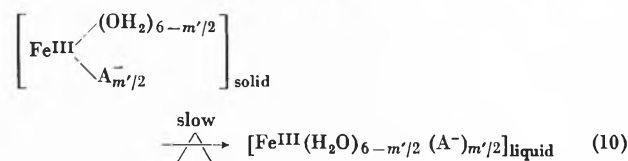
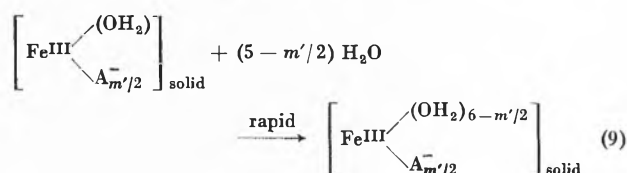
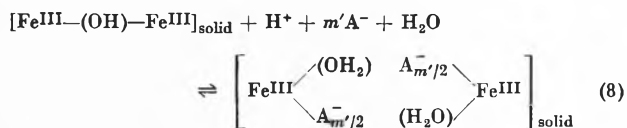


Fig. 7. Effect of hydrogen ion concentration on the dissolution rate of hydrous ferric oxide in perchloric acid solution containing 0.38 M SO_4^{2-} ion at 25°C (sample a)

$$d[\text{Fe}^{3+}]/dt = k [\text{H}^+]^{0.5} [\text{A}^-]^m \quad (7)$$

(k : rate constant, $[\text{H}^+]$: H^+ -concentration, $[\text{A}^-]$: anion concentration, m : slope of the straight lines in Fig. 5.)

MULAY¹⁸ has suggested that the water present in the hydrous ferric oxide gel is responsible for structures such as $\text{Fe}-(\text{OH})-\text{Fe}$. Assuming such $\text{Fe}-(\text{OH})-\text{Fe}$ groups to be present the dissolution reaction can be formulated as



when Eq. (8) is assumed to represent an equilibrium state. From Equations (8), (9) and (10) we obtain:

$$d[\text{Fe}^{3+}]/dt = k'' K^{1/2} [\text{Fe}^{\text{III}}-(\text{OH})-\text{Fe}^{\text{III}}]^{1/2} [\text{H}^+]^{1/2} [\text{A}^-]^{m'/2} [\text{H}_2\text{O}]^{1/2} \quad (11)$$

where k'' is a constant and K is the constant derived from Eq. (8):

$$K = \frac{[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_{6-m'/2} (\text{A}^-)_{m'/2}]^2}{[\text{Fe}^{\text{III}}-(\text{OH})-\text{Fe}^{\text{III}}] [\text{H}^+] [\text{A}^-]^{m'} [\text{H}_2\text{O}]} \quad (12)$$

In Eq. (11), the term $[\text{H}_2\text{O}]$ is constant, since water is present in a large excess. If $[\text{Fe}^{\text{III}}-(\text{OH})-\text{Fe}^{\text{III}}]$ is assumed to be constant and all the constant terms in Eq. (11) are represented by k and $m'/2$ by m , Eq. (11) is identical with Eq. (7).

The effect of metallic cations on the dissolution rate (at 25°C) is shown in Fig. 8. The aged oxides show a lower rate of dissolution than the fresh oxides except for the oxide containing Cr. To clarify the influence of the different cations, the dissolution rate is plotted against $(r_{\text{Me}}/r_{\text{Fe}^{3+}})$, (Fig. 9). The rate of dissolution increases generally with increasing ionic radii. In the case of aged oxides, however, there is no effect observed for cations smaller than Fe^{3+} .

¹⁸ L.N.MULAY and M.C.NAYLOR, *Advances in the Chemistry of Coordination Compounds*, p. 520, Macmillan, New York 1961.

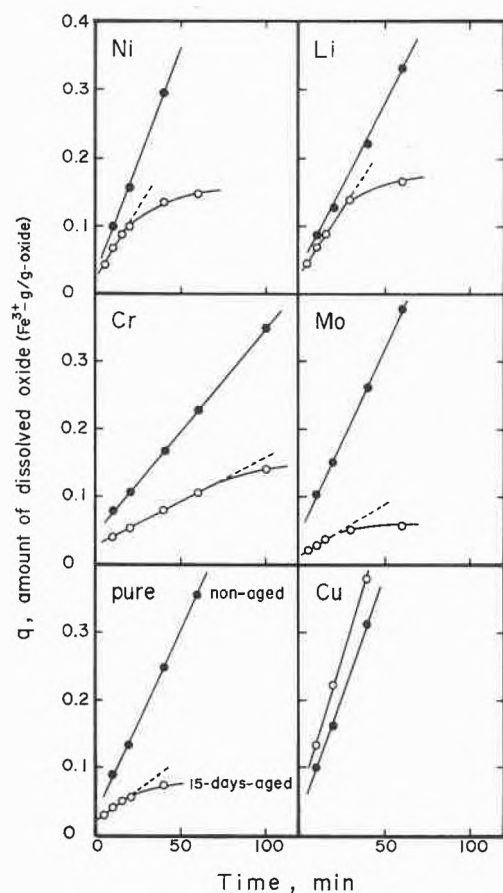


Fig. 8. Rate of dissolution at 25°C of hydrous ferric oxide (sample b) containing metallic cations. —●— non-aged oxide, —○— 15-days aged oxide

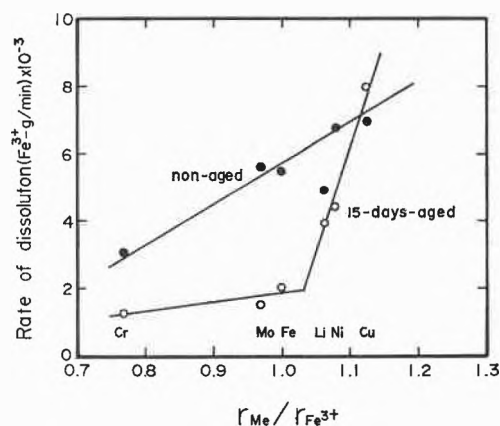


Fig. 9. Relation between the ratio of ionic radius and the dissolution rate of hydrous ferric oxide (sample b) in 1N-H₂SO₄ at 25°C. —●— fresh oxide, —○— aged oxide

A steep increase is observed for $r_{Me}/r_{Fe^{3+}} > 1$. This phenomenon is interpreted as follows: The large metallic cations exert a greater strain in the polymerized structure and therefore yield a more unstable oxide structure which in turn shows a greater reactivity.

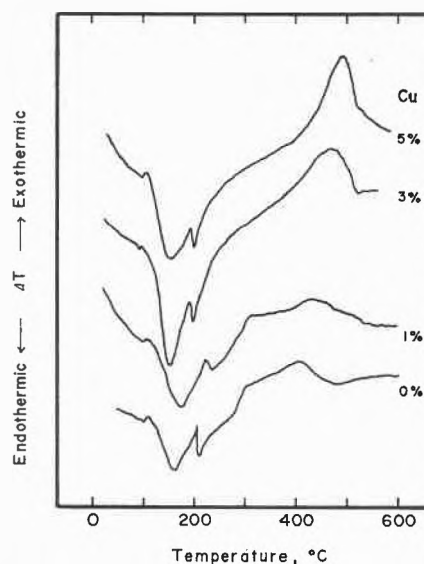


Fig. 10. DTA of non-aged oxide (sample b) containing Cu-ion

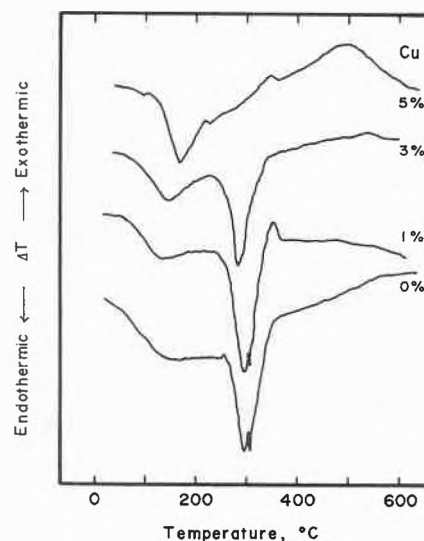


Fig. 11. DTA of 15-days aged oxide (sample b) containing Cu-ion

In Fig. 10 and Fig. 11, DTA curves of fresh and aged oxides (sample b) containing 0, 1, 3 and 5% of Cu-ion are shown. Fresh oxides exhibit the endothermic peak at about 150°C, which is considered to correspond to the loss of the bound water. In the case of aged oxides (Fig. 11), endothermic peaks can be observed at 300°C and at 150°C; the former is thought to correspond to the lattice water and the latter to the bound water. Fig. 12 shows the x-ray patterns (Fe K_α) of fresh and aged oxides containing 0 and 5% Cu-ion heated at 200°C. The fresh oxides are amorphous. The aged oxide containing 5% Cu is also amorphous whereas the aged oxide containing no Cu is crystalline. It is concluded that the crystallization is retarded by the addition of more than 3 to 5% Cu. As discussed in Eq. (8), the active sites on the oxide for

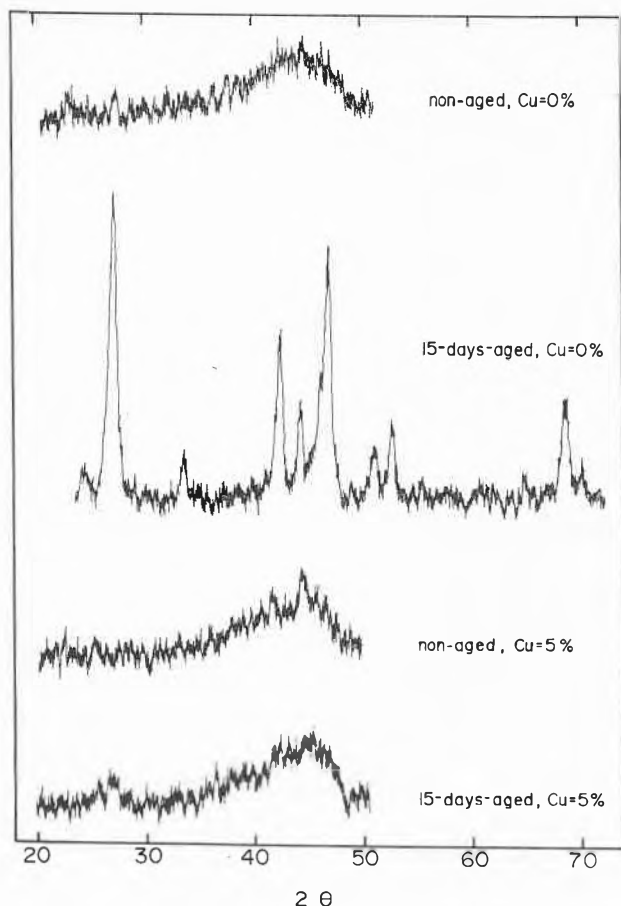


Fig. 12. X-ray diffraction patterns of hydrous ferric oxide (sample b) Target; Fe

the dissolution reaction appear to be the sites associated with the bound water. To confirm this assumption, the rate of dissolution of sample b (5% H_2SO_4 , 25°C) was measured and the amount of bound water of these oxides were estimated from the TGA curves. The results are shown in Table 2.

Table 2. Rate of dissolution and amount of bound water of sample b

Ageing time (day)	15	15	0	15
Cu-ion content (%)	0	2	0	5
Bound water (%)	2.67	3.12	5.02	5.82
Dissolution rate ($\text{Fe}^{3+}\text{-g/min}$)	0.24×10^{-2}	0.32×10^{-2}	0.60×10^{-2}	1.0×10^{-2}

It can be seen that the rate of dissolution increases with increasing amount of bound water.

(3) *Adsorption of CO-O_2 mixtures*: The reactivity of the hydrous oxide in the gas phase reaction was investigated at 100°C by measuring the rate of adsorption of CO-O_2 mixtures. The adsorption rate of sample a, aged for different periods and heated at 200°C, is shown

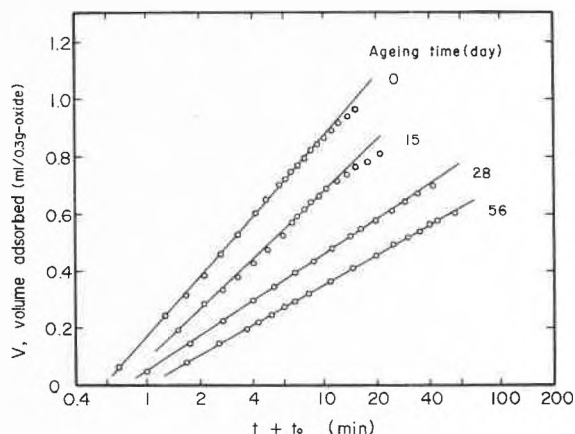


Fig. 13. Effect of ageing time on the adsorption rate of CO-O_2 mixture. Sample a treated at 200°C. Pressure of CO-O_2 is 10 mm Hg

in Fig. 13. The rate of adsorption can be represented by

$$V = k' \log(t + t_0) + c, \quad (13)$$

where V is the amount of adsorbed gas (ml/0.3 g), t is the time and k' , t_0 and c are constants. Eq. (13) is the ELOVICH or ROZINSKY-ZELDOVICH¹⁹ equation. Its differential form is

$$dV/dt = k \exp(-\alpha v), \quad (14)$$

where k is the initial rate of adsorption and α is a constant. Integration of Eq. (14) yields

$$V = (2.303/\alpha) \log(t + 1/\alpha k) - (2.303/\alpha) \log 1/\alpha k. \quad (15)$$

The meaning of the constants in Eq. (13) is revealed by comparing Eq. (13) with Eq. (15). PEERS²⁰ has interpreted the ELOVICH equation as follows; the number of active sites (n) for the adsorption reaction changes with the amount of adsorbed gas (V) according to

$$n = n_0 \exp(-\alpha V),$$

where α is a constant and n_0 is the number of active sites at $V = 0$. The rate of adsorption is assumed to be proportional to n . According to this interpretation, the initial rate, k , in Eq. (14) should contain the term n_0 , the number of active sites on the bare surface. On the other hand, the value of k can be calculated from the slope of line in Fig. 13 and the value of V at $(t + t_0) = 1$. The calculated values of k were found to decrease with increasing ageing time. Since amorphous hydrous ferric oxide is converted into $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ during ageing it is believed that the number of active sites for adsorption of CO-O_2 mixed gas depends on the extent of crystalliza-

¹⁹ ROZINSKY and ZELDOVICH, *Acta Physicochim.* 1 (1934) 449.

²⁰ A.M. PEERS, *J. Catalysis* 4 (1965) 672.

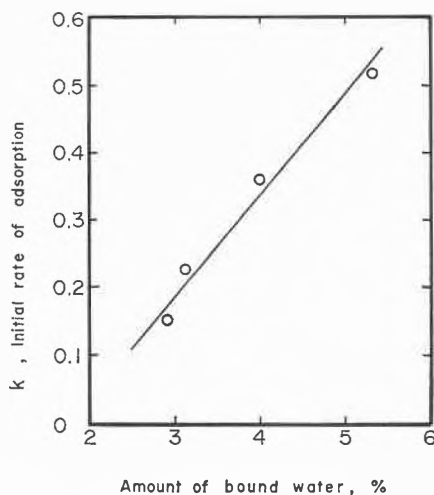


Fig. 14. Relation between the amount of bound water and the initial rate of adsorption

tion. Accordingly, the fact that the initial rate of adsorption, k , decreased with the ageing time suggests a decrease of the number of active sites on the oxide (sample a). If we assume that the active sites exist in the amorphous part of the oxide, the value of n_0 would have to decrease with ageing time. Moreover, the amount of bound water is considered to be proportional to the amount of amorphous oxide. Hence, the number of active sites, n_0 , can be assumed to be related with the amount of bound water. A linear relationship is expected to hold between the amount of bound water and the initial rate of adsorption, k . In Fig. 14, the initial rate of adsorption (calculated from the data in Fig. 13) is plotted against the amount of bound water (Table 1). The diagram confirms the linear relation between n_0 and k . Hence the active sites for the adsorption of CO-O₂ mixture consist of the bound water.

The adsorption experiment was carried out also with sample b containing Cu (Fig. 15). Since the rate of adsorption on sample b obeys also the ELOVICH equation

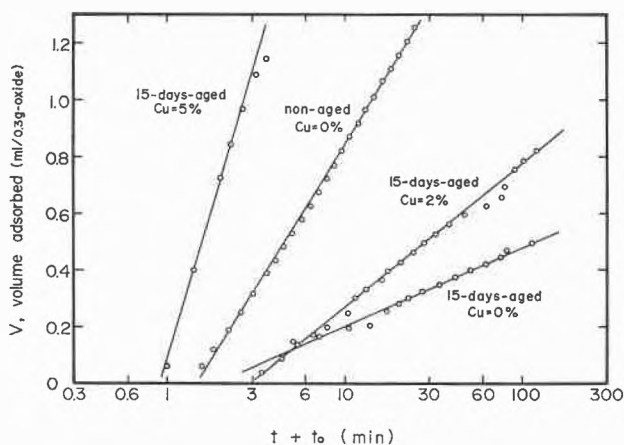


Fig. 15. Rate of adsorption of CO-O₂ mixture on hydrous ferric oxide (sample b) treated at 200°C. Pressure of CO-O₂ is 10 mm Hg

[Eq. (13)] the initial rate of adsorption, k , can be calculated as before (Table 3).

Table 3. Initial adsorption rate, k , of CO-O₂ on sample b

Ageing time (days)	15	15	0	15
Cu-ion-content (%)	0	2	0	5
k (ml/min 0.3-g-oxide)	0.064	0.075	0.289	0.987

Comparing of the values of k (Table 3) with the amount of bound water (Table 2) one finds that k increases with the amount of bound water.

The reactivity of hydrous ferric oxide with respect to the adsorption of CO-O₂ mixtures is explained by assuming that the bound water provides the active sites for the CO-O₂ adsorption. The details of the interaction between the active sites and adsorbed gases, however, remain to be studied.

(4) Transformation of $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: The oxidation reaction of Fe_3O_4 to $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ has been studied in details by FEITKNECHT²¹. This reaction is a typical solid state reaction and was used to examine the reactivity of hydrous oxide containing metallic cation. It has been reported²¹ that during oxidation of magnetite particles for instance in air two exothermic peaks appear at about 200 and 600°C; the peak at 200°C corresponds to the oxidation reaction $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and the one at 600°C to the transformation of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. FEITKNECHT²¹ showed also that magnetite particles larger than 5500 Å in diameter are oxidized directly to $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. In the present experiments the temperature change of the exothermic reaction was taken as an indication of the facility of the reaction $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. The diffraction pattern (CoK_α) of the magnetite sample used in our DTA experiment shows rather broad lines (Fig. 16). The DTA curve of the magnetite is shown in Fig. 17. The exothermic peak at 200°C, which corresponds to the oxidation of Fe_3O_4 to $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, does

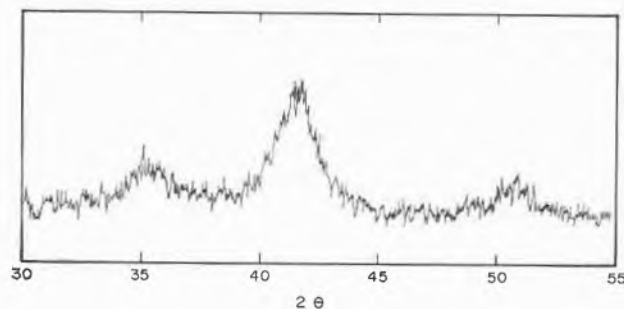


Fig. 16. X-ray diffraction pattern of magnetite. Target; Co

²¹ K. EGGER and W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta* XLV (1962) 2042; K. J. GALLAGHER, W. FEITKNECHT and U. MANNWEILER, *Nature* 217 (1968) 1118.

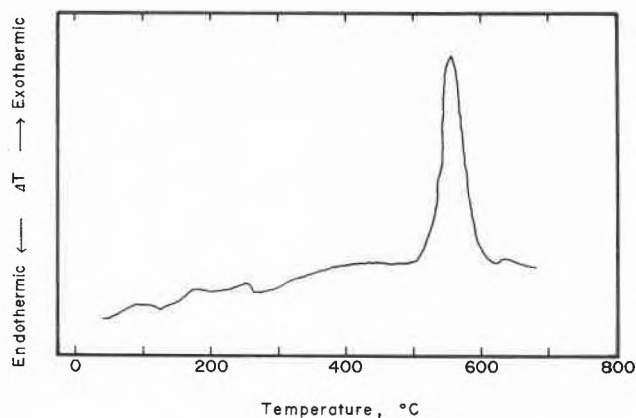


Fig. 17. DTA of magnetite

not appear. The peak due to the transformation into $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ appears at 554°C . The reason for the disappearance of the peak at 200°C is not clear at present. In Figures 18a to 18e, the DTA curves of the magnetite samples containing Cu, Cr, B, Li and Ti in the range of 1% to 10% are shown. The temperatures of the exothermic peaks depend on the kind of metallic cation and its concentration (Fig. 19). Cu-, Li- and Cr-containing samples show the minimum of the peak temperature in the range of 2% to 5%, while in the case of Ti and B no decrease of the peak temperature is observed. It is concluded that the former three ions have an accelerat-

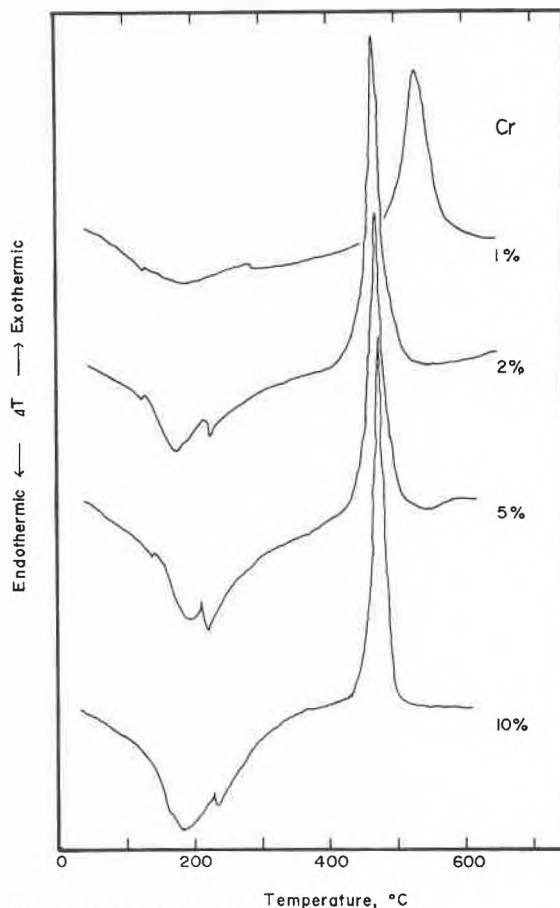


Fig. 18b. DTA of magnetite containing Cr-ion

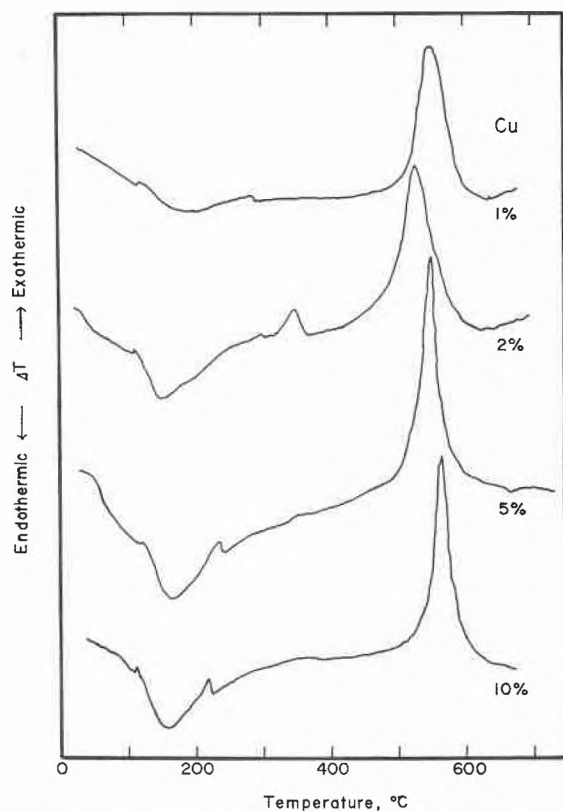


Fig. 18a. DTA of magnetite containing Cu-ion

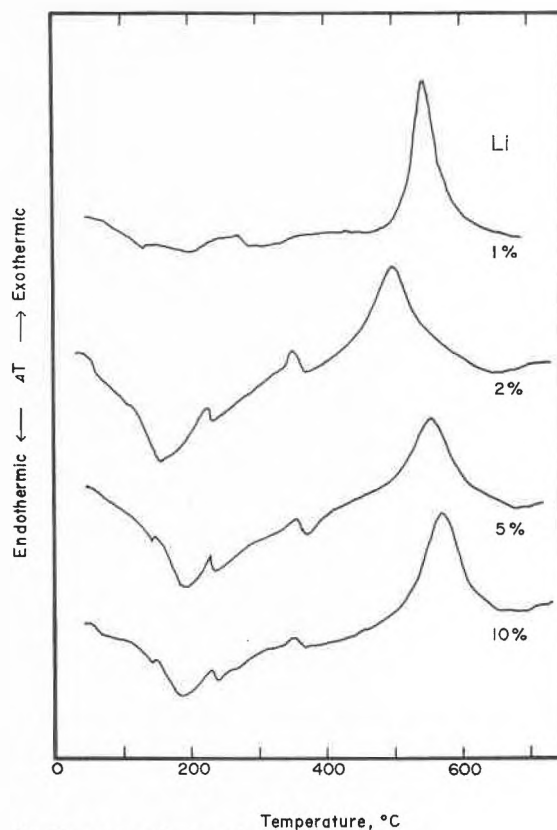


Fig. 18c. DTA of magnetite containing Li-ion

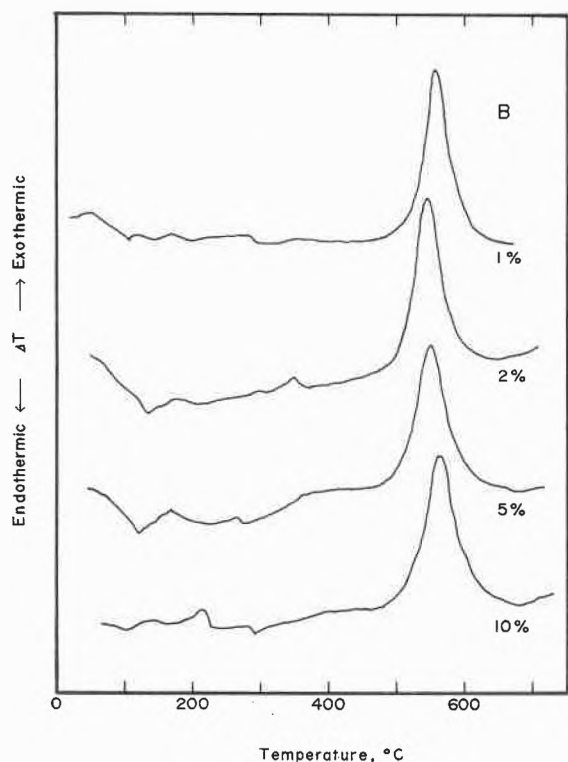


Fig. 18d. DTA of magnetite containing B-ion

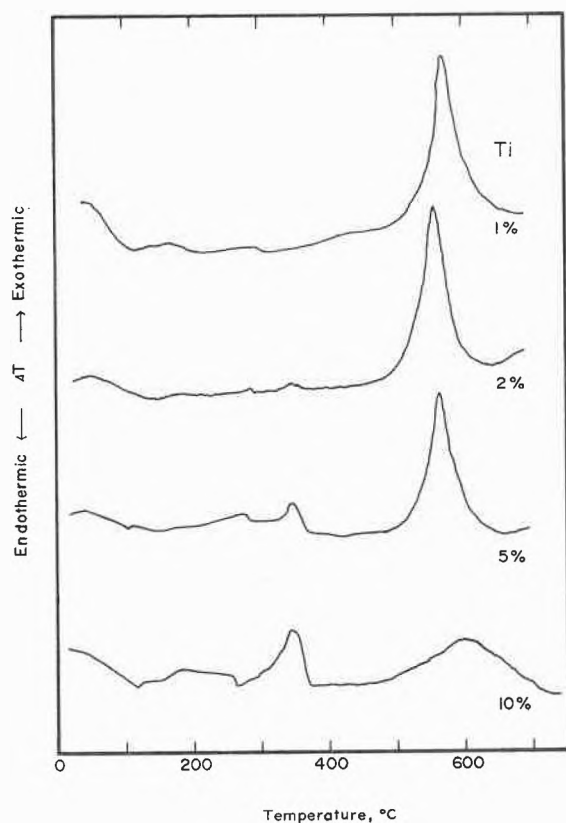


Fig. 18e. DTA of magnetite containing Ti-ion

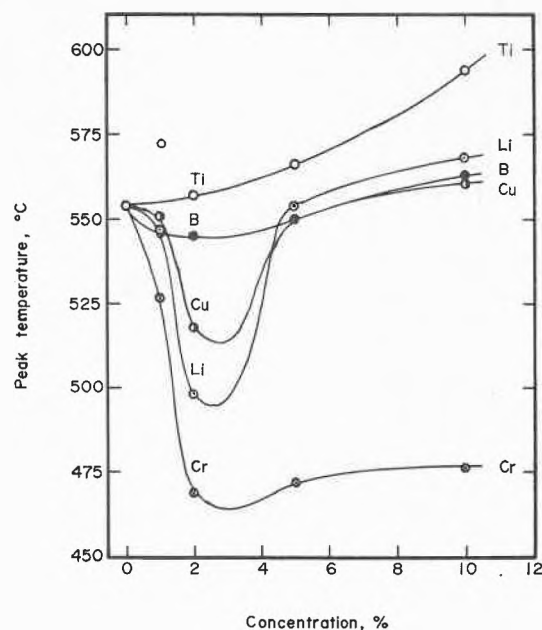


Fig. 19. Relation between the temperature of exothermic peak and the concentration of added metallic cations

ing effect, whereas the latter two ions exhibit a retarding effect on the reaction $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. With concentrations of metallic cations higher than 5% the exothermic peak appears at higher temperature than in the case of pure magnetite, except for Cr-containing samples which show an other behavior. The change of the peak temperature by the presence of metallic cations may be explained in terms of the instability of the magnetite structure. KUBO²² has suggested that ions with a smaller radius than that of Fe^{3+} stabilize the spinel structure of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ by forming a solid solution of Fe_2O_3 and oxides of the small cation, such as As_2O_3 . In the present case no correlation was observed between the peak temperature and the ionic radius. Magnetite sample with 1% Cu, 1% Li, Ti and B showing a retarding effect, do not exhibit the endothermic peak between 100 and 200°C. 1% Cr diminished the temperature of the exothermic peak by 20°C and causes a small endothermic peak at about 180°C. Magnetite containing more than 2% of Cu, Li and Cr shows a large endothermic peak. The presence of the endothermic peak at 180°C is considered to be essential for the acceleration effect. Accordingly, the bound water which shows the endothermic peak between 100 and 200°C plays an important role for the reaction $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

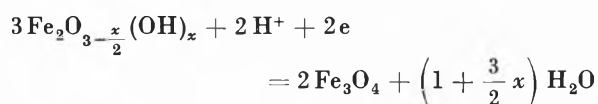
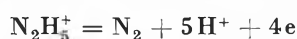
Conclusion

Hydrous ferric oxide contains three kinds of water: adsorbed water, bound water and lattice water. The

²² K. KUBO, M. MITARAI and S. SHIRASAKI, 5th Symposium on Ceramics, Japan, 1967.

bound water exists in the form of OH groups and its removal is connected with an endothermic peak between 100 and 200°C. The amount of bound water increases with the amount of the amorphous part of the oxide. The ageing process is retarded by the addition of metallic cations to the oxide. The retardation effect was shown to occur especially in the case of Cu. The mechanism of the retardation effect of metallic cations on the crystallization remains to be explained.

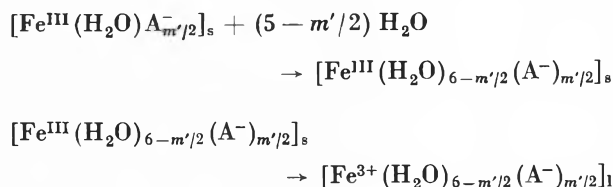
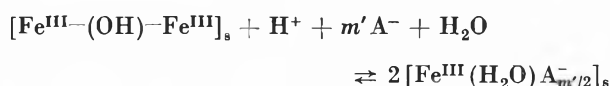
The amount of decomposed hydrazine increases linearly with the amount of bound water. The decomposition can be represented by the reactions:



The rate of the dissolution in acid solution was found to obey the equation,

$$d[\text{Fe}^{3+}]/dt = k[\text{H}^+]^{0.5}[\text{A}^-]^m.$$

By assuming that the bound water provides the active sites, the rate of the dissolution reaction is explained on the basis of the equations:



The rate of the dissolution was found to increase with the ionic radius of the metallic cation contained in the oxide.

The rate of the adsorption of CO-O₂ follows the ELOVICH equation:

$$dV/dt = k \exp(-aV).$$

Since the initial rate of the adsorption, *k*, increases with the amount of bound water, it is concluded that the active sites for the adsorption are given by the bound water.

Finally, the temperature of the exothermic peak of the transformation of poorly crystallized magnetite into α-Fe₂O₃ was examined. It was found that Cr, Li and Cu accelerate the reaction, whereas Ti and B showed the opposite effect. The magnetite containing accelerating cations exhibits an endothermic peak between 100 and 200°C, which is due to the removal of bound water.

Acknowledgments

The authors are indebted to Mr. F. SATO and H. TAMURA of the Department of Engineering for their assistance in connection with DTA investigations and dissolution experiments. One of the authors (R.F.) thanks the Sakkokai Foundation for a scholarship.

Hydrogen Exchange Studies and Proton Transfer in β Iron(III) Oxyhydroxide

By K. J. GALLAGHER and D. N. PHILLIPS*

Department of Chemistry, University College of Swansea, Singleton Park, Swansea (Wales, Great Britain)

Dedicated to Professor Walter Feitknecht

Summary

The kinetics of hydrogen exchange between tritiated water and β-FeOOH crystals have been found to be dependent on pH in the alkaline region but independent in the acid region. The exchange formally obeyed a diffusion controlled law, and yielded the same activation energy 97 joules mole⁻¹ (23 kcal mole⁻¹) in both the alkaline and acid regions. The difference in kinetic behaviour on increasing pH in the alkaline region was attributed to a decrease in *D*₀, the pre-exponential factor in the self-diffusion coefficient.

Pore size and surface area have been investigated in the characteristic cigarshaped crystals of β-FeOOH by means of

nitrogen isotherms. The pore size distribution calculated from the multilayer region of the isotherm was found to be very narrow and gave a mean pore diameter of 28.4 Å with a standard deviation of 7.0 Å. This agrees with the value of 30 Å found by WATSON *et al.*¹ using electron microscopy. Infra red data indicate weak hydrogen bonds of length 2.86 Å.

The implication of the weak hydrogen bonds, the orthogonal array of the large parallel channels, and the small structural tunnels, are considered in relation to possible mechanisms for hydrogen exchange.

* Now at the Western Australian Institute of Technology, Bentley (Western Australia).

¹ J. H. L. WATSON, R. R. CARDELL and W. HELLER, *J. Physic. Chem.* 66 (1962) 1757.

Introduction

BÖHM^{2,3,4} discovered in 1925 that digestion of a hot solution of iron (III) chloride precipitated a new form of iron (III) oxyhydroxide which he called the β -form. Its crystal structure has been shown by MACKAY⁵ to be analogous to that of α -MnO₂ or hollandite⁶ with OH⁻ ions replacing half of the O²⁻ ions. The structure is thus an open one containing one tunnel per unit cell. These tunnels are square in cross section of side 3.4 Å. They are bounded by sides of 2 rows of fused octahedra and therefore belong to the class of 2 × 2 tunnels among oxide structures. They will hereafter be referred to as "structural tunnels". When first precipitated these are filled with Cl⁻ ions which are readily replaced by water molecules on washing with simultaneous conversion of OH⁻ to O²⁻ to maintain electrical neutrality. According to MACKAY the trapping of large ions is necessary for the formation of the β -structure, this being achieved in the case of α -MnO₂ by the incorporation of Ba²⁺ ions.

Perhaps the most unique feature of β -FeOOH is that it forms tactoid colloidal crystals. FEITKNECHT has studied β -FeOOH over a number of years especially its formation in basic iron salt systems. He noticed that the spindle shaped crystals of β -FeOOH appeared to be built up from parallel oriented needles⁷. MACKAY⁸ observed parallel channels but detailed investigations of WATSON and CARDELL¹ following earlier work by ZOCHER and HELLER⁹ showed that the tapered or cigar-shaped crystals consisted of rod-like sub-crystals packed into an orthogonal array. These rods were 60 Å square in cross-section and up to 5000 Å in length, and when assembled into a regular parallel bundle, produced crystals ~600 Å wide, with tapered ends and of similar length. Evidence suggested that these rods were hollow the internal diameter being about 30 Å. They noted that the orthogonally packed array of sub-crystals is similar to the structure of liquid crystals of the nematic type. On standing for long periods in the solution from which they were precipitated, these crystals pack into regular layers called tactoids or Schiller layers which have the appearance of rafts, and correspond to the smectic phase in liquid crystals. They easily fall apart due to poor coherence, so that under the electron microscope both isolated and randomly oriented single crystals and rafts may be seen together. The sub-crystals cohere so well in the "nematic structure" of the spindle-shaped crystals that they only appear occasionally, having the appearance of long hollow tubes. Such rods offer the best visual evidence of

the hollow structure although micro-tome cross-sections of the single crystals show variations in intensity which are compatible with a packed array of hollow rods.

The primary object of this work was to investigate the exchange of tritium between liquid water and β -FeOOH crystals for comparison with other forms of ferric oxyhydroxide i.e. α -FeOOH and γ -FeOOH, which exhibit fairly strong but different arrangements of hydrogen bonded networks. The OH groups in β -FeOOH are on the other hand free or only very weakly hydrogen bonded. The results of previous studies^{10,11} suggest mechanisms in which the rupture of hydrogen bonds to form a defect water molecule is the rate determining step, the proton transfer within the hydrogen bond being relatively easy. It was imperative for the interpretation of the kinetics of hydrogen exchange in β -FeOOH that WATSON's proposed structure of packed hollow rods should be verified by another method and so the pore size distribution in β -FeOOH was determined by an N₂ adsorption-desorption isotherm at -196°C.

Experimental and Results

Preparation

Samples were prepared¹² by the hydrolysis of 4 litres of freshly prepared 0.1-M FeCl₃ solution at 80°. The precipitate was washed twelve times with 12 litre portions of distilled water by decantation. Peptization often occurred and this was removed by adding very small amounts of 2-M ammonia solution to the wash water. After drying at 110° the chloride content was determined and always found to be approximately 1 part per million by weight. The precipitates were not left long enough to develop tactoid crystals (i.e. Schiller layers) which require a minimum of two months at this concentration at room temperature. (See footnote 6 of Ref.¹.) This was confirmed by electron microscopy which showed only randomly oriented β -FeOOH crystals for which the mean width was 725 Å (standard deviation 62 Å) and the mean length 3500 Å. They had typically tapered ends.

Several batches were prepared but no differences in behaviour or characteristics outside experimental error could be observed in either X-ray diffraction, infra-red spectra, surface area measurements or kinetics of exchange.

X-ray diffraction

Powder photographs were taken on a Debye-Scherrer camera using iron filtered cobalt radiation. Values of 10 spacings were calculated and they agreed to within 1% of the values listed in the X-ray powder data file of the American Society for Testing Materials.

Infra-red spectra

These were used primarily to obtain more information on the hydrogen bonding in β -FeOOH. It is possible to estimate the hydrogen bond length in a crystal by the use of plots correlating OH-stretching frequency ν_2 with the O...O distance in oxygen-

² J. BÖHM, *Z. anorg. allg. Chem.* 149 (1925) 203.

³ J. BÖHM, *Kolloid-Z.* 42 (1927) 276.

⁴ J. BÖHM, *Z. Kristallogr.* 68 (1928) 567.

⁵ A. L. MACKAY, *Mineral. Mag.* 32 (1960) 545.

⁶ A. BYSTRÖM and A. M. BYSTRÖM, *Acta Crystallogr.* 3 (1950) 146.

⁷ W. FEITKNECHT, *Proceedings of the 4th International Symposium on Reactivity of Solids, 1960*, ed. DE BOER, Elsevier, Amsterdam 1961, p. 583.

⁸ A. L. MACKAY, *ibid.*, p. 579.

⁹ H. ZOCHER and W. HELLER, *Z. anorg. allg. Chem.* 186 (1930) 73, see also W. HELLER, *C. R. Acad. Sci.* 201 (1935) 831.

¹⁰ K. J. GALLAGHER and D. N. PHILLIPS, *Trans. Faraday Soc.* 64 (1968) 785.

¹¹ K. J. GALLAGHER and D. N. PHILLIPS, to be published.

¹² H. B. WEISER, W. O. MILLIGAN and E. L. COOK, *Inorganic Synthesis*, Vol. II, McGraw-Hill, New York 1964, p. 215.

oxygen hydrogen bonds. For hydroxyl compounds SCHWARZMANN has made this correlation on 17 compounds covering the range of hydrogen bond lengths of 2.6 to 3.8 Å and found a close fit to a single smooth curve¹³.

Infra-red spectra were taken routinely on each preparation but no data was available in the literature for comparison purposes. All samples were consistent and yielded the following values: OH stretching frequency, ν_2 3475 cm⁻¹; OH bending frequencies, 1640 cm⁻¹ and 1380 cm⁻¹. For 3475 cm⁻¹ SCHWARZMANN's correlation plot predicts an O...O distance of 2.86 Å. The oxygen positions have not been determined by a full structure determination but we know from the periodicity along the c axis that one of the O...O distances is 3.02 Å and that the other short O...O distances are about 2.85 Å so that the hydrogen bond length from infra red is of the correct magnitude.

The OH stretching mode ν_2 had a high and narrow peak (half peak width 600 cm⁻¹) characteristic of free or weakly hydrogen bonded OH groups. The two bending frequencies were very weak.

Pore size and surface area determinations

A standard gas adsorption apparatus was used. Simultaneous pressure and volume measurements were made with an accuracy of ± 0.01 cm and ± 0.1 cm³ respectively. The desorption isotherm was measured after each adsorption isotherm. No hysteresis could be observed.

The surface area was calculated by the B.E.T. equation and found to be 30.7 ± 0.5 m²g⁻¹.

A pore volume distribution curve was determined for β -FeOOH by the method of BARRETT *et al.*¹⁴ which assumes that the pores are cylindrical and is shown in Fig. 1. The curve indicates a single narrow peak at 20 Å, but in order to determine the mean pore radius the volume distribution must be converted into a number distribution and a probability graph plotted.

If the pores are of equal length and cylindrical the number distribution of pores is given by the relation

$$\frac{\delta N}{\delta r} = \left(\frac{V_p}{\Delta r} \right) / (\pi \bar{r}_p^2 l), \quad (1)$$

where l = length of pore = length of crystal = 3500 Å,
 $\bar{r}_p$ = mean pore radius in the interval Δr ,
 V_p = volume of pores in the interval Δr .

The number distribution was calculated by means of this equation and plotted in Fig. 1. The accumulative percentage of pores for each Δr was calculated. The 50% point yields a value of 28.4 Å for the mean pore diameter and the 16% and 84% points indicate a standard deviation of 7.0 Å (strictly the geometric standard deviation should be used for a log normal distribution but the distribution is so narrow that no significant error is introduced in using the more convenient standard deviation).

Tritium exchange between liquid water and β -FeOOH

Tritiated water of specific activity 7.0×10^5 counts sec⁻¹ per g atom of H was used throughout and tritium activities were measured as described previously¹⁰. The method of determining the exchange parameters have also been described in detail previously¹⁰ and consists essentially of exposing accurately weighed aliquots of about 0.1 g of β -FeOOH to 1 ml of tritiated water for different but increasing lengths of time

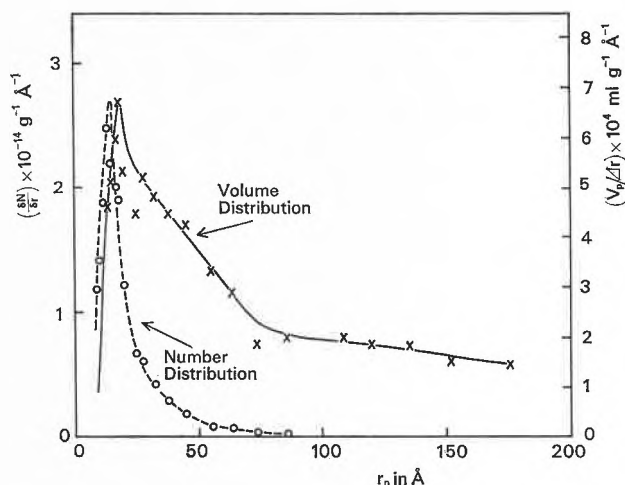


Fig. 1. The distribution of the volume ($V_p/\Delta r$) and the number ($\delta N/\delta r$) of pores against pore radius for β -FeOOH

in a thermostat controlled to $\pm 0.025^\circ$ until for the last aliquot, exchange is virtually complete. The tritium which had exchanged into each aliquot was measured from the water obtained by decomposing the β -FeOOH at 360° *in vacuo*. Each aliquot yields a point on the kinetic curve and a set of such aliquots was determined for a complete run.

The relative amounts of solid β -FeOOH and water used corresponds to a Berthier ratio of 0.01 which is sufficiently low to maintain the boundary conditions of constant activity C_1 at the solid surface, throughout the run. (The Berthier ratio is the ratio of exchangeable atoms in the solid and liquid phases.)

Runs were carried out at 26° for different pH values obtained by adding required amounts of HCl or NaOH and these are plotted in Fig. 2. Below pH 7 kinetic curves are indistinguishable but above pH 7 kinetic curves become progressively lower indicating slower exchange. The mechanism appears to be unaltered, however, as when plotted on a reduced time scale as in Fig. 3 all runs lie on the same curve.

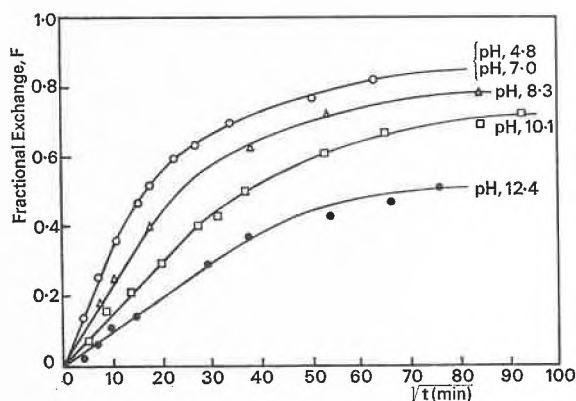


Fig. 2. Effect of pH on the kinetics of hydrogen exchange between β -FeOOH and liquid water. In this experiment tritium diffused from the liquid phase into the solid. Sample 4; temperature 26°C . $F = Q_t/Q_\infty$ where Q_∞ is the activity of the sample after infinity time

¹³ E. SCHWARZMANN, *Z. anorg. Chem.* 317 (1962) 176.

¹⁴ E.P. BARRETT, L.G. JOYNER and P.P. HALENDA, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 373.

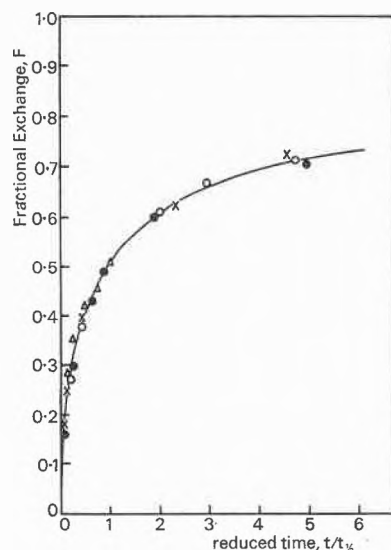


Fig. 3. As for Fig. 2 but on a reduced time scale $t/t_{1/2}$. $\circ$ pH 4.8 and 7.0; $\times$ pH 8.3; $\bullet$ pH 10.1; Δ pH 12.4. $t_{1/2}$ is the time required for half exchange

Up to a fractional exchange, F , of 0.4 the exchange obeys the equation for diffusion into a semi-infinite solid¹⁵

$$q_t = 2 C_1 \sqrt{(Dt/\pi)} = m \sqrt{t} \quad (2)$$

for the following boundary conditions; zero initial concentration in the solid, constant activity C_1 at the surface of the solid; and constant diffusion coefficient, D , where q_t is the activity taken up per unit area of solid surface after time t . For the whole sample

$$Q_t = 2 C_1 A (D/\pi) \cdot \sqrt{t} = m' \sqrt{t}, \quad (3)$$

Table I. Diffusion parameters of the exchange of hydrogen between β -FeOOH and liquid water

pH	Sample No.	T °K	m' $\text{sec}^{-1} \text{g}^{-1}$	E activation energy for diffusion, joules mole ⁻¹
7.0	2	273.0	775.	99.9
		283.0	1210.	
		289.0	2479.	
		293.0	3616.	
7.0	5*	298.0	30.9	97.4
		308.0	58.3	
		318.0	107.5	
10.1	5	295.0	1128.	96.6
		303.5	1840.	
		308.0	2583.	
		314.5	3605.	

* In this run tritium exchanged out of the solid. See text for details.

¹⁵ J. CRANK, *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, London 1956, p. 31.

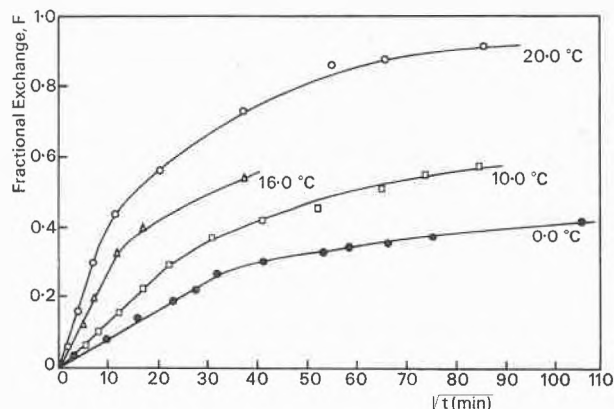


Fig. 4. Kinetics of hydrogen exchange between tritiated water and somatoids of β -FeOOH, at various temperatures. Sample 2, pH 7.0. Linear portion indicates that equation (3) is obeyed (tritium diffused into the solid)

where A is the surface area and Q_t the activity of the whole sample after time t . Since

$$D = D_0 \exp (E/RT).$$

E and D_0 can be determined as described previously¹⁰. These were obtained at two different pH values, and the results are shown in Table 1. A sample set of curves at pH 7 for different temperature is shown in Fig. 4. In some runs the pH of the water in contact with the last aliquot was measured and in all cases found to be the same as the initial value.

The kinetics of tritium exchange *out*, instead of exchange *in* was measured on sample 5. A portion of sample 5 was taken and tritiated to equilibrium by exposing at elevated temperatures to tritiated water of the same specific activity as that used for the runs with exchange *in*, until exchange was complete. The exchange was followed by measuring the activity of the liquid phase with time. The same amounts of solid and water were used and so the Berthier ratio was as before. In exploratory studies it was observed that the activity of the liquid phase after a given time was lower when shaken intermittently than when shaken continuously whereas for exchange *in*, no such differences were observed. For this reason samples during all runs were shaken continuously. The results of the exchange *out* on sample 5 are shown in Table (indicated by 5*).

Discussion

WATSON *et al.*¹ and MACKAY¹⁶ have drawn attention to the possibility that β -FeOOH does not form normal homogeneous crystals. The crystals have tapered or irregular ends. Single crystals of irregular external shape were noted by KOHLSCHÜTTER¹⁷ who put them into a distinct class of their own which he called *Somatoids*.

¹⁶ A.L. MACKAY, *J. Physic. Soc. Japan* 17 (1962) 317.

¹⁷ V. KOHLSCHÜTTER, C. EGG and M. BORTELSKY, *Helv. Chim. Acta* 8 (1925) 457.

The regularly packed array of hollow tubes proposed WATSON *et al.*¹ have an important bearing on the study and interpretation of the kinetics of exchange and so it was imperative to check the existence of such pores and also their dimensions. This was most simply done by pore volume determinations from the N_2 adsorption isotherm. The mean pore diameter thus determined (28.4 Å) agrees well with the value of 30 Å of WATSON *et al.* For the exchange work it is necessary to know the atomic structure of the walls of the tube. From unit cell dimensions and the hollandite structure an atomic model for the tube has been suggested¹⁸. In this model the walls of the tube are one unit cell thick and the cross-sectional area of the large pore is 885.6 cm² which may be compared with the value of 748 cm² calculated for a cylindrical pore of diameter 28.4 Å. The difference, 138 cm², corresponds to the cross-sectional area of a layer of water on the inner surface of the pore, which would probably remain even after the drying process.

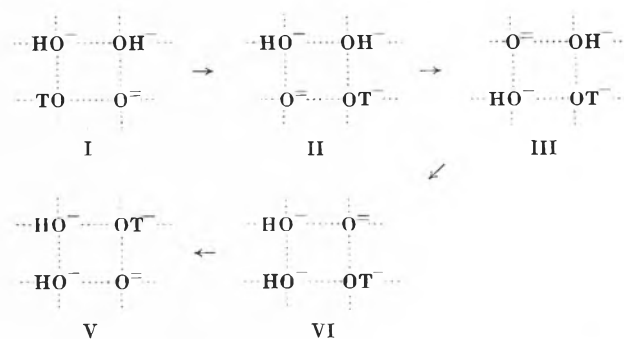
The structural tunnels, on the other hand, would have a different influence on the kinetics. According to MACKAY⁵ Cl^- is replaced by water molecules and our TGA studies indicate that β -FeOOH has excess water according to the formula $FeOOH \cdot \frac{1}{4}(H_2O)$ which corresponds to one H_2O molecule in every Ba position in the hollandite structure. (The formula of hollandite is $Ba \square Mn_8 O_{16}$ where the Ba atoms is randomly distributed over twice their number of sites in the tunnels; $\square$ represents a vacant site.) Hence the washing process may be expressed thus, $FeO_{1-\frac{1}{4}} \cdot (OH)_{1+\frac{1}{4}} \cdot \frac{1}{4}Cl \rightarrow FeOOH \cdot \frac{1}{4}(H_2O)$. Our TGA studies indicate that this water would remain in the crystal during the drying process as well as during exchange.

Before considering the part this water might play in the exchange process, its environment in the tunnel and the effect this may have on the state of the water molecules must be examined closely. Since these H_2O molecules occupy the original Cl sites (i.e. Ba sites of the hollandite structure) they will be only 2.84 Å away from nearest oxygens to which they will be at least weakly hydrogen bonded. Indeed the strength of such hydrogen bonds will be very similar to those existing between nearest oxygens in the rest of the β -FeOOH structure and which are also about 2.84 Å apart. On the average some of these will be oxide ions (O^-). Since these are very strong proton acceptors, it is unlikely that H_2O will remain undissociated in this environment and will almost certainly lose a proton to a nearby oxide ion, forming two OH^- ions, one of which will occupy the Cl position. If the formula is written $Fe_4O_9H_6$ it will be seen that such a dissociation will increase the ratio of oxide to hydroxide ion from $\frac{1}{2}$ to $\frac{1}{3}$, and the net effect is equivalent to replacing Cl^- in $FeO_{1-\frac{1}{4}} OH_{1+\frac{1}{4}} \cdot \frac{1}{4}Cl$ by OH^- ions instead of water molecules. It would be interesting to check this prediction, based on the LOWRY-BRÖNSTED theory of acid-base behaviour, by neutron diffraction studies.

The activation energy for tritium exchange between β -FeOOH and water is considerably higher than for α -FeOOH (34.3 joules mole⁻¹)¹⁰ and γ -FeOOH (58.7 joules mole⁻¹)¹¹. The shortest hydrogen bond length in β -FeOOH is 2.85 Å* which is longer than the hydrogen bonds in ice and water (2.76 Å). Such a long bond indicates a very weak interaction or nearly free OH groups. An approximate value of the hydrogen bond energy may be obtained from the correlation plot of LIPPINCOTT and SCHROEDER¹⁹ which indicates that hydrogen bonds of 2.85 Å have energies of about 12.5 joules mole⁻¹ (3.0 kcal mole⁻¹). Thus the breaking of hydrogen bonds will not be the rate determining step for the diffusion of tritium. Without strong or moderately strong hydrogen bonds, however, the potential energy barrier for proton transfer from one oxygen to another, of the kind proposed¹⁰ in the mechanism for proton transfer in α -FeOOH, will be very high; higher than even for water and ice. The value for water is given by the heat of neutralization of an acid and a base which is 56.4 joules mole⁻¹ (13.5 kcal mole⁻¹) at 25°C²⁰. Thus the activation energy for hydrogen bonds longer than 2.76 Å must be higher than 56.4 joules mole⁻¹ and is probably considerably higher.

Above a value of 7, increasing pH causes a progressive decrease in exchange rate. D_0 but not E is affected. This suggests that although the mechanism is the same, H_3O^+ plays an important role. What is surprising, however, is that the diffusion process within the solid is affected by the pH of the liquid phase. A possible explanation of this behaviour is discussed below.

There are two possibilities for the proton exchange in β -FeOOH. The first possibility arises from the ability of an assembly of O^- and OH^- ions weakly hydrogen bonded to one another, to allow a flow of protons through the solid by a simple mechanism which is illustrated below on a group of oxides and hydroxide ions.



* The atomic positions have not been determined experimentally. We have calculated this from the unit cell dimensions and the hollandite structure based on perfect octahedral coordination of Fe by oxygens.

¹⁸ K. J. GALLAGHER, to be published.

¹⁹ E. R. LIPPINCOTT and R. SCHROEDER, *J. Chem. Physics* 23 (1955) 1099.

²⁰ H. M. PAPEE, W. J. CANADY and K. J. LAIDLER, *Can. J. Chem.* 34 (1956) 677.

Each of these steps is a transfer of a proton or triton from an OH^- to an O^{2-} ion and requires $96 \text{ joules mole}^{-1}$ ($23 \text{ kcal mole}^{-1}$). This mechanism depends on OH^- ions rotating almost freely and thus there is no need to postulate defect water molecules as in $\alpha\text{-FeOOH}$, because there are no strong hydrogen bonds, nor as in $\gamma\text{-FeOOH}$ because oxide and hydroxide ion sites are interchangeable.

The second possible mechanism arises from the parallel bundle of tubes whose large ($30 \text{ \AA}$) pores make the whole of the interior of the solid accessible to the liquid phase when immersed in tritiated water. One would not, on the whole, expect water molecules to be very mobile in such pores, partly because these pores are very small and partly because the walls of the pores consist of ions some of which are triply charged (Fe^{3+}) and doubly charged (O^{2-}). Such high charges will promote an ice-like structure in the pores and may prevent the water acquiring a fully liquid condition even at the exchange temperatures. The degree of ice character will diminish with distance from the wall to the centre of the pore where it will be least. The number of concentric water layers in the pores will be approximately eight. Nevertheless we would expect the exchange to be similar both in mechanism and in the magnitude of the kinetic parameters with that in ice. The self-diffusion coefficient of deuterium in ice has been found by KUHN and THÜRKAUF²¹ to be equal in magnitude to that of ^{18}O in ice from which they concluded that exchange takes place by the diffusion of H_2O molecules and not by hydrogen atoms moving independently. Unfortunately activation energies and other kinetic parameters were not determined and so it is not possible to compare them.

Neither possibility excludes the other but if the second operates the first is needed to explain exchange between water in the pores and in the interior of the pore walls. The first mechanism, however, does not require the second even as a preliminary step, as triton could diffuse

²¹ W. KUHN and M. THÜRKAUF, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 938.

along the interior of the walls from the outer surface, but the inclusion of the second mechanism as the initial stage is favoured by the remarkable influence of pH on the kinetics of exchange. For a non-porous solid pH could have no influence on the exchange unless surface processes, sensitive to pH , were rate determining. In a diffusion mechanism surface processes can only be rate-determining for some initial period when the diffusion rate is high. None of the runs indicated that the influence of pH ceased after an initial period and so such an explanation appears unsatisfactory. If, however, exchange took place *via* water in the pores instead of diffusion through the strictly solid phase then pH is likely to have an influence for the whole of the reaction. We have no knowledge what effect pH might have on the mechanism of proton exchange, as no measurement of tritium diffusion through water or ice at different pH values, have been made. Thus the mechanism for hydrogen exchange is at present unresolved and further studies are required.

It would appear that successive studies on $\beta\text{-FeOOH}$ continue to reveal properties markedly different from classical crystalline solids. One might expect yet more unique features especially as the result of the application of other techniques. The use of neutron diffraction is particularly likely to reveal new facts about this unique substance, especially about the position of the hydrogens both in $\beta\text{-FeOOH}$ itself and in the product after replacing Cl^- by H_2O molecules. The structure of $\beta\text{-FeOOH}$ is so clearly related to and dependent on the conditions of the starting materials that a detailed study of its formation in solution may have much to reveal about that relatively unexplored area, the process of precipitation of transitional metal oxides and hydroxides from solution.

Our thanks are due to Professor RHODES, formerly of this college, for the use of X-ray diffraction facilities and to Dr. STEDMAN for helpful discussions. One of us (D.N.P.) thanks the Thomas and Elizabeth Williams Fund for a studentship.

A Simplified Scheme for Polymorphism in the Manganese Dioxides

By R. GIOVANOLI

Laboratory for Electron Microscopy of the University of Berne*

Dedicated to Professor Walter Feitknecht

Summary

In order to clarify how many MnO_2 modifications exist, the author has investigated the cryptocrystalline manganese dioxides and oxyhydroxides. He finds that only ramsdellite and pyrolusite (= polianite, $\beta\text{-MnO}_2$) are true MnO_2 modifications, and that the nsutite ($\gamma\text{-MnO}_2$) family includes a series of intergrowth structure varieties. While the nsutite family is structurally related to the true MnO_2 modifications, the birnessite and the hollandite families are distinctly differing in structure from one another as well as from ramsdellite, pyrolusite and nsutite. A simplified scheme of these compounds, finally, is proposed.

1. Introduction

There has been much confusion as to how many modifications of MnO_2 exist. Not less than 14 greek signs have been used, namely, α , β , β' , γ , γ' , γ'' , δ , δ' , δ'' , ϵ , η , η' , η'' , ϱ ^{1,2}. In order to relate these products, most of which are cryptocrystalline, to some fully crystalline parent structures (mineral species), the author has

* Freiestraße 3, CH-3012 Berne (Switzerland).

¹ O. GLEMSER *et al.*, *Z. anorg. allg. Chem.* 309 (1961) 1, 18, 121.

² R. K. SOREM and E. N. CAMERON, *Econ. Geol.* 55 (1960) 278.

investigated the disperse manganese oxides and oxyhydroxides. Focusing X-ray technique, particularly with molybdenum radiation, electron microscopy, electron diffraction, thermoanalysis and classical analytical methods were used. Attention has been directed, moreover, not only at the appearance and structure but also on the reactivity of these products.

2. True MnO₂ modifications

Only two true modifications (mineral species) of MnO₂ exist, i.e., (i) ramsdellite (no greek sign attributed yet), and (ii) pyrolusite (= polianite, β -MnO₂). Ramsdellite^{3,4} crystallises in the diaspore type, and pyrolusite⁴ in the rutile structure. The two modifications differ in that ramsdellite consists of alternating double chains of [MnO₆] octahedra while pyrolusite forms alternating single chains. Whereas ramsdellite is metastable and very rare in nature, pyrolusite is the thermodynamically stable phase MnO₂ and found wherever environment conditions favour thermodynamical equilibrium. The two structures have in common the hexagonal densest oxygen packing with the Mn⁴⁺ ions in half of the octahedral sites.

3. Disperse varieties of manganese dioxides

Some other mineral species claimed to be manganese dioxides have proved to be inclusion compounds A₂Mn₈O₁₆ of the hollandite type⁵ (and may be found in nature fully crystalline, i.e. in mm size and fully ordered single crystals). Disperse varieties, synthetic or natural, of this mineral species often are called " α -MnO₂" since their analytical composition may approach the calculated value, and since the included cations such as K⁺ and Ba⁺⁺ may be present in an amount much below the figure expressed in the formula A₂Mn₈O₁₆¹. It is, however, clear that such products are not true MnO₂ modifications but varieties of the hollandite parent structure.

Another series of natural or synthetic products claimed to be manganese dioxides may be derived from a third mineral species of the analytical composition Mn₇O₁₃ · 5H₂O and will be treated in another section (see below).

Finally, we find a third series of natural or synthetic "manganese dioxides" which may be attributed to the two chain structures ramsdellite and pyrolusite but which, as a rule, are disperse and disordered. We shall deal first with this group in order to clarify what we mean by using the terms "parent structure", "mineral species", "modification" and "variety".

4. The nsutite family (γ -MnO₂)

It has been shown by DE WOLFF⁶, LAUDY and DE WOLFF⁷, and ourselves⁸ that structural intergrowth between ramsdellite and pyrolusite occurs, thus leading to products with X-ray powder patterns showing asymmetric and selective reflection broadening. Such manganese dioxides have been named γ -MnO₂ by GLEMSER⁹ when produced by oxidation and precipitation of Mn²⁺ by (NH₄)₂S₂O₈; electrolytically precipitated manganese dioxides are essentially the same.

Within these dioxides, the 021, 121, 221 and 002 reflections (with respect to the diaspore unit cell) are the more broadened the smaller the crystallites are. Some other reflections, particularly 110, are indicators for the degree of the structural intergrowth: In ramsdellite, 110 is in its fixed position, without broadening, while digesting synthetic products such as GLEMSER's⁹ in hot diluted HNO₃ yields asymmetrical broadening of the 110 reflection though crystallite size increases by this procedure.

Manganese dioxides precipitated by O₃ from nitrate solutions do not show the 110 reflection at all, thus indicating a particularly high lattice disorder. Any intermediate MnO₂ may be produced within this family, except ramsdellite itself.

While the lattice disorder mentioned (the structural intergrowth) and the crystallite size thus give rise to an infinite number of possible X-ray powder patterns, we use the word *variety* to refer to exactly such minor structural differences in a parent structure (= modification or mineral species). It is, from this point of view, not justified or perhaps even misleading to pick out any particular preparation and attribute to it some greek sign.

The matter is yet more complicated by the possibility of substitution of part of the Mn⁴⁺ by Mn³⁺ and of O²⁻ by OH⁻. This substitution does not only cause an overall shift of X-ray reflections towards lower Bragg angle (due to the larger Mn³⁺ ions), but introduces a distortion of the [MnO₆] octahedron due to the d⁴ electron configuration¹⁰.

The entire family of these products, whether exactly MnO_{2,000} or not, are all derived from the two parent structures ramsdellite and pyrolusite. They should nevertheless all be distinguished from the two parent structures, and should, thus, be named γ -MnO₂ or nsutite (after the large deposits found in Nsuta, Ghana^{2,11}).

³ A.M. BYSTRÖM, *Acta Chem. Scand.* 3 (1949) 163.

⁴ A.F. WELLS, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford 1962, p. 557.

⁵ A. BYSTRÖM and A.M. BYSTRÖM, *Acta Crystallogr.* 3 (1950) 146, 4 (1951) 469.

⁶ P.M. DE WOLFF, *Acta Crystallogr.* 12 (1959) 341.

⁷ J.H.A. LAUDY and P.M. DE WOLFF, *Appl. Sci. Res. B* 10 (1962) 157.

⁸ R. GIOVANNOLI, R. MAURER and W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 4, 1073-80.

⁹ O. GLEMSER, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 72 (1939) 1839.

¹⁰ R. GIOVANNOLI and U. LEUBENBERGER, *Helv. Chim. Acta*, in press.

¹¹ W. ZWICKER et al., *Amer. Mineral.* 47 (1962) 246.

5. The birnessite family

The oxidation of an $M(OH)_2$ suspension with O_2 under certain conditions yields platelets of the analytical composition $Na_4Mn_{14}O_{27} \cdot 9H_2O$ ¹². This mineral species (defined by its unit cell) leads to a related but sodium-free compound of the analytical composition $Mn_7O_{13} \cdot 5H_2O$ when digested in HNO_3 . Both are relatively well crystallised and differ distinctly from ramsdellite, pyrolusite, the hollandite and the nsutite families.

When occurring in smaller crystallites and especially when lattice disorder is prevalent, these two mineral species give rise to another series of possible X-ray powder patterns. Some of the members of this family approach, incidentally, the analytical composition $MnO_{\approx 2}$. They have been called hitherto " δ - MnO_2 " or birnessite (after their occurrence in Birness, Scotland^{1,13}).

As is the case for the nsutite family, the influence of, (i) crystallite size, (ii) lattice disorder, and (iii) partial substitution of Mn^{3+} by Mn^{4+} makes it difficult to recognise particular members of the birnessite family. None of its varieties, however, is a true MnO_2 modification.

While disperse $Mn_7O_{13} \cdot 5H_2O$ as well as disperse $Na_4Mn_{14}O_{27} \cdot 9H_2O$ may approach the formal composition $MnO_{\approx 2}$ (the X-ray powder patterns, then, being difficult to be recognised and distinguished from one another), the former is considerably less stable in reactivity towards, e.g., organic reducing agents, or thermal decomposition, or when subject to a vacuum^{12,14}.

6. Conclusion

All evidence yields that only ramsdellite and pyrolusite are true modifications of the phase MnO_2 . There is, however, a series of varieties (called here the nsutite or γ - MnO_2 family) of intergrowth structure, and another series (called here the birnessite family) differing entirely from the two structures mentioned. The hollandite family, finally, gives rise to yet more products of the formal composition close to $MnO_{\approx 2}$ but is, as a family of inclusion compounds, not a true MnO_2 modification as well.

We therefore propose the following simplified scheme for polymorphism in the manganese dioxides:

True MnO_2 modifications	Nsutite family (γ - MnO_2)	Birnessite family (formerly " δ - MnO_2 ")	Hollandite family (formerly " α - MnO_2 ")
Pyrolusite (β - MnO_2) = Polianite. Stable modification Rutile type	Structural intergrowth of pyrolusite in a ramsdellite matrix or vice versa.	$Na_4Mn_{14}O_{27} \cdot 9H_2O$ and $Mn_7O_{13} \cdot 5H_2O$ and disperse and disordered varieties.	$A_2Mn_8O_{16}$ including K^+ , Ba^{2+} , Pb^{2+} , a. s. o. in channels, and disperse and disordered varieties
Ramsdellite Metastable modification. Diaspore type	Partial substitution of Mn^{4+} by Mn^{3+} frequent.	Partial substitution of Mn^{3+} by Mn^{4+} frequent.	

¹² R. GIOVANNOLI, E. STÄHLI and W. FEITKNECHT, *Chimia* 23 (1969) 264.

¹³ L. H. P. JONES and A. A. MILNE, *Min. Mag.* 31 (1956) 283.

¹⁴ F. FISCHER, *Lizentiatsarbeit*, Bern 1969.

A comprehensive study will appear in this journal later.

Localized Diffusion Processes in the Growth of α - Fe_2O_3 Whiskers and Platelets on Iron

By E. A. GULBRANSEN, T. P. COPAN, and K. F. ANDREW

Westinghouse Research Laboratories, Pittsburgh (Pennsylvania) 15235

Dedicated to Professor Walter Feitknecht

Summary

Electron optical studies of the oxidation of iron shows a wide variety of localized oxidation processes occur. Long oxide whiskers, blade shaped and rounded oxide platelets form depending on the environment, metal structure and stress. Selected area electron diffraction was used to determine the structural features of the several α - Fe_2O_3 crystals and their mechanisms of growth.

¹ J. BARDOLLE and J. BÉNARD, *Mem. Sci. Rev. Met.* 49 (1952) 613.

² J. BÉNARD, *Oxydation des Métaux*, Gauthiers-Villars, Paris 1962.

Introduction

The discovery of oxide nuclei^{1,2} and of oxide whiskers^{3,4} and platelets⁵ in the oxidation of metals came as a surprise to many workers. The then-accepted model of

³ G. PFEFFERKORN, *Naturwiss.* 40 (1953) 551; *Z. Metallkde.* 46 (1955) 204.

⁴ R. TAKAGI, *J. Physic. Soc. Japan* 12 (1957) 1212.

⁵ E. A. GULBRANSEN and T. P. COPAN, *Disc. Faraday Soc.* 28 (1959) 229.

metal oxidation⁶ assumed the presence of a uniform coherent oxide film with reaction occurring by the diffusion of oxygen or metal atoms and ions through lattice defects in the oxide. Dislocation and grain boundary diffusion processes and the influence of stress were not considered in the theory.

The formation of localized oxide growths suggests that the model of metal oxidation is not complete. In addition, the formation of these growths gives a new insight into the mechanisms of formation of oxide films, stress corrosion cracking, and metal fatigue.

The availability of oxide whiskers and platelets for study by electron diffraction and by electron microscopy makes possible an evaluation not only of their structural details but also an evaluation of the various growth mechanisms. Since the growths are single or bi-crystals, they give a unique opportunity for study of transport processes through oxide lattices and through well defined crystal imperfections. Results from these studies may be carried over to the study of the general oxidation mechanisms.

Experimental

a) Oxide Whiskers

The formation of long filaments of oxide whiskers during the oxidation of metals was first observed by PFEFFERKORN³ and TAKAGI.⁴ Both workers studied the edges of wires and of fine holes in metal sheets using transmission electron microscopy after oxidation. At this early date, the metals used and the reaction conditions were poorly defined. The oxide whiskers were formed after considerable oxidation of the metal had occurred.

We began a study of oxide whiskers in 1957^{5,7,8} for the purpose of understanding localized corrosion and oxidation processes on iron and stainless steel. Six factors must be considered in discussing the growth of oxide whiskers and platelets. These are: (1) the crystal structure, (2) the crystal size and morphology, (3) the orientation of the oxide crystal with respect to the underlying interfaces, (4) the nature of the reaction site in the metal or on the oxide, (5) the effect of environment, metal impurities, and stress on the oxide growth, and (6) the mechanism of growth.

GULBRANSEN and COPAN^{5,7} made a careful study of the localized oxide growths formed on high-purity iron under carefully controlled oxidation conditions. In addition to the normal oxide film, fine oxide whiskers were formed on annealed high-purity iron in dry oxygen atmospheres at temperatures of 400° to 500°C. A few small fan-shaped oxide platelets were formed in the

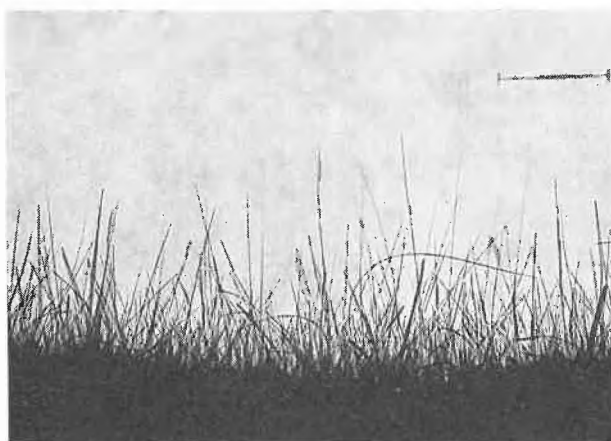


Figure 1. Oxide whiskers formed on Battelle iron at 400°C in dry oxygen for 48 hours. No applied stress. Micron length shown

early stages of oxidation before the formation of oxide whiskers.

Figure 1 shows an electron micrograph of an oxidized disk of Battelle grade of iron. The sample was reacted for 48 hours at 400°C in dry oxygen at 620 torr. The oxide whiskers were 150 Å or more in diameter, excluding contamination, and about 15,000 Å in average length. Some grew to lengths of 25,000 Å. A surface density of about 10^8 cm^{-2} was estimated.

Transmission electron diffraction patterns of the oxidized wire gave a pattern of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. A summary of the properties and conditions of formation of oxide whiskers from our studies is given in Table I. The conditions for formation of oxide whiskers are dry oxygen, pure metal, and no stresses. The diameters of the simplest whiskers were uniform along the length of the whisker.

Table I. Summary of Data on Oxide Whiskers

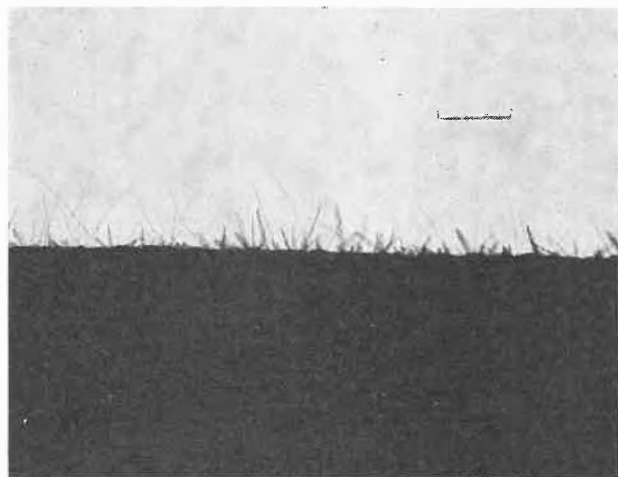
1. Diameter $\sim 150 \text{ Å}$
2. Lengths up to $4 \times 10^5 \text{ Å}$
3. Density up to $10^8/\text{cm}^2$
4. Weight of 10^5 Å whiskers = $9.25 \times 10^{-15} \text{ g}$
5. Crystal structure – hexagonal $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – single crystal
6. Site area – $1.77 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$
7. Percent surface covered for density $10^8/\text{cm}^2 = 0.0177\%$
8. Conditions – dry oxygen, no stress, pure metal, random sites on oxide or metal
9. Elastic strain limit = 5% for 150 Å diameter whisker bent to 1500 Å radius
10. Stress at root = 3.1μ for $4 \times 10^5 \text{ Å}$ whisker, 150 Å diameter
11. Thickness – nearly independent of time
12. Melting of tip – prevents further growth
13. Effect of H_2 – oxide reduced to metal

b) Pointed Blade-Shaped Oxide Platelets

When annealed or cold-worked iron is reacted with water vapor atmospheres containing oxygen, pointed blade-shaped oxide platelets form. Figure 2 shows the genesis of blade-shaped oxide platelets when iron is

⁶ R. PHELPS, E. A. GULBRANSEN, and J. HICKMAN, *Anal. Chem.* 18 (1946) 391.

⁷ E. A. GULBRANSEN and T. P. COPAN, *Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture*, ed. by T. RHODIN, Interscience, New York 1959, p. 155.



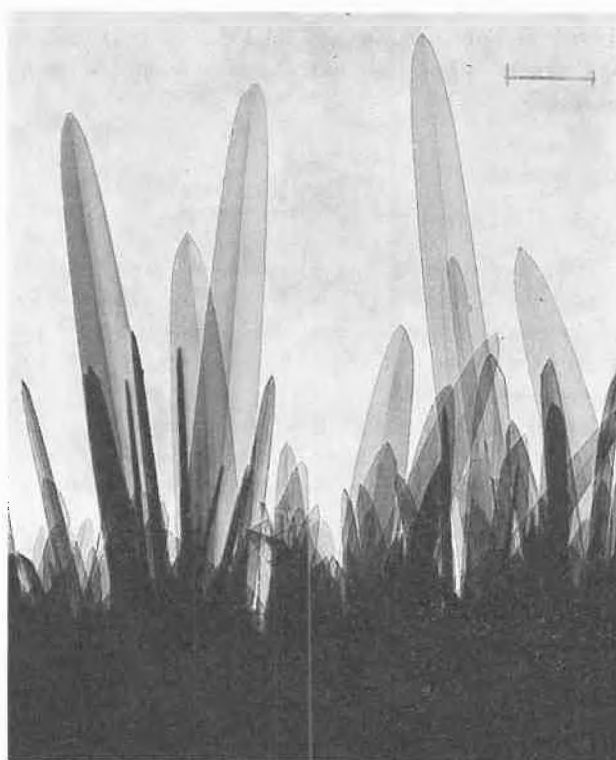
A



B



C



D

Figure 2. Blade-shaped oxide platelets formed on annealed pure iron in 10% H_2O and 90% argon at 400°C . Micron length shown. (A) 2 hours, (B) 6 hours, (C) 12 hours, (D) 23 hours

reacted with a 10% water vapor and 90% argon mixture. Traces of oxygen were present in the argon gas. Figure 2A shows that both oxide whiskers and blade-shaped platelets were formed after 2 hours of reaction. The whiskers were about $150 \text{ \AA}$ in diameter and averaged $10,000 \text{ \AA}$ in length. The oxide platelets were about $150 \text{ \AA}$ thick, 1000 to $1500 \text{ \AA}$ wide, and grew to lengths up to $10,000 \text{ \AA}$. Figure 2B shows that most of the whiskers have disappeared after 6 hours and only oxide platelets have formed. Figures 2C and 2D show that the size of the oxide platelets increases with time. After 23 hours of

reaction, the platelets were 2500 to $6000 \text{ \AA}$ wide and up to $70,000 \text{ \AA}$ long, with a surface density of 10^8 cm^{-2} .

Table II shows a summary of the properties and conditions of formation of the blade-shaped oxide platelets of an iron specimen reacted with steam and argon at 400°C for 7 hours. The d_{hkl} values could be correlated exactly with the x-ray diffraction values for hexagonal $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

The shape of the platelets suggests that localized oxidation starts at point sites on the surface. As oxidation continues, the point site grows to a line site to form

Table II. Summary of Data, Pointed Blade-Shaped Oxide Platelets

1. Thickness $\sim 150 \text{ \AA}$
2. Widths up to $1.5 \times 10^4 \text{ \AA}$
3. Lengths up to $9 \times 10^4 \text{ \AA}$
4. Density up to $10^8/\text{cm}^2$
5. Weight = $5.3 \times 10^{-13} \text{ g}$ for platelet $9 \times 10^4 \text{ \AA}$ long, $1.5 \times 10^4 \text{ \AA}$ wide, and $150 \text{ \AA}$ thick
6. Crystal structure – hexagonal $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (400°C temperature of formation)
7. Site area – $2.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^2$ for platelet $9 \times 10^4 \text{ \AA}$ long, $1.5 \times 10^4 \text{ \AA}$ wide
8. Percent of surface covered for $10^8/\text{cm}^2 = 2.25\%$
9. Conditions – $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, stressed or unstressed metal, probably oriented sites, pure metal
10. Reaction site – grows in width with time
11. Thickness – nearly independent of time

a blade-shaped oxide platelet. Hydrogen atoms or ions act on the surface of the oxide or metal to enlarge the reaction area along certain directions. The thicknesses of the platelets are uniform and remain constant over the period of oxidation; they are nearly the same as the uncontaminated oxide core of whiskers formed in dry oxygen atmospheres. The platelet shape suggests that the width of the platelets is a function of time or extent of reaction.

GULBRANSEN and COPAN⁸ have shown that blade-shaped oxide platelets are the predominant localized oxide growths for a wide range of $\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ gas mixtures. To prevent platelet growth, the $\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ ratio must be greater than 30:1. Other studies^{9,10} have shown that traces of oxygen must be present for growth of blade-shaped platelets. A comparison of Figure 1 with Figure 2 shows the oxide present in blade-shaped platelets to be over 250 times the oxide present as oxide whiskers in Figure 1. Water vapor has a unique effect on the corrosion of iron.

Selected area electron diffraction was used by TALLMAN and GULBRANSEN^{11,12} in a recent study to determine essential structural features of the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ whiskers. The electron diffraction patterns showed the oxide whiskers to have the axial twist characteristic of an axial screw dislocation. The growth direction was identified as the $[\bar{1}01]$ direction using structural rhombohedral indices.

Selected area electron diffraction and electron microscopy was used by TALLMAN and GULBRANSEN to

determine the structural features of the pointed blade-shaped oxide platelets. The blade-shaped platelet is a contact mirror twin in which the mirror, composition, and blade-face planes are identical giving a sandwich structure. The blade-face is the rhombohedral face (010) of the primitive structural rhombohedron. The blade-shaped platelets have the same $[\bar{1}01]$ growth direction (structural rhombohedral indices) as the oxide whiskers.

The twinning found in the blade-shaped oxide platelets is not common in natural haematite since we have not found mention of it in textbooks on mineralogy.

c) Rounded Oxide Platelets

Thin, rounded oxide platelets formed when cold-worked iron was reacted with dry oxygen. Figure 3 shows an electron micrograph of the crystal habit of the localized oxide growths formed after oxidation of cold-drawn iron wire at 400°C for 48 hours in 760 torr of dry oxygen.



Figure 3. Rounded oxide platelets formed on cold-worked pure iron in 1 atm of dry oxygen at 400°C for 48 hours. Micron length shown

Thin, rounded oxide platelets grow along the axis of the wire to a height of $40,000 \text{ \AA}$ and to lengths up to $70,000 \text{ \AA}$. The thickness of the platelets was estimated to be of the order of $150 \text{ \AA}$ or the same as that found for the blade-shaped oxide platelets and oxide whiskers. The thickness appears uniform over the platelet and the same for a large number of platelets examined.

Table III shows a summary of the properties and conditions of formation of rounded oxide platelets.

The selected area electron diffraction patterns and dark field images of the broad rounded platelets show sandwich structures in which the individual platelet crystals have faces parallel to the basal plane.^{13,14} In

⁸ E. A. GULBRANSEN and T. P. COPAN, *Proceedings of the European Regional Conference on Electron Microscopy, 1960, Delft, 1* (1961) 225.

⁹ E. A. GULBRANSEN, *Mem. Sci. Rev. Met.* 62 (1965) 253.

¹⁰ E. A. GULBRANSEN, T. P. COPAN, and W. M. HICKAM, *Proceedings of the 5th International Congress on Electron Microscopy, Philadelphia, 1* (1962) 1.

¹¹ R. L. TALLMAN and E. A. GULBRANSEN, *J. Electrochem. Soc.* 114 (1967) 1227.

¹² E. A. GULBRANSEN and R. L. TALLMAN, *Chemical Physics of Surface Reactions of Metals*, AD-653723, Clearinghouse, Springfield (Virginia) 1967.

¹³ R. L. TALLMAN and E. A. GULBRANSEN, to be published.

¹⁴ R. L. TALLMAN and E. A. GULBRANSEN, *Nature* 218 (1968) 1946-7.

Table III. Summary of Data on Rounded Oxide Platelets

1. Thickness $\sim 150 \text{ \AA}$
2. Widths up to $2 \times 10^5 \text{ \AA}$
3. Lengths up to $1.5 \times 10^5 \text{ \AA}$
4. Density $\sim 10^6/\text{cm}^2$
5. Weight $= 3.1 \times 10^{-12} \text{ g}$ for platelet $2 \times 10^5 \text{ \AA}$ long, and $1.5 \times 10^5 \text{ \AA}$ wide
6. Crystal structure – hexagonal $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
7. Site area $\sim 3 \times 10^{-9} \text{ cm}^2$ for platelet $2 \times 10^5 \text{ \AA}$ wide and $1.5 \times 10^5 \text{ \AA}$ long
8. Percent of surface covered for $10^6/\text{cm}^2 = 0.3\%$
9. Conditions – O_2 , metal in stressed conditions, impurities in metal
10. Reaction site – line site on metal, grows with time
11. Thickness – nearly independent of time

these unusual twins, the composition plane is a twist grain boundary. So far, four twist angles have been identified in the patterns: the twist angle $13.174^\circ = 2 \text{ arc cosec } \sqrt{76}$ is common. One example with the twist angle $21.787^\circ = 2 \text{ arc cosec } \sqrt{28}$ has been identified. These two angles have a special geometrical significance in that they rotate lattice rows in the basal plane into coincidence. One example each of $26.66 \pm 0.2^\circ$ and $35.22 \pm 0.2^\circ$ has been identified. Because no definite geometrical significance has been attached to these angles, the measured values are given with estimated error limits. It is of interest to note that $13.174^\circ + 13.174^\circ = 26.348^\circ$ and $13.174^\circ + 21.787^\circ = 34.961^\circ$.

It is possible that the twist angle varies slightly over the face of an individual platelet. Also, two apparently arbitrary angles were found which suggests that the set of all twist angles which may occur may include one or more broad continuous ranges of angles.

Growth Mechanisms and Conclusions

TAKAGI has shown that whiskers and blade-like platelets grow from the tip.⁴ All the growths appear too perfect to have been extruded. In the temperature regions in which the growths have been observed, the lattice diffusion coefficients of iron and oxygen¹⁵ are so small that only negligible lattice transport could add to the growth. Surface diffusion rates are limited by sintering measurements¹⁶ to values several orders too small to provide the iron diffusion necessary for the observed growth rates of up to $10\text{--}100 \text{ \AA s}^{-1}$. This and other arguments^{11,12} favor internal diffusion mechanisms in which the iron is transported along the screw dislocation core of a whisker and along the mirror twin and twist twin composition planes of the two types of platelets.

Rapid diffusion along the blade length and slow diffusion across the blade width are consistent with the crystallographic symmetry of the blade, and can explain the growth shape. Similarly, the surface diffusion coefficient for a twist grain boundary on the basal plane should be isotropic. It is likely, however, that the unknown structures at the bases of all these growths determine their breadths. Thicknesses are probably determined by the growth mechanisms at the growth sites, which are at the growing tips and edges.

Short-circuit diffusion in gas-metal and solid state reactions in general must be all-important at temperatures where lattice diffusion rates are small. The $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ growths illustrate dramatically the unexpected extremes to be expected where short-circuit diffusion paths are involved.

¹⁵ W. C. HAGEL, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.* 236 (1966) 179.

¹⁶ R. L. COBLE, *J. Amer. Ceram. Soc.* 41 (1958) 55.

Die Methylenblauadsorption an Montmorillonit

Von U. HOFMANN und INGE DAMMLER

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg (BRD)

Professor Walter Feitknecht gewidmet

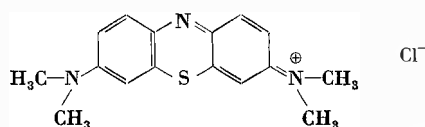
Summary

From a solution of Methylene blue chloride the dye cation is exchanged for the exchangeable cations of kaolinite or clay. The methylene blue cations are adsorbed quantitatively. Adsorbed methylene blue cannot be exchanged again. By sodium salts, which give an alkaline reaction, the sorption of methylene blue is increased considerably, because additional adsorption of methylene blue hydroxide occurs. In the case of bentonite (montmorillonite) most of the methylene blue is taken up between the silicate layers, increasing the layer distance considerably.

Although potassium salts too give an alkaline reaction, they do not increase the methylene blue adsorption above that of the cation exchange capacity.

Sodium and potassium ions are migrating faster between the silicate layers of montmorillonite than methylene blue. Na^+ ions are not so tightly bound to the silicate layers; therefore in alkaline medium an additional take-up of methylene blue hydroxide is possible. K^+ ions are stronger bound and therefore retard the sorption of methylene blue. The behavior of Li^+ is similar to that of Na^+ , the one of Cs^+ similar to that of K^+ .

Methylenblau wird von Kaolin und Ton aus wäßriger Lösung adsorbiert. Das Methylenblau wird in Lösung als Chlorid eingesetzt. Das Methylenblauchlorid hat das Molekulargewicht von 320. Methylenblau hat die Formel



Das Methylenblau-Kation mißt, je nach der Stellung der Dimethylaminogruppen in der Länge 12,4 bis 14,7 Å, in der Höhe 5,6 bis 6,5 Å und senkrecht zur Bildebene 5,1 Å.

Methylenblau (Merck DAB 6) enthält etwa 20% Wasser. Bei 110° ist das Wasser nicht vollständig zu entfernen, während die Löslichkeit des Methylenblaus erheblich zurückgeht. Darum wurde das wasserhaltige Methylenblau eingesetzt und der Wassergehalt durch die Verbrennungsanalyse ermittelt. Zur Kontrolle wurde das Methylenblau in guter Übereinstimmung mit TiCl_3 titriert¹. Methylenblau enthält eine geringe Menge anderer Farbstoffe, z. B. Azurblau, A, die aber nach der obigen Analyse und nach einer Chromatographie mit Butanol-Eisessig-Wasser (100 : 20 : 40) auf Kieselgelplatten sehr klein ist, vermutlich unter 1%.

Methylenblau wird als Kation eingetauscht, im Austausch gegen die austauschfähigen Kationen der Tonminerale^{2,3}. Dies zeigt z. B. der Eintauch an verschiedenen Tonmineralen (Tabelle 1).

Die Oberfläche wurde aus der Adsorption von Stickstoff nach BET an gefriergetrockneten Gelen bestimmt. Die austauschfähigen Kationen wurden mit der Ammonacetatmethode⁴ ermittelt. Die Methylenblauadsorption geht mit dem Gehalt an austauschfähigen Kationen gut parallel, während die Oberfläche, z. B. bei den Halloysiten und beim Illit von Füzérradvány, abweichende Werte gibt.

Es wurde weiter nachgewiesen, daß die Chlorid-Ionen des Methylenblaus quantitativ in der Lösung bleiben (Tabelle 2).

Tabelle 2. Gehalt an Chlorid-Ionen in der Lösung

	Vor der Adsorption des Methylenblaus	Nach der Adsorption
Kolloid-Kaolin Chodau	$4,7 \cdot 10^{-2}$ mval/30 ml	$4,7 \cdot 10^{-2}$ mval/30 ml
Illit von Füzérradvány	$4,7 \cdot 10^{-2}$ mval/30 ml	$4,7 \cdot 10^{-2}$ mval/30 ml

Die Adsorption des Methylenblaus wurde durch photometrische Bestimmung der Methylenblau-Konzentration vor und nach der Adsorption ermittelt. Hierzu wurden die Lösungen geeignet verdünnt, z. B. auf 2 bis 5 mg Methylenblau/Liter und die Extinktion im Photometer Elko II der Firma Zeiß, Oberkochen, bei $\lambda = 588$ nm gemessen.

In einem Fall wurde die Methylenblauadsorption an Bentonit Kaindl II (Montmorillonit) durch Verbrennung ermittelt. Der Bentonit wurde nach der Methylenblauadsorption mit Wasser gewaschen, bis das Wasser nahezu farblos war, dann getrocknet und der Kohlenstoffgehalt bestimmt. Den Wasserstoffgehalt kann man nicht verwenden, weil der Montmorillonit bei der Verbrennung Wasser abgibt. Der C-Gehalt betrug 14,5 und 14,4%. Das Methylenblau-Kation enthält 67,5% C. Dies gibt eine Adsorption von 274 und 272 mg Methylenblau-Kation/g Bentonit. Der photometrische Wert der Adsorption betrug 307 mg Methylenblauchlorid/l g Bentonit.

Tabelle 1. Oberfläche, Methylenblauadsorption und austauschfähige Kationen an Kaolinen und Tonen

	Oberfläche in m^2/g	Methylenblauadsorption in mg/g	Methylenblauadsorption in mval/100 g	Gehalt an austauschfähigen Kationen in mval/100 g
Schnaittenbacher Kaolin OF (1949)	6,5	4,5	1,4	1,8
China Clay 10 (1952)	14	11	3,4	3,4
Zettlitzer Kaolin (1952)	22	20	6,3	6,3
Kolloid-Kaolin Chodau (1957)	23	32,5	10,1	9,8
Ton J. L. von Provins (1960)	68	55	17,2	17,9
Halloysit von Djebel Debar, Kategorie 1 (1954)	64	29	9,1	10,8
Halloysit von Bergnersreuth (1952)	34	13,5	4,2	4,4
Halloysit «Spanischer Kaolin» von Marokko (1955)	61	70	21,9	24,4
Illit von Füzérradvány	37	57	17,8	18,6

¹ E. HIBBERT und E. KNECHT, *Ber. Chem. Ges.* 38 (1905) 3323.

² J. E. GIESEKING und H. JENNY, *Soil Sci.* 42 (1936) 273. J. E. GIESEKING, *Soil Sci.* 47 (1938) 1; vgl. auch W. WORALL, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 57 (1958) 210; D. WHITE und C. T. COWAN, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 59 (1960) 16; K. BERGMANN und C. T. O'KONSKI, *J. Physic. Chem.* 67 (1963) 2169; C. S. BROOKS, *Kolloid-Z.* 199 (1964) 31; L. J. KULCHITSKII, *Chem. Abstr.* 62 (1965) 7150; F. A. FARUQI, S. OKUDA und W. O. WILLIAMSON, *Clay Minerals* 7 (1967) 19; W. BODENHEIMER und LISA HELLER, *Israel J. Chem.* 6 (1968) 307; G. W. PHELPS und D. L. HARRIS, *Cer. Bull.* 47 (1968) 1146.

³ U. HOFMANN, D. SCHALLER, H. KOTTENHAHN, INGE DAMMLER und S. MORKOS, *Gießerei* 54 (1967) 98.

⁴ ARMIN WEISS, *Z. anorg. allg. Chem.* 297 (1958) 232.

An zwei Bentoniten, Kaindl II aus Niederbayern und Bischofszell aus der Schweiz, wurde die Adsorptionsisotherme aufgenommen. Der Bentonit Kaindl II enthielt nach der Röntgenanalyse Montmorillonit mit Spuren von Quarz. Sein Kationen-Austauschvermögen betrug 96,5 mval/100 g. Der Bentonit von Bischofszell enthielt Montmorillonit mit Spuren anderer Minerale, Kationen-Austauschvermögen 113 mval/100 g. Die austauschfähigen Kationen waren in beiden Bentoniten Calcium- und daneben Magnesium-Ionen.

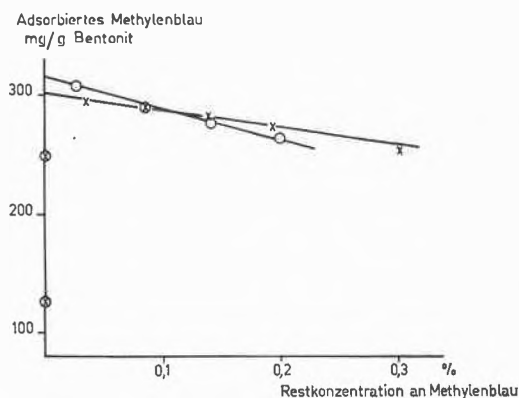


Abb. 1. Adsorptionsisothermen von Methylenblau an Bentonit

Bentonit Bischofszell: O
Bentonit Kaindl II: x

Die Adsorptionsisothermen zeigen, daß bei geringem Angebot an Methylenblau alles Methylenblau quantitativ adsorbiert wird, bis ein Endwert erreicht ist, der bei den beiden Bentoniten rund 300 mg Methylenblau/g beträgt. 300 mg Methylenblau/g entspricht 94 mval Methylenblau-Kationen pro 100 g Bentonit, also gut dem Kationenaustauschvermögen der Bentonite. Bei höherem Angebot an Methylenblau sinkt eigenartigerweise die Adsorption wieder etwas ab. Wahrscheinlich erfolgt eine Polymerisierung des Methylenblaus in der Lösung, die die Adsorption zwischen den Silicatschichten des Montmorillonits erschwert⁵.

Das adsorbierte Methylenblau wird praktisch nicht mehr zurück ausgetauscht. Der Bentonit Kaindl II wurde mit Methylenblau belegt und die überschüssige Methylenblaulösung abgewaschen. Nach Trocknen des Bentonits ergaben sich bei 72stündigem Schütteln folgende Werte:

Tabelle 3. Bentonit Kaindl II, mit Methylenblau belegt

1 g Bentonit 72 h geschüttelt	Abgegebenes Methylenblau mval/100 g Bentonit
200 ml H ₂ O	0,04
200 ml 0,5 n-NaCl	0,03
200 ml 3,0 n-NaCl	0,035
200 ml 0,5 n-KCl	0,10
200 ml 3,0 n-KCl	0,11
200 ml 2,0 n-NH ₄ -Acetat	4,0

PATTERSON und BOENISCH⁶ sowie BINDERNAGEL, GRANITZKI und ORTHS⁷ gaben bei der Bestimmung der Methylenblauadsorption an Bentonit Natriumpyro-

phosphat in die Lösung. Dadurch erhält man höhere Werte für die Methylenblauadsorption. U. HOFMANN und Mitarbeiter³ bestätigten dieses Ergebnis. Sie zeigten, daß es sich nicht um eine bessere Aufteilung des Bentonits durch die Natrium-Ionen handelt, denn z.B. zeigte auch Wyoming-Bentonit, der schon von Natur aus Natrium-Ionen enthält, die entsprechende Steigerung der Methylenblauadsorption durch Natrium-Pyrophosphat. Sie zeigten weiter, daß auch Natrium-oxalat und Natriumcarbonat eine Steigerung der Methylenblauadsorption geben, und zwar dem alkalischen pH-Wert der Lösung entsprechend. Sie zeigten, daß bei Anwendung von Bentonit mit austauschfähigen Ammonium-Ionen – um eine Fällung der Anionen in der Lösung durch z.B. austauschfähige Calcium- und Magnesium-Ionen zu vermeiden – alle Natrium-, Chlorid-, Pyrophosphat- und Oxalat-Ionen in der Lösung bleiben. Das überschüssige Methylenblau wird also als Methylenblau-Hydroxid eingetauscht. Dementsprechend sinkt auch der pH-Wert der Lösung durch die Adsorption. Die Erhöhung der Methylenblauadsorption durch Natriumpyrophosphat erfolgt auch an Kaolinit und Illit.

Diese Erhöhung der Methylenblauadsorption durch Natriumsalze sollte in dieser Arbeit an Bentonit weiter untersucht werden, und zwar durch Vergleich mit der Zugabe von Kaliumsalzen und anderen Salzen.

Als Bentonite dienten der Bentonit Kaindl II und der Bentonit von Bischofszell. Durch Behandeln mit Ammoniumacetat wurden die austauschfähigen Kationen quantitativ durch Ammonium-Ionen ersetzt, um ein Ausfällen der Salze, wie Carbonate oder Oxalate, durch die ursprünglich austauschfähigen Calcium- und Magnesium-Ionen zu vermeiden. Die Ammonium-Bentonite wurden sauber ausgewaschen. Ihr Gehalt an Ammonium-Ionen stimmte mit dem Gesamtwert an austauschfähigen Kationen überein.

Es wurden 0,2 g Bentonit mit 50 ml 0,2prozentiger Methylenblaulösung 24 h geschüttelt. Das entspricht einem nur mäßigen Überschuß an Methylenblau, wie es die Adsorptionsisothermen als vorteilhaft zeigen. Der Methylenblaulösung wurden 1,5 mval der Salze zugegeben. Nach dem Schütteln wurde abzentrifugiert und die Konzentration der Methylenblaulösung photometrisch gemessen.

Die Tabellen 4 bis 7 bringen die Ergebnisse für den Zusatz von Natrium- und Kaliumsalzen.

Man sieht, daß bei Gegenwart von Natriumsalzen mit dem alkalischen pH ansteigend die Methylenblauadsorption zunimmt, während sie bei Gegenwart von Kaliumsalzen in der Nähe oder knapp unter dem Kationenaustauschvermögen bleibt, obwohl das pH deutlich alkalisch sein kann, z.B. bei K₃PO₄. Der entscheidende Unterschied ist es, ob Natrium-Ionen oder Kalium-Ionen angeboten werden. Das pH der Lösung spielt nur eine sekundäre Rolle.

Die Konzentration und das Angebot an den Salzen ist so hoch, daß ohne Zugabe von Methylenblau ein er-

⁵ C. MARC, *Z. physik. Chem.* 75 (1911) 710.

⁶ W. PATTERSON und D. BOENISCH, *Gießerei, Techn.-wiss. Beih.* 13 (1961) 157.

⁷ J. BINDERNAGEL, K. E. GRANITZKI und K. ORTHS, *Gießerei* 50 (1963) 457.

heblicher Teil der Ammonium-Ionen der Bentonite ausgetauscht wird. Bei Natriumsalzen und bei Kaliumsalzen werden über 60 mval Ammonium-Ionen/100 g Bentonit ausgetauscht.

Tabelle 4. Methylenblauadsorption des Bentonits Bischofszell mit austauschfähigen Ammonium-Ionen bei Zugabe von Natriumsalzen

0,2 g Bentonit, 50 ml 0,2% Methylenblaulösung, 1,5 mval Salz

	pH-Wert vor der Methylenblau- adsorption	Methylenblau- adsorption mval/100 g	Schichtab- stand in Å trocken	unter H ₂ O
Na-Acetat (essigsauer)	3,5	91		
NaH ₂ PO ₄	5,5	102		
Ohne Salzzugabe	7,0	102 *	16,2	17,2
NaCl	5,9	112	17,2	17,2
Na-Acetat	6,9	103		
Na ₂ C ₂ O ₄	7,5	115	17,7	18,6
Na ₂ HPO ₄	8,2	115	17,5	17,8
Na ₄ P ₂ O ₇	9,0	124	18,6	20,1
Na ₂ CO ₃	9,8	129	19,8	22,1
Na ₃ PO ₄	11,1	148	20,6	22,7

* Der NH₄-Bentonit Bischofszell quoll unter Wasser nur bis auf 12,7 Å Schichtabstand. Zur Aufnahme des Methylenblaus mußte darum 330 Stunden geschüttelt werden.

Tabelle 5. Methylenblauadsorption des Bentonits Kaindl II mit austauschfähigen Ammonium-Ionen bei Zugabe von Natriumsalzen

0,2 g Bentonit, 50 ml 0,2% Methylenblaulösung, 1,5 mval Salz

	pH-Wert vor der Methylenblau- adsorption	Methylenblau- adsorption mval/100 g	Schicht- abstand in Å trocken	unter H ₂ O
NaH ₂ PO ₄	5,4	103	16,1	15,6
Ohne Salzzugabe	6,8	96	15,9	
NaCl	6,6	112	16,8	17,5
Na ₂ C ₂ O ₄	7,7	118		
Na ₂ HPO ₄	8,3	106	17,0	16,7
Na ₄ P ₂ O ₇	9,2	126		
Na ₂ CO ₃	9,9	137		
Na ₃ PO ₄	10,6	153	20,8	

Tabelle 6. Methylenblauadsorption des Bentonits Bischofszell mit austauschfähigen Ammonium-Ionen bei Zugabe von Kaliumsalzen

0,2 g Bentonit, 50 ml 0,2% Methylenblaulösung, 1,5 mval Salz

	pH-Wert vor der Methylenblau- adsorption	Methylenblau- adsorption mval/100 g	Schicht- abstand in Å trocken	unter H ₂ O
KH ₂ PO ₄	5,5	89		
Ohne Salzzugabe	7,0	96	16,2	17,2
KCl	6,0	96	16,1	16,1
K ₂ C ₂ O ₄	7,1	101	16,1	16,2
K ₂ HPO ₄	8,2	98	16,1	16,7
K ₄ P ₂ O ₇	9,1	108	14,7	15,8
K ₂ CO ₃	9,9	78		
K ₃ PO ₄	11,2	90		

Tabelle 7. Methylenblauadsorption des Bentonits Kaindl II mit austauschfähigen Ammonium-Ionen bei Zugabe von Kaliumsalzen

0,2 g Bentonit, 50 ml 0,2% Methylenblaulösung, 1,5 mval Salz

	pH-Wert vor der Methylenblau- adsorption	Methylenblau- adsorption mval/100 g	Schicht- abstand in Å trocken	unter H ₂ O
KH ₂ PO ₄	5,4	92	13,7	14,5
Ohne Salzzugabe	6,8	96	15,9	
KCl	6,1	87	14,6	14,6
K-Acetat	7,1	83		
K ₂ C ₂ O ₄	7,5	92	13,8	14,6
K ₂ HPO ₄	8,3	91	13,8	14,8
K ₄ P ₂ O ₇	9,1	103	13,8	14,7
K ₂ CO ₃	9,8	74		
K ₃ PO ₄	11,3	84	13,8	14,5

Wenn die Salze und das Methylenblau gleichzeitig angeboten werden, ist anzunehmen, daß zuerst die Natrium- und Kalium-Ionen eingetauscht werden, bevor der Eintausch der größeren und langsameren Methylenblau-Ionen und Methylenblau-Hydroxidmoleküle stattfindet. Es ist schon lange bekannt, daß Natrium-Ionen leichter ausgetauscht werden als Kalium-Ionen. Die austauschfähigen Kationen werden im Montmorillonit an die Tetraederschichten der Silicatschichten gebunden. Die Tetraederschichten haben außen eine Schicht aus Sauerstoff-Ionen. Diese Schicht hat Lücken mit einem Radius von 1,3 Å (Abb. 2).

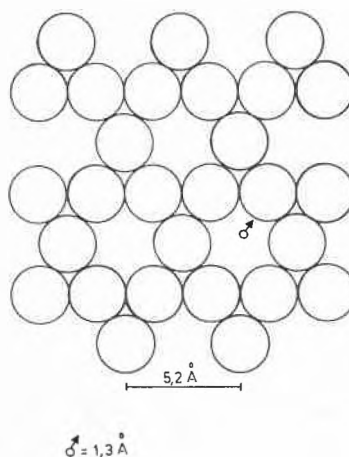


Abb. 2. Aufsicht auf die Sauerstoff-Ionen in der Außenfläche einer Tetraederschicht

Die Kalium-Ionen mit dem Radius von 1,33 Å passen gut auf die Lücken und werden verhältnismäßig fest gehalten. Die Natrium-Ionen mit dem Radius 0,98 Å sind kleiner als die Lücken und werden darum weniger fest gehalten. Zudem sind die Natrium-Ionen stärker hydratisiert als die Kalium-Ionen. Beides wirkt dahin, daß die Natrium-Ionen dem Methylenblau den Eintritt leichter gestatten als die Kalium-Ionen.

Bei der Adsorption von Methylenblau bei Gegenwart von Kaliumsalzen blieben wieder alle Anionen in der Lösung. Es läßt sich aus der Methylenblauadsorption nicht mit Sicherheit erkennen, ob nur Methylenblau-Kationen oder Methylenblau-Kationen in kleinerer Menge neben Methylenblau-Hydroxid aufgenommen werden.

Der Montmorillonit nimmt das Methylenblau im wesentlichen zwischen seine Silicatschichten innerkristallin auf. Dies zeigen die Schichtabstände. Die Schichtabstände der methylenblaufreien Montmorillonite betragen mit austauschfähigen Ammonium-Ionen:

NH ₄ ⁺ -Bentonit Bischofszell, trocken	10,8 Å,
unter H ₂ O	12,7 Å
NH ₄ ⁺ -Bentonit Kaindl II, trocken	11,4 Å,
unter H ₂ O	14,1 Å

Nach der Aufnahme von Methylenblau betragen die Schichtabstände in trockenem Zustand 13,7 bis 20,8 Å. Wahrscheinlich legen sich die Methylenblau-Kationen zunächst flach zwischen die Silicatschichten. Werden mehr Methylenblau-Kationen und zusätzlich Methylenblau-Hydroxidmoleküle eingelagert, so stellen sich die Methylenblau-Kationen und die Hydroxidmoleküle schräg und erweitern so den Schichtabstand. Unter Wasser erfolgt bei den mit Methylenblau belegten Mont-

morilloniten manchmal noch eine geringfügige weitere Quellung.

Weil das Angebot an Natrium-Ionen primär die Ursache der zusätzlichen Aufnahme von Methylenblau-Hydroxid ist, erfolgt bei Zugabe von Natronlauge bis zu einem pH = 11 nur eine Adsorption der Methylenblau-Kationen mit 90 mval/100 g des Bentonits Kaindl II. Die Konzentration an Natrium-Ionen, einschließlich des aus dem Methylenblau-Chlorid gebildeten Natrium-Chlorids, beträgt ja nur etwa 0,2 mval in 50 ml. Mehr Natronlauge darf man nicht zugeben, weil der Montmorillonit sonst chemisch angegriffen wird.

Wird Methylenblau-Hydroxid in wäßriger Lösung angeboten bei 0,2 g Bentonit und 50 ml 0,2prozentiger Methylenblau-Hydroxid-Lösung mit einem pH = 11,9, so werden nur Methylenblau-Kationen adsorbiert, bei Kaindl II 95,2 mval/100 g, weil keine Natrium-Ionen vorhanden sind.

Lithiumsalze geben, soweit sie genügend löslich sind, gleich wie Natriumsalze eine Erhöhung der Methylenblauadsorption. Caesiumsalze geben ähnliche oder etwas niedrigere Methylenblauadsorption wie Kaliumsalze. Lithiumsalze und Caesiumsalze verhalten sich so, wie es die Stellung bei beiden Metallen in der 1. Gruppe des Periodensystems erwarten läßt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für vielseitige Unterstützung.

Thermal Decomposition of Sjögrenite and Pyroaurite

By P. G. ROUXHET and H. F. W. TAYLOR

Laboratoire de Physico-Chimie Minérale, de Croylaan 42, Heverlee-Louvain (Belgium)
and Department of Chemistry, University of Aberdeen, Meston Walk, Old Aberdeen, Aberdeen AB9 2UE (Scotland)

Dedicated to Professor Walter Feitknecht

Summary

When sjögrenite or pyroaurite $[\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ approx.] is heated, the molecular water is lost, reversibly, below 200°C. At 200 to 250°C on static, or 200 to 350°C on dynamic heating little further H₂O or CO₂ is lost, but there are changes in infrared spectrum and DTA effects are observed; X-ray evidence indicates gradual deterioration in crystallinity and gradual decrease of the layer thickness towards a value of about 5 Å. At 250 to 400°C (static) or 300 to 450°C (dynamic) these changes are completed, most of the remaining water and the CO₂ are lost, and MgO and MgFe₂O₄ begin to form. The crystallinity of these products gradually increases with rise in temperature up to about 750°C. Both are formed topotactically, that is, in definite crystallographic orientations relative to the starting material.

Introduction

W. FEITKNECHT's many contributions to the chemistry of basic salts and double hydroxides have included

studies on synthetic phases structurally related to the natural minerals sjögrenite and pyroaurite. These minerals are two stacking modifications of typical composition $\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; their crystal structures have recently been determined.¹⁻³ They are based on brucite-like layers, in which the octahedral sites are filled by both Mg²⁺ and Fe³⁺ ions, and which are separated by intermediate layers composed of the H₂O molecules and CO₃²⁻ ions. Sjögrenite is the 2H-, and pyroaurite the 3R-polytype. In some crystals, the Mg²⁺ and Fe³⁺ are disordered, but in others varying degrees of segregation into regions of differing composition and cation-ordering are observed.⁴

¹ R. ALLMANN and H.-H. LOHSE, *Neues Jb. Min. Mh.* 6 (1966) 161.

² L. INGRAM and H. F. W. TAYLOR, *Mineral. Mag.* 36 (1967) 465.

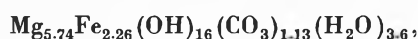
³ R. ALLMANN, *Acta Crystallogr. B* 24 (1968) 972.

⁴ H. F. W. TAYLOR, *Mineral. Mag.* 37 (1969) 338.

No detailed study of the thermal decomposition reactions of these phases appears to have been reported, though some information is available on the behaviour of the corresponding $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}$ mineral, hydrotalcite^{5,6} and of an apparently related $\text{Mg}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ mineral, coalinite.⁵ The object of the present work was to study the thermal decomposition behaviour of sjögrenite and pyroaurite. In the course of the work, some new facts were established regarding a further $\text{Mg}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ mineral known as igelströmite.

Material

Two specimens were used. One (A) was from the U.S. National Museum and was labelled "pyroaurite, Långban, Sweden; USNM 93013". It consisted of flakes varying in colour from greyish-white to golden-brown, with a pearly lustre on the cleavage. X-ray single crystal examination showed it to be an intergrowth of pyroaurite and sjögrenite; single crystals or aggregates of both stacking modifications could be found in it. Many gave either superlattice reflections, or splitting of reflections in the c^* -direction attributable to the existence of regions of differing Mg:Fe ratios.⁴ An approximate analysis gave Fe_2O_3 27.6, MgO 35.4, CO_2 9.0, H_2O 29.0, total 101.0%; the H_2O and CO_2 results were based on the evolution curves described later. These results are in moderate agreement with the formula



which demands Fe_2O_3 26.9, MgO 34.5, CO_2 7.4, H_2O 31.1%. Possible reasons for the discrepancies in water and CO_2 contents are discussed later.

The second specimen (B) was from the Geological Survey, London, and was labelled "igelströmite, Haaf Grunay, Shetland; Lindsay 17329". It consisted mainly of dull white flakes with some closely admixed darker material. X-ray examination showed the latter to be serpentine; the white flakes yielded only powder patterns with some preferred orientation, which were identical with those of pyroaurite. No superlattice effects or splitting of reflections was observed, and the layer thickness was 7.83 Å. The status of igelströmite as a distinct mineral species is discussed later; the above X-ray results and other evidence presented later show that the present specimen was pyroaurite.

Water and CO_2 evolution, TGA and DTA

The amounts of water and CO_2 evolved at various temperatures were determined by a gas-volumetric method. The sample (1.0 to 2.5 mg) was placed in a tube connected to a conventional volumetric apparatus fitted with a trap and an oil manometer. The sample was outgassed at room temperature at a pressure

of 10^{-3} torr. It was then heated at 50 to 100°C, the gas evolved on heating being collected in a trap cooled at liquid air temperature. After 20 minutes, the sample tube was isolated from the volumetric apparatus, and the temperature of the trap was raised to dry ice temperature and later on to room temperature so that first the pressure of CO_2 and later the total pressure could be measured. The process was repeated at successively higher furnace temperatures. To avoid errors arising from condensation of water vapour or deviation from ideal gas behaviour, the total pressure was never allowed to exceed 8 torr. The volumetric determination of water was calibrated by the use of various amounts of muscovite mica; the data could then be corrected for adsorption of water by the glass vessel. The corrections amounted to about 10% of the amount of water vapour evolved.

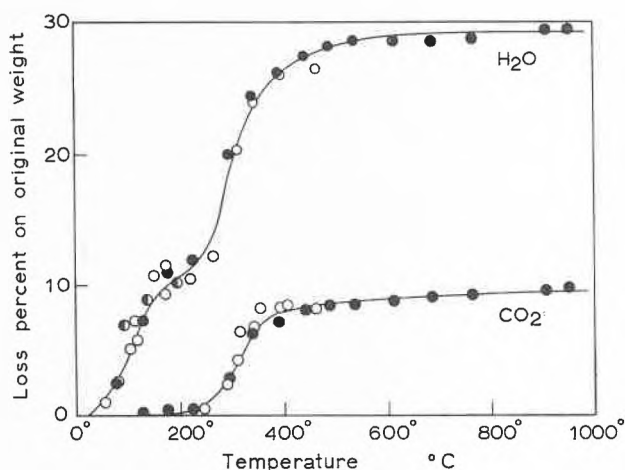


Fig. 1. Water and CO_2 evolution curve for sjögrenite or pyroaurite; specimen A (○), specimen B (●), and specimen A after heating at 175°C and rehydration at room temperature (◐)

Fig. 1 gives the results for specimens A and B respectively. With specimen B selected white crystals were used. With specimen A a sample was also examined that had been pretreated by heating at 175°C for 20 minutes and then standing overnight in air at 25°C. Comparison with the results for the untreated sample shows that the water lost at 175°C is reabsorbed on standing in air at 25°C.

Thermogravimetric analysis (TGA) curves were obtained in air using a Dupont 950 apparatus. Fig. 2

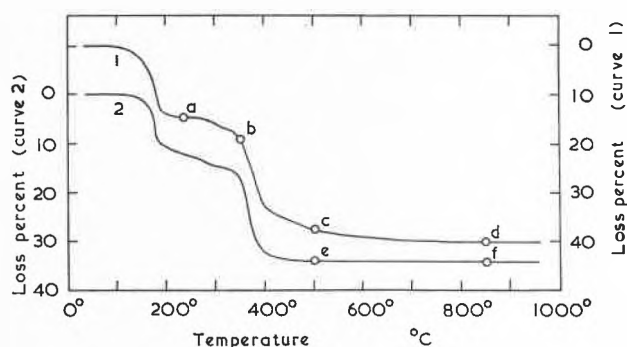


Fig. 2. TGA curve for sjögrenite or pyroaurite; specimen A (curve 2), and specimen B (curve 1). For significance of points a to f, see text

⁵ F.A. MUMPTON, H.W. JAFFE and C.S. THOMPSON *Amer. Mineral.* 50 (1965) 1893.

⁶ G.J. ROSS and H. KODAMA, *Amer. Mineral.* 52 (1967) 1036.

gives the results. Curve 1 was obtained for a 12.2 mg sample of specimen B, which consisted of selected white crystals. The heating rate was 5 deg C min⁻¹. Curve 2 is for a 2.1 mg sample of specimen A, and was obtained at a heating rate of 3 deg C min⁻¹. It agrees in general form with curve 1, but, because of the smallness of the sample, cannot be considered of high accuracy as regards the weight changes observed.

Water and CO₂ evolution and TGA curves were also obtained for samples of specimen B containing darker material. They showed the same steps as those for white samples, but the heights were lower, and additional steps appeared above 500°C in the water evolution and TGA curves. These effects are attributable to the presence of serpentine.

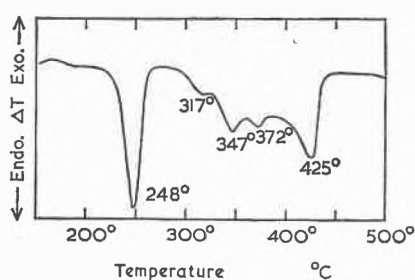


Fig. 3. DTA curve for pyroaurite (specimen B; 15 deg C min⁻¹)

Fig. 3 shows a differential thermal analysis (DTA) curve for specimen B, which was obtained in air at a heating rate of 15 deg C min⁻¹ using a Dupont 900 apparatus. Selected white crystals were used. The curve is similar in general form to those reported for coalingite and hydrotalcite.⁵

Samples of specimen B were also heated in air for 20 minute periods at various temperatures and examined visually. The colour changes to a pale brown by 200°C, a somewhat deeper brown or ochre by 500°C, and a more reddish brown by 1000°C.

X-ray examination

Crystals of specimen A of approximate size 0.5 mm in their longer dimensions were mounted on silica fibres with a high-temperature adhesive. These were fixed on the goniometer head in such a way that they could be removed and replaced in approximately the same orientation. X-ray photographs were taken to set the crystal about a suitable axis and to establish its orientation; the fibre, with the crystal, was then removed, transferred to an oven for a 30 minute heating period, replaced on the goniometer head, and re-examined. It was thus possible to establish the phases present and their crystallographic orientations relative to that of the starting material.

Some of the crystals examined were sjögrenite and others pyroaurite; some showed splitting of reflections in the *c**-direction and others did not. Heating at temperatures up to 150°C produced no changes in pattern. At 150 to 200°C the basal reflections tended to become

weaker and more diffuse. No changes in stacking type (i.e. from sjögrenite to pyroaurite or vice versa) were observed. There were also no changes as regards the splitting of reflections in the *c**-direction.

Heating at around 220°C produced a marked change in the pattern. The hexagonal *a*-axis of about 3.07 Å remained, but, except for the 000*l* row, the reciprocal lattice was replaced by a pattern of continuous streaks parallel to *c** which became rapidly more diffuse and less intense with increasing distance from the *hki*0 plane. On the 000*l* row, only the first-order reflection was observed; it tended to have a lower spacing than for the unheated mineral (7.3 and 7.7 Å for two crystals heated at 218°C). Crystals of sjögrenite and pyroaurite yielded products giving identical patterns when heated under the same conditions at or above this temperature.

Heating at 220 to 400°C caused the pattern of the hexagonal phase to become progressively more indistinct and the layer thickness to become progressively smaller. Fig. 4 gives the values of the basal spacing obtained for a crystal of sjögrenite heated for 30 minute periods at successively higher temperatures. By 400°C the pattern of the hexagonal phase had almost disappeared and the basal reflection was no longer visible.

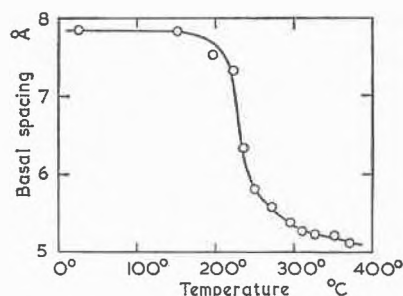


Fig. 4. X-ray basal spacings of the hexagonal phase after heating in air for 20 minute periods at various temperatures

At temperatures above about 350°C, the reflections of MgO and MgFe₂O₄ begin to appear. Below about 400°C they are weak and diffuse, the only ones visible being the 311, 400 and 440 reflections of the MgFe₂O₄. The second and third of these coincide respectively with the 200 and 220 reflections of MgO; the patterns were too diffuse for any separation of corresponding MgO and MgFe₂O₄ reflections to be detectable. With increasing temperature, the reflections become sharper, stronger, and more numerous, and by about 750°C sharp and complete patterns of both are obtained. A Guinier photograph of a sample of specimen B heated to 1000°C showed that the MgO and MgFe₂O₄ were present as separate phases. The single crystal photographs showed that, over the whole temperature range in which they are present, both phases are formed topotactically, that is, in definite crystallographic orientations relative to the starting material. There were two orientations for

both phases, identical with those observed in the formation of MgO from $\text{Mg}(\text{OH})_2$.^{7,8}

A few observations were also made on samples that had been heated dynamically to various temperatures. Heating was carried out on the thermobalance to selected points on the weight-loss curve, which was recorded normally; the samples were then removed for examination. It was possible to lower the temperature from the final point reached on the curve to room temperature within one minute. Using specimen B, a sample heated to 235°C (Fig. 2, point *a*) gave a pattern identical with that of the starting material. One heated to 350°C (point *b*) gave a very weak and diffuse pattern showing only a few *hk*-band reflections and a basal reflection of spacing 5.5 Å. One heated to 500°C (point *c*) gave a weak pattern showing the two strongest reflections of MgO or Mg_2FeO_4 , and one heated to 850°C (point *d*) gave the reflections of MgO and MgFe_2O_4 . The results at 500° and 850°C were confirmed with specimen A (points *e* and *f*).

Infrared examination

For this part of the work, a portion of specimen A was used which was shown by an X-ray rotation photograph to be sjögrenite. Absorption spectra were obtained using a Beckmann IR-12 instrument with a beam condenser, using the KBr disk method (0.5 mg of the powdered sample with 50 mg of KBr in an 8 mm diameter disk). Fig. 5 gives the results for the mineral before heating (curve S 25°C) and after heating for 30 minute periods in air at successively higher temperatures. The same sample was used throughout, the disk being crushed before each heating period and re-pressed immediately afterwards. For comparison, spectra were also obtained for MgO, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and MgFe_2O_4 (curves P, B and F respectively).

The spectrum for unheated sjögrenite (curve S 25°C) agrees substantially with that given by MUMPTON *et al.*⁵ The hydroxyl stretching band, which is broad, peaks at a frequency (3450 cm^{-1}) distinctly lower than that of brucite (3700 cm^{-1} ; curve B), confirming that the hydroxyl groups are hydrogen-bonded in sjögrenite.² The stretching and bending bands of the molecular water occur at 3100–3200 and 1650 cm^{-1} respectively; the band at about 700 cm^{-1} is attributed to a librational mode of the water molecule.⁹ The assignments of these four bands were confirmed by studying the effects of H/D isotope exchange.

The results show that loss of molecular water is complete by about 200°C, and that dehydroxylation occurs above this temperature. Some hydroxyl appears to remain at 600°C. This could possibly be due to rehydroxylation but is consistent with the water evolution curve (Fig. 1). The frequency of the hydroxyl

stretching band remains unchanged over the entire temperature range in which it is observed.

The bands at 1300–1600 cm^{-1} are attributed to the CO_3^{2-} ion. The fact that the unheated mineral shows only a single peak in this region suggests that the site symmetry of the CO_3^{2-} ion is $\bar{6}2m$ or 32 and not 3 or 2mm.^{10,11} This agrees with the structure proposed by INGRAM and TAYLOR,² which indicates site symmetry $\bar{6}2m$ for the CO_3^{2-} ion. Heating at 137°C does not affect the CO_3^{2-} band, but at 185 to 308°C progressive changes occur which indicate that the environment of the ion becomes less symmetrical. The CO_3^{2-} ion disappears, simultaneously with most of the hydroxyl, between 250 and 400°C.

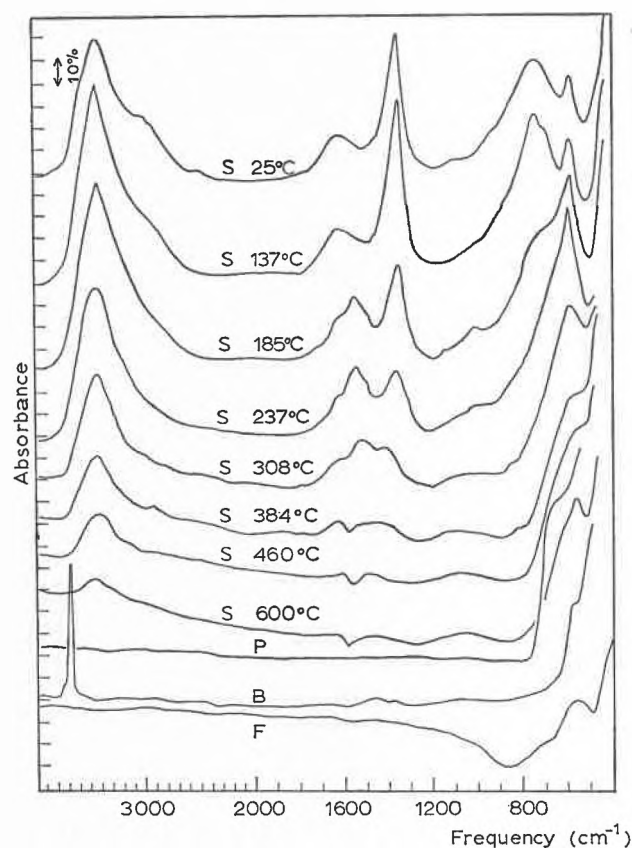


Fig. 5. Infra-red absorption spectra. Curves S: sjögrenite, unheated and after heating in the KBr disk for 30 minute periods at the stated temperatures. Curves P, B and F: MgO, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and MgFe_2O_4 , respectively

In accordance with FARMER's¹² conclusion for brucite, the bands at 400–600 cm^{-1} are attributed to Mg–O vibrations. The bands of the 600°C product in this region are similar to those of MgO and MgFe_2O_4 (curves P and F).

⁷ J. GARRIDO, *Ion. Rev. Españ. Quím. Aplic.* 11 (1951) 206, 220, 453.

⁸ M. C. BALL and H. F. W. TAYLOR, *Mineral. Mag.* 32 (1961) 754.

⁹ P. A. GIGUÈRE and K. B. HARVEY, *Can. J. Chem.* 34 (1955) 798.

¹⁰ K. NAKAMOTO, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, London 1963, p. 328.

¹¹ H. H. ADLER and P. F. KERR, *Amer. Mineral.* 48 (1963) 839.

¹² V. C. FARMER, *Mineral. Mag.* 31 (1958) 829.

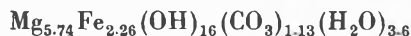
Discussion

It will be convenient to discuss the thermal reactions of pyroaurite of sjögrenite in terms of three stages, viz: (i) loss of molecular water, (ii) structural alteration and loss of hydroxyl water and CO_2 , and (iii) crystallization of oxide products. These are now considered in turn.

Stage I: Loss of Molecular Water

The water evolution curves (Fig. 1) show an initial step at 50 to 200°C, and the TGA curves (Fig. 2) show a corresponding one at 100 to 200°C. The infrared results (Fig. 5) show that these steps are wholly, or very largely, due to loss of molecular water. The process is represented on the DTA curve (Fig. 3) by the initial large endotherm at 248°C. The differences in the temperature ranges over which the effects occur are attributable to differences in heating rate and partial pressure of water vapour among the three methods.

The TGA curve for specimen B indicates a loss of 13.9% below 200°C; the water evolution curve shows a lower value but this can probably be attributed to partial dehydration during the preliminary outgassing. The TGA value is above the theoretical amount (9.6%) corresponding to the formula



Possibly some dehydroxylation occurs below 200°C; the fact that the material begins to turn brown by this temperature lends support to this view.

The water evolution experiments show that the loss of molecular water is, at least in part, reversible. The X-ray patterns obtained for samples cooled from 200°C or below must relate to rehydrated material; either no changes in unit cell parameters accompany the loss of molecular water, or if they do they are reversible. High-temperature X-ray photographs would be needed to settle this point. The present evidence shows that loss of the molecular water does not result in changes or disorder in the layer stacking.

Stage II: Structural Alteration and Loss of Hydroxyl Water and CO_2

The first definite indications of alteration in the sjögrenite or pyroaurite structure, other than the loss of molecular water, are provided by the infrared spectra (Fig. 5), which show that changes in the environment of the carbonate ions begin to occur by 185°C for sjögrenite. These changes, which become progressively more marked up to 308°C, are possibly caused by the disappearance of the water molecules. The X-ray evidence shows that more profound alteration occurs above 220°C; the results can probably be interpreted as showing the formation of a

randomly interstratified structure, in which some layers retain the three sheets of oxygen or hydroxyl initially present, while others contain only two. The general weakness of the X-ray patterns suggests that much amorphous material is also present. With increase in temperature, the ratio of amorphous to crystalline material increases, as does that of two- to three-sheet layers in the interstratified structure; these changes are well-advanced by 300°C for static, or 350°C for dynamic heating conditions. They can probably be associated with the endotherms at 317, 347 and 372°C on the DTA curve (Fig. 3). By 400°C for static heating conditions, the last traces of the original structure have disappeared.

The water evolution curve (Fig. 1) shows a second step at 200 to 500°C, and most of the CO_2 is lost in the same range of temperature. A little H_2O and CO_2 are retained up to 1000°C. The corresponding step on the TGA curve (Fig. 2) is at 350 to 450°C, and the corresponding endotherm on the DTA curve (Fig. 3) at 425°C. The infrared evidence (Fig. 5) confirms that these effects are associated with the loss of the hydroxyl and carbonate ions. The observed amounts of water and CO_2 lost above 200°C are in poor agreement with the calculated values; for specimen B, the curves in Fig. 1 indicate H_2O 18.5%, CO_2 9.0% (calculated for $\text{Mg}_{5.74}\text{Fe}_{2.26}(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)_{1.13}(\text{H}_2\text{O})_{3.6}$, H_2O 21.5%, CO_2 7.4%). Because of the shortage of material, the reasons for these discrepancies were not established. Possible causes include experimental errors, inhomogeneity of material especially in regard to Mg:Fe ratio, and the loss of some of the hydroxyl water below 200°C which has already been mentioned.

More detailed interpretation of these results is difficult. At first sight, the evidence appears to show that the structural changes indicated by the X-ray results take place before the main evolution of hydroxyl water and CO_2 . If this is so, the two-sheet layers in the interstratified structure do not consist of the product of dehydroxylation and decarbonation, but must result from some internal rearrangement. In this connection it may be noted that MUMPTON *et al.*⁵ postulated such a rearrangement for the somewhat analogous case of coalingite. However, caution is needed in comparing temperatures recorded in the different experimental methods used; even where the period of heating at a given temperature is the same, reaction may proceed to different extents because of differences in crystal size, ease with which evolved gases can escape, or other factors. It is therefore also possible that the interstratified structure is formed as the product of the dehydroxylation and decarbonation process.

Whichever of these views is correct, the fact that an interstratified structure is formed shows that reaction does not begin exclusively at the surface of the crystal, but at sites which are from 1 to 100 layers apart from each other in the *c*-direction. The interstratification shows also that the nuclei grow more rapidly in the *ab*-plane than in the *c*-direction.

Stage III: Crystallization of Oxide Products

The X-ray evidence shows that MgO and MgFe_2O_4 begin to form, topotactically, by about 350°C; in both cases, crystallinity is low at this temperature and improves gradually in the range up to about 750°C. The results throw little light on the detailed mechanism of formation of these phases, but it is clear that this cannot be the inhomogeneous one suggested by BALL and TAYLOR⁸ for the dehydroxylation of brucite. The process is probably one of nucleation and growth, the orientation of the product crystals being controlled initially by nucleation on surfaces of the interstratified product. It is unlikely that the structure of the latter is based on any well-ordered and approximately close-packed oxygen framework, and virtually certain that the amorphous phase, which seems to make up a large proportion of the material, is not. This also applies to the dehydrated phase obtained around 200°C. The topotactic character of the reaction cannot, therefore, be due to the substantial preservation of any such framework. This point is of some importance, because it has sometimes been suggested that reactions of this type proceed topotactically only if there is an oxygen framework which is substantially preserved and within which cations can migrate, and that the existence of topotaxy in such cases therefore necessarily implies an inhomogeneous mechanism.

¹³ HEDDLE, *Mineral. Mag.* 2 (1879) 106.

A note on igelströmite

HEDDLE,¹³ who discovered igelströmite, considered it to be a mineral species distinct from pyroaurite on the ground that it contained little or no CO_2 ; he reported a composition approximating to $\text{Mg}_3\text{Fe}(\text{OH})_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (the mean of three analyses gave H_2O 39.6%, CO_2 0.7%). The present results agree substantially with this as regards the total of water and CO_2 , but indicate the presence of 9.8% CO_2 . Together with the X-ray evidence, this indicates that the specimen examined was pyroaurite. The locality (Haaf Grunay) is the type locality for igelströmite, and the result provides no support for the view that the latter is a distinct mineral species. At the same time, there is no positive reason for doubting HEDDLE's analyses. The composition of the material possibly varies sharply from point to point, and the specimens that he examined could have contained OH^- in place of CO_3^{2-} as the principal interlayer anion. Comparison of optical data would probably have clarified this question, but unfortunately HEDDLE did not report these. The mineral namely igelströmite should be reserved for the essentially carbonate-free material, should its existence later be confirmed.

Acknowledgments

The authors thank Dr. P. E. DESAUTELS (U.S. National Museum, Washington) and Dr. B. R. YOUNG (Institute of Geological Sciences, London) for supply of material, and Mr. L. VIELVOYE for the Mg and Fe analysis. They are also grateful to the British Council for the Bursary supporting the stay of P. G. ROUXHET at Aberdeen University.

Zur Messung von Diffusionskoeffizienten heterovalenter Zusätze in Ionenkristallen

Von H. SCHMALZRIED und H. WEFING

Institut für Theoretische Hüttenkunde der Technischen Universität Clausthal

Professor Walter Feitknecht gewidmet

Summary

An experimentally simple method is outlined which allows to measure chemical diffusion coefficients of heterovalent ions in ionic crystals with the help of resistivity measurements. After the deduction of the pertinent equations for an evaluation of the resistivity measurements, the chemical diffusion coefficients of Sr^{2+} in KCl and of Pb^{2+} in AgCl are determined. From these values the corresponding selfdiffusion coefficients are calculated. Results are: $D_{\text{Sr}}^0(\text{KCl}, 580^\circ\text{C}) = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ and $D_{\text{Pb}}^0(\text{AgCl}, 270^\circ\text{C}) = 4,0 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$ at the solubility limits of SrCl_2 and PbCl_2 , respectively. The possibilities and limits of application of the proposed method for measuring chemical diffusion in ionic crystals are discussed.

1. Einleitung

Zu den Grundlagen der Festkörperreaktionen gehören unsere Kenntnisse über die Diffusion in festen Phasen und über Vorgänge an den Phasengrenzen. Ist bei heterogenen Festkörperreaktionen an den Phasengrenzen lokal thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt, so ist der Reaktionsfortgang nur durch Diffusionsvorgänge bestimmt. Da Diffusion in fester Phase eine Fehlordnung des Kristallgitters zur Voraussetzung hat, bedeutet das Studium von Diffusionsvorgängen gleichzeitig eine Vertiefung unseres Wissens über die Realstruktur der Kri-

stalle, die durch Punktfehler, Versetzungen, Klein- und Großwinkelkorngrenzen, Phasengrenzen und Einschlüsse bzw. Hohlräume beschrieben wird.

Es gibt eine Anzahl verschiedener Methoden, um Diffusionsvorgänge im allgemeinen und die Volumendiffusion im besonderen zu untersuchen. Zunächst erhält man aus einer Analyse von Konzentrationsprofilen bzw. Reaktionsschichten den phänomenologischen «chemischen Diffusionskoeffizienten», der bei Kenntnis der partiellen thermodynamischen Energiegrößen des Systems aus den Komponentendiffusionskoeffizienten aufgebaut werden kann, wie das im einfachsten Fall binärer idealer Metaldiffusion in der sogenannten Darken-Gleichung¹ $\tilde{D} = N_1 D_2 + N_2 D_1$ zum Ausdruck kommt (N_i = Molenbrüche). Eine unabhängige Messung von Komponentendiffusionskoeffizienten geschieht häufig mit Hilfe von Tracer-Methoden, wobei hauptsächlich die radioaktiven Tracer weiteste Verbreitung gefunden haben. Um die Tracer-Diffusionskoeffizienten D_i^* auf Komponentendiffusionskoeffizienten (die man auch Selbstdiffusionskoeffizienten nennt) umzurechnen, hat man zu beachten, daß die Elementarschritte der Tracer-Diffusion je nach Diffusionsmechanismus (Leerstellen, Zwischengitterstoß) Gedächtnis zeigen, d.h. korreliert sind². Man muß dann einen Korrelationsfaktor $D_i^* = f_i \cdot D_i$ einführen, dessen Größe von Gitterstruktur und Diffusionsmechanismus in bekannter Weise abhängt.

In Ionenkristallen sind die diffundierenden Teilchen im allgemeinen elektrisch geladen. Somit kann auf Grund von Messungen der elektrischen Teilleitfähigkeit die elektrochemische Beweglichkeit und daraus mit Hilfe der Nernst-Einstein-Beziehung der Komponentendiffusionskoeffizient mit einfachen Hilfsmitteln bestimmt werden. In der folgenden Mitteilung wird eine weitere einfache elektrische Methode zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten heterovalenter Zusätze in Ionenkristallen erläutert und auf mögliche Systeme angewendet, wobei auch die Grenzen ihrer Anwendbarkeit diskutiert werden.

2. Ableitung der Gleichungen

2.1. Man betrachte einen Ionenkristall AX, der als thermische Fehlordnung bei vorgegebener Temperatur entweder Schottky- oder Frenkel-Fehlordnung aufweist. Durch Dotierung mit einem heterovalenten Zusatz BX_2 , der genügende Löslichkeit in AX besitzt, läßt sich die Konzentration einer Fehlstellenart durch die Konzentration gelöster B^{2+} -Ionen eindeutig vorgeben, solange diese genügend höher als die thermische Fehlstellenkonzentration liegt und keine Assoziationen auftreten^{3,4}. So

ist beispielsweise die Konzentration von Kationenleerstellen (V_K') in KCl oder NaCl gleich der Konzentration gelöster Erdalkalitionen (B_K^*) unter den genannten Voraussetzungen oder die Konzentration von Kationenleerstellen (V_K') im AgCl bzw. AgBr gleich der Konzentration gelöster Pb^{2+} - oder Cd^{2+} -Ionen*. Schreibt man unter der Annahme der Gültigkeit der Gesetze ideal verdünnter Lösungen für Fehlstellen im Kristall AX die Gleichgewichtsbedingungen für die Fehlstellenreaktionen

$$A_K + X_X = V_K' + V_X^* + AX \quad (1)$$

$$A_K = V_K' + A_i^* \quad (2)$$

auf (wobei die Indices K und X reguläre Kationen- und Anionenplätze anzeigen, i für einen Zwischengitterplatz und V für eine Leerstelle steht) und beachtet ferner die Bedingung der Elektroneutralität, so erhält man nach kurzer Rechnung für die Abhängigkeit der Leerstellenkonzentration von der Dotierungskonzentration (B_K^*)

$$(V_K') = \frac{1}{2} (B_K^*) + \sqrt{\frac{1}{4} (B_K^*)^2 + K_\beta} \quad (3)$$

Die Fehlstellensymbole in Klammern bedeuten auf ein Gittermolekül bezogene Konzentration. Für $(B_K^*) \gg K_\beta$, der Gleichgewichtskonstanten für Gl. (1) oder (2), ergibt sich die oben schon erwähnte Beziehung $(V_K') \cong (B_K^*)$.

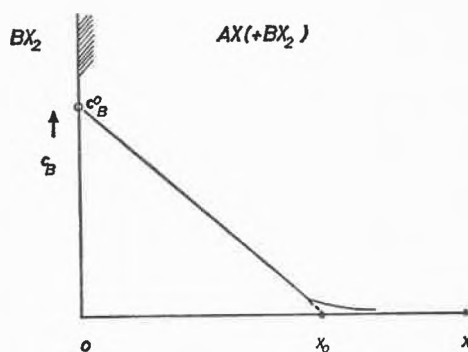


Abb. 1. Diffusionsprofil (schematisch) für die Lösung von BX_2 in AX, falls der Diffusionskoeffizient D_B linear von der Lösungskonzentration c_B abhängt und an der Stelle $x = 0$ $c_B = c_B^0$ für alle Zeiten festgehalten wird. $x_0 = 1,62 \sqrt{D_B^0 t}$

Die Diffusion der Kationen in den dotierten Ionenkristallen geht über Kationenleerstellen. Der Komponentendiffusionskoeffizient ist proportional der Leerstellenkonzentration, sofern keine Fehlstellenassoziate vorliegen. Läßt man nach dem Schema der Abb. 1 B^{2+} -Ionen in einen AX-Kristall eindiffundieren, indem man an der Oberfläche von AX die Sättigungskonzentration von B^{2+} vorgibt (durch Koexistenz mit BX_2), so ergeben sich wegen $(V_K') \cong (B_K^*)$ in AX die Flüsse

* ' und * deuten negative und positive Überschußladungen gegenüber dem Idealgitter an.

¹ L.S. DARKEN, *A.I.M.E. Met. Technol., Techn. Publ.* 2311 (1948).

² J.R. MANNING, *Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals*, D. van Nostrand Comp., Inc., Toronto 1968.

³ E. KOCH und C. WAGNER, *Z. physik. Chem. Abt. B* 38 (1937) 295.

⁴ A.B. LIDIARD, in *Handbuch der Physik*, XX, Verlag Springer, Berlin 1957.

$$j_B = - \frac{(B_K^*) \cdot D_B}{V_m \cdot RT} \text{grad } \eta_B \quad (4)$$

$$j_V = - \frac{(V_K') \cdot D_V}{V_m \cdot RT} \text{grad } \eta_V \quad (5)$$

mit $\eta_i = \mu_i + z \cdot F \cdot \varphi$, $(B_K^*) \cong (V_K')$; $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i$ und den Komponentendiffusionskoeffizienten $D_i = D_i^0 \cdot c_i / c_i^0$. V_m ist das Molvolumen von AX. Die Aufrechterhaltung der lokalen Elektroneutralität fordert, daß $j_B = j_V$ ist. Eliminiert man mit Hilfe dieser Beziehung den Gradienten des Diffusionspotentials φ aus Gleichungen (4) und (5), so erhält man für den Fluß $j = j_B = j_V$

$$j = - \frac{2D_B \cdot D_V}{D_B + D_V} \cdot \frac{1}{V_m} \cdot \frac{d(B_K^*)}{dx}, \quad (6)$$

falls ein eindimensionales Problem vorliegt. Da die B^{2+} -Ionen einen Diffusionsschritt nur ausführen können, wenn ihnen Leerstellen auf dem Weg durch den Kristall begegnen, ist im allgemeinen $D_V \gg D_B$, so daß wegen $c_B = (B_K^*)/V_m$

$$j = - 2 \cdot D_B^0 \cdot \frac{c_B}{c_B^0} \cdot \frac{dc_B}{dx} \quad (7)$$

wird. Man erkennt hieraus, daß der chemische Diffusionskoeffizient für das Eindiffundieren der B-Ionen in den AX-Kristall $\tilde{D} = 2D_B^0 \cdot c_B / c_B^0$ ist. Um das Diffusionsprofil von B in AX zu erhalten, muß das zweite Ficksche Gesetz $\partial c_B / \partial t = \partial / \partial x (\tilde{D} \cdot \partial c_B / \partial x)$ unter den gegebenen Randbedingungen $c_B = c_B^0$ für $x = 0$ und $c_B = 0$ für $x = \infty$, $t \geq 0$, integriert werden. Es ergibt sich in guter Näherung⁵

$$\frac{c_B}{c_B^0} = 1 - \xi / \xi_0 \quad (8)$$

mit $\xi = x / 2 \sqrt{D_B^0 t}$ und $\xi_0 = \xi (c_B = 0) = 0,81$, d. h. man findet für den Fall, daß der chemische Diffusionskoeffizient linear von der Konzentration abhängt, ein lineares Diffusionsprofil, wie schon in Abb. 1 dargestellt, dessen Punkte gleicher Konzentration proportional $\sqrt{D_B^0 \cdot t}$ vorrücken.

2.2. Für die Ableitung des chemischen Diffusionskoeffizienten und die darauf aufbauende Lösung des 2. Fickschen Gesetzes in Abschnitt 2.1 wurde Wechselwirkungsfreiheit zwischen den Fehlstellen vorausgesetzt. Diese Annahme wird für hohe Temperaturen am ehesten zutreffen. Für niedrige Temperaturen wurden Abweichungen vom idealen Verhalten bei Messungen fehlordnungsbedingter Eigenschaften festgestellt⁶ und durch Fehlstellenassoziate zu erklären versucht⁴. Da B^{2+} -Ionen in AX nur diffundieren können, wenn Leerstellen als Nachbarn zur Verfügung stehen, ist der Fluß von B

in diesem Fall durch den Gradienten neutraler Komplexe $[V_K, B_K]$ bestimmt, deren Beweglichkeit als konzentrationsunabhängig angenommen werden kann. Bezeichnet man mit p den Assoziationsgrad $([V_K, B_K]) / N_{BX_2}$ (mit N_{BX_2} als dem Molenbruch des heterovalenten Zusatzes), der durch das Gleichgewicht $V_K' + B_K^* = [V_K, B_K]$ explizit gegeben ist, so ergibt sich aus der Flußgleichung für die Komplexe $j_B = -D_B^+ \cdot \frac{d}{dx} (p \cdot N_{BX_2})$ nach kurzer Umrechnung

$$j_B = -D_B^+ \cdot \frac{d}{dN_{BX_2}} (p \cdot N_{BX_2}) \cdot \frac{dN_{BX_2}}{dx}, \quad (9)$$

und unter Beachtung des Komplexgleichgewichtes wird der chemische Diffusionskoeffizient

$$\tilde{D} = D_B^+ \cdot \frac{d}{dN_{BX_2}} (p \cdot N_{BX_2}) = D_B^+ \cdot \frac{2p}{1+p}. \quad (10)$$

Ist der Assoziationsgrad noch klein gegenüber 1, so wird auch im Falle der Diffusion von B über Komplexe der chemische Diffusionskoeffizient

$$\tilde{D} \simeq 2D_B^+ \cdot K \cdot N_{BX_2} = 2D_B^0 \cdot \frac{N_{BX_2}}{N_{BX_2}^0}, \quad (11)$$

also proportional der lokalen Konzentration des heterovalenten Zusatzes, und die Lösung des Diffusionsproblems entspricht wieder Gl. (8). K ist die Gleichgewichtskonstante der Komplexbildungsreaktion $V_K' + B_K^* = [V_K, B_K]$.

2.3. Prinzipiell ließe sich der Diffusionskoeffizient D_B und damit der Komponentendiffusionskoeffizient von B in AX für jede beliebige Dotierungskonzentration bestimmen, indem man analytisch das Diffusionsprofil ausmißt und nach Gl. (8) auswertet. Im vorliegenden Fall ist jedoch die Messung des elektrischen Widerstandes der Diffusionszone und seiner zeitlichen Abhängigkeit von Vorteil, da in den betrachteten Ionenkristallen die elektrische Leitfähigkeit ebenfalls linear von der Dotierungskonzentration c_B abhängt. Unterteilt man nach Abb. 2 die Diffusionsanordnung in 3 Zonen, so ist

$$R_I = \text{const.},$$

$$R_{II} = \frac{1}{F} \cdot \int_0^{x_{II}} \sigma^{-1} dx$$

und

$$R_{III} = \frac{1}{\sigma_{AX}} \cdot \frac{1}{F} (1 - x_{II}).$$

x_{II} ergibt sich nach Gl. (8) zu $1,62 \sqrt{D_B^0 t}$. Addiert man die Teilwiderstände zum Gesamtwiderstand der Diffusionszone auf und setzt die angegebenen Beziehungen ein, so erhält man durch elementare Rechnung die zeitliche Änderung des elektrischen Widerstandes zu

⁵ C. WAGNER, *J. Chem. Physics* 18 (1950) 1227.

⁶ H. W. ETZEL und R. J. MAURER, *J. Chem. Physics* 18 (1950) 1003.

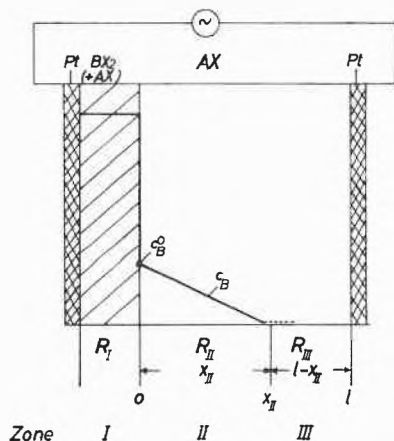


Abb. 2. Aufbau der Anordnung zur Bestimmung von $\tilde{D}_B$ mit Hilfe elektrischer Widerstandsmessungen

$$\frac{dR}{d\sqrt{t}} = -k \cdot \sqrt{D_B^0}; \quad k = \frac{1,62}{F} \left[\frac{1}{\sigma_{AX}} - \frac{\ln \sigma^0 / \sigma_{AX}}{\sigma^0 - \sigma_{AX}} \right]. \quad (12)$$

σ^0 ist die Leitfähigkeit von AX für die Sättigungskonzentration c_B^0 (N_{BX_s}) und σ_{AX} für reines AX. F ist der Diffusionsquerschnitt. Ist $\sigma_{AX} \ll \sigma^0$, so vereinfacht sich Gl. (12), und k wird $1,62 / F \cdot \sigma_{AX}$, so daß der gesuchte Diffusionskoeffizient aus der meßbaren Änderung des Widerstandes mit $\sqrt{t}$ einfach zu errechnen ist. Es gilt

$$D_B^0 = k^{-2} \cdot \left(\frac{dR}{d\sqrt{t}} \right)^2. \quad (13)$$

3. Experimente

Für die in Abb. 2 dargestellte Anordnung wurden KCl (spektralrein, Merck) bzw. AgCl (p. a.) zu zylindrischen Tabletten (10 mm Durchmesser, 2 bis 3 mm Dicke) gepreßt, hierauf Mischungen von KCl + SrCl_2 (15 bis 25 Mol-% SrCl_2) bzw. AgCl + PbCl_2 (dito) aufgepreßt und zuletzt Pt-Bleche unter leichtem Federdruck als Elektroden aufgebracht. Mit Hilfe einer geeigneten Probenhalterung wurde die Anordnung in einen elektrisch beheizten Widerstandsofen geschoben, dessen Temperatur (mit einem Pt/Pt-Rh-Thermoelement gemessen) auf $\pm 2^\circ\text{C}$ genau geregelt wurde. Der Wechselstromwiderstand wurde in einer Brückenschaltung bei 1,592 und 3,0 kHz auf 0,1% genau gemessen. Die Widerstandsänderungen mit der Zeit wurden für KCl(+ SrCl_2) zwischen 450°C und 590°C , für AgCl(+ PbCl_2) zwischen 250°C und 290°C bestimmt. Außerdem wurden die Leitfähigkeiten σ_{AX} der hier benutzten reinen Substanzen KCl und AgCl getrennt gemessen. Der Übergang vom Fremdleitungs- in den Eigenleitungsbereich lag für KCl bei 530 bis 540°C , für AgCl bei 130°C . Die Löslichkeitsgrenzen für SrCl_2 in KCl und für PbCl_2 in AgCl sind aus der Literatur bekannt^{6,7}.

4. Ergebnisse

In Abb. 3 ist eine experimentelle Kurve $R/\sqrt{t}$ für das Diffusionspaar SrCl_2 (+ KCl)/KCl bei 580°C dargestellt. Ähnliche Kurvenverläufe wurden bei 590°C und 560°C erhalten. Die von der Theorie geforderte lineare Ab-

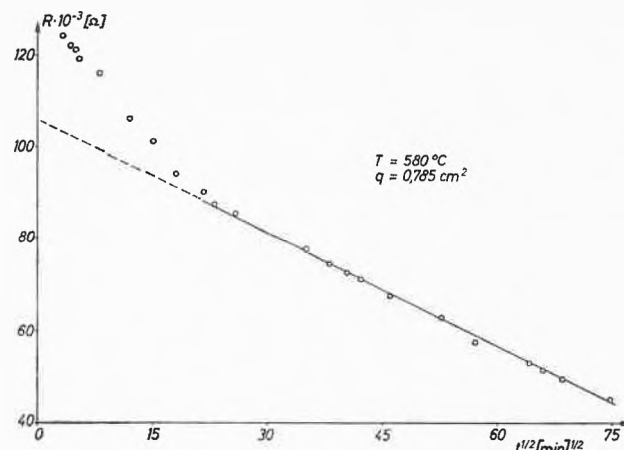


Abb. 3. Der Widerstand R der Kette Pt/ SrCl_2 (+ KCl)/KCl/Pt als Funktion der Quadratwurzel aus der Zeit $\sqrt{t}$. $T = 580^\circ\text{C}$, Querschnitt $F = 0,79 \text{ cm}^2$, Dicke d etwa $2,5 \text{ mm}$

hängigkeit des Widerstandes R von $\sqrt{t}$ ist über lange Zeiten gut erfüllt. Die anfängliche Abweichung kann eindeutig auf das Ausheilen von zusätzlichen Kontaktwiderständen zurückgeführt werden, wie aus der Rückextrapolation des geraden Kurventeils auf $\sqrt{t} = 0$ und dem Vergleich mit der bekannten Leitfähigkeit des reinen Kaliumchlorids^{7,8} klar hervorgeht. Bei 520°C geht das Ausheilen der Kontaktwiderstände jedoch schon so langsam vonstatten, daß die Reproduzierbarkeit der Messungen leidet und die Werte deshalb nicht mehr als zuverlässig gelten können.

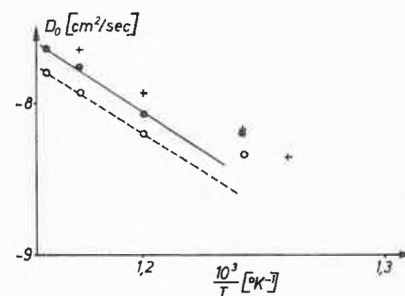


Abb. 4. Aus Widerstandsmessungen und Tracer-Diffusionskoeffizienten D_B^* nach ROGALLA⁸ berechnete Werte D_B^0 für gleiche Dotierung. a) Annahme vernachlässigbarer Assoziation, $f = 1$ (○) b) Annahme teilweiser Assoziation, nach ⁸ abgeschätzt (●) c) D_B^* nach ROGALLA (+)

In Abb. 4 sind die aus den Widerstandsmessungen nach Gl. (12) berechneten Komponentendiffusionskoeffizienten D_B^0 den von ROGALLA⁸ gemessenen Tracer-Diffusionskoeffizienten zum Vergleich gegenübergestellt. Die Werte stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit noch befriedigend miteinander überein, wenn auch eine systematische Abweichung der aus den Widerstandsmessungen folgenden Diffusionskoeffizienten nach kleineren Werten hin nicht zu verkennen ist. An dieser Stelle

⁷ A. R. ALLNATT und P. W. JAKOBS, *Trans. Faraday Soc.* 58 (1962) 116.

⁸ W. ROGALLA und H. SCHMALZRIED, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 72 (1968) 615.

muß jedoch bemerkt werden, daß beim Vergleich zwischen Tracer-Diffusionskoeffizient und Komponenten-diffusionskoeffizient 1) Korrelationseffekte vernachlässigt wurden, was für den Fall der Assoziation der Fehlstellen gerechtfertigt ist⁴, und daß 2) beim Vorliegen der Diffusion des Sr über Komplexe das Verhältnis von $\tilde{D}_{Sr}/D_{Sr}$ nicht 2 [wie im Falle der Gl. (7)], sondern $2/(1+p)$, also etwas kleiner als 2, wird. Auf Grund dieser Ergebnisse erscheint eine teilweise Assoziation des gelösten Strontiums mit Kationenleerstellen am wahrscheinlichsten.

Analoge Messungen wurden am Diffusionspaar $PbCl_2(+AgCl)/AgCl$ durchgeführt. Für 270°C (0,63 Mol-% $PbCl_2$ Sättigungskonzentration) beträgt der Wert $D_{Pb}^0 = 4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$, für 290°C wurden $7,9 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ermittelt. Diese Diffusionskoeffizienten sind Mittelwerte aus jeweils fünf Versuchen. Die Einzelwerte schwanken um $\pm 20\%$. Zum Vergleich sei der von WAGNER⁵ bei 270°C angegebene Wert $2,4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$ zitiert.

5. Diskussion, Beurteilung der Methode

Die im Abschnitt 4 vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß die hier vorgeschlagene Methode der Widerstandsmessung an Ionenkristallen grundsätzlich in der Lage ist, Diffusionskoeffizienten heterovalenter Ionen zu liefern. Der Vorteil gegenüber anderen Methoden ist die große Einfachheit im experimentellen Aufwand und in der Versuchsausführung. Der Nachteil ist die Be-

schränkung auf Systeme, deren elektrische Leitfähigkeit eine bekannte Funktion ihrer Zusammensetzung ist. Im Falle der Alkalihalogenide bzw. Silberhalogenide, deren elektrische Leitfähigkeit und deren Kationendiffusionskoeffizienten proportional zur Konzentration des heterovalenten Zusatzelementes sind, lagen die Dinge für die Auswertung der Versuche ganz besonders einfach. Für die Bestimmung etwa der Diffusionskoeffizienten von Cr^{3+} -Ionen bzw. Al^{3+} -Ionen in Oxiden, wie MgO , NiO oder CoO , bei welchen gleichfalls lineare Diffusionsprofile nach Art der Gl. (8) in den Diffusionspaaren $B_2O_3(+AB_2O_4)/AO$ gefunden werden⁹, die auf einen linear von der Dotierungskonzentration abhängigen Diffusionskoeffizienten hinweisen¹⁰, kann nicht erwartet werden, daß die elektrische Leitfähigkeit linear von der eindiffundierten Menge dreiwertiger Ionen abhängt und damit Gl. (12) anwendbar ist¹¹. Solange jedoch (siehe

Abb. 2) $R_{II} = \frac{1}{F} \int_0^{x_{II}} \sigma^{-1} \cdot dx$ bei modellmäßig oder experi-

mentell bekannter Abhängigkeit $\sigma = f(N_{B_2O_4})$ integriert werden kann, ergibt sich wiederum eine Abhängigkeit des Widerstandes R von der Zeit analog zu Gl. (12) nur mit veränderten Konstanten.

Herrn Dr. SOCKEL danken wir für wertvolle Ratschläge.

⁹ C. GRESKOVICH und V. S. STUBICAN, *J. Physic. Chem. Solids* 30 (1969) 909.

¹⁰ C. GRESKOVICH, Institut für Theoretische Hüttenkunde, Clausthal, erscheint demnächst.

¹¹ N. F. MOTT, *Advances in Physics (Phil. Mag. Suppl.)* 16 (1967) 49.

Katalysatoren Metall–Metalloxid

VON G.-M. SCHWAB UND H. ZETTLER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

Professor Walter Feitknecht gewidmet

Summary

It is shown by two examples that metals, having a lower work function than their oxides, diminish the catalytic activity of the latter towards donor reactions.

Es ist eine Erfahrungstatsache¹, daß Metalle zumeist eine kleinere Austrittsarbeit für Elektronen besitzen als ihre eigenen Oxide. Es ist deshalb zu erwarten, daß bei leitendem Kontakt Metall–Oxid, sei es in Pulvermischungen, sei es in Korrosionsschichten, sich in dem halbleitenden Oxid eine Anreicherungsrandschicht an Elektronen oder eine Verarmungsrandschicht an Defektelektronen ausbildet. Wenn dann die Oxidkörner bzw. -schichten dünner sind, als der Randschichtdicke ent-

spricht, muß der ganze Oxidkörper sich wie ein Halbleiter mit angehobener Fermienergie (bzw. nach unten verbogenen Bändern) verhalten und somit für Reaktionen, deren aktivierender Schritt einen Elektronenübergang zum Katalysator enthält, ein schlechterer Katalysator geworden sein.

Die Prüfung dieses Gedankens stößt auf die Schwierigkeit, daß weder intermediäre Oxide in der Berührungszone gebildet noch die Metalle oxydiert noch die Oxide reduziert werden dürfen. Das beschränkte unsere Versuche auf zwei Systeme: Zn/ZnO und Cu/Cu_2O und zwei Reaktionen: Ameisensäurespaltung und Kohlenoxidverbrennung. Daneben wurde noch die Atherbildung aus Alkohol geprüft. Die Ergebnisse seien in der Tabelle zusammengefaßt.

¹ O. KLEIN und E. LANGE, *Z. Elektrochem.* 44 (1938) 542.

Table 1. Aktivierungsenergien in kcal/Mol

Katalysator	Reaktion	Aktivierungsenergie			Mittelwert	Reaktion	Aktivierungsenergie
ZnO	Ameisensäurespaltung	28,6	27,9	25,0	27,1	Äther aus Alkohol	4,9
+ 5,8% Zn	Ameisensäurespaltung	32,6	32,0	31,1	31,9	Äther aus Alkohol	22,4
+ 9,5% Zn	Ameisensäurespaltung	40,7	39,4	38,6	39,6	Äther aus Alkohol	18,3
+ 14,2% Zn	Ameisensäurespaltung	21,0	18,3	18,1	19,1	Äther aus Alkohol	25,8
Cu ₂ O	CO + O ₂	19,9					
+ 2% Cu	CO + O ₂	33,8					
+ 4% Cu	CO + O ₂	38,6					
+ 6% Cu	CO + O ₂	41,7					
+ 8% Cu	CO + O ₂	45,7					
+ 10% Cu	CO + O ₂	50,6					

Mit jedem der beiden Katalysatorsysteme konnte nur eine Reaktion untersucht werden, abgesehen von der Ätherbildung, weil Cu₂O von Ameisensäure reduziert wird, Zink aber bei den Temperaturen der Kohlenoxid-Oxydation schmilzt. Mit einer Ausnahme ist also in allen Fällen eine Erhöhung der Aktivierungsenergie durch den Metallzusatz erfolgt. Die Häufigkeitsfaktoren lassen sich bei so verschiedenen Präparationen nicht vergleichen; jedenfalls folgen sie nicht der Theta-Regel².

Diskussion

Die Ergebnisse bestätigen im allgemeinen die anfangs ausgesprochene Vermutung, vorausgesetzt, daß die Testreaktionen in der Tat Donatorreaktionen sind. Für die Kohlenoxid-Verbrennung an *p*-Leitern (Cu₂O ist ein solcher) ist dies in der Tat festgestellt³, für die Wasserabspaltungen aus Ameisensäure sowohl wie Alkohol dagegen nicht. Vielmehr werden diese Reaktionen gewöhnlich als Protonenübergänge formuliert⁴. Zinkoxid nimmt allerdings eine besondere Stellung gegenüber

anderen Oxiden ein, indem es neben wenigen anderen auch dehydrierende Wirkung hat, und es könnte sein, daß diese Fähigkeit auch die der Dehydratisierung vorausgehende Chemisorption durch einen Elektronenübergang beeinflusst.

Experimenteller Teil

Die Metalle und Oxide waren reinste Handelspräparate mit Korngrößen < 80 µm, Cu sogar < 40 µm. Sie wurden 4 Stunden mit der Kugelmühle miteinander vermahlen, bei 120 kp/cm² zu Pastillen gepreßt, diese 12 Stunden in Stickstoff bei 350°C getempert und zum Versuch eingesetzt. Die Substrate waren analysenreine Flüssigkeiten bzw. Gase. Für die Ameisensäurezersetzung wurde ein Schwab-Reaktor⁵, für die Kohlenoxid-Oxydation ein quasistatischer Reaktor⁶ und für die Alkohol-Dehydratation ein Strömungsreaktor mit Heliumträgerstrom und Gaschromatograph verwandt. Die Spezifität der Ameisensäurespaltung wurde durch Absorption von CO₂ aus dem Gasstrom mit KOH gemessen. Sie betrug 90%.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für Unterstützung durch Apparate dankbar, der eine von uns (H.Z.) dankt der Schlosser-Stiftung für ein Stipendium.

² G.-M. SCHWAB, *Advances in Catalysis* 2 (1952) 251.

³ G.-M. SCHWAB und J. BLOCK, *Z. physik. Chem. (NF)* 1 (1954) 42.

⁴ H. KNÖZINGER, *Angew. Chem.* 19 (1968) 778.

⁵ G.-M. SCHWAB und N. THEOPHILIDIS, *J. Physic. Chem.* 50 (1946) 427.

⁶ G.-M. SCHWAB, R. STAEGEGER und H. V. BAUMBACH, *Z. physik. Chem.* 21 (1933) 65; s. auch ³.

The Generation of Catalytically Active Centres in the Surfaces of α -Al₂O₃ and α -Cr₂O₃-Al₂O₃ Solid Solutions

By F. S. STONE *

Department of Chemistry, The Johns Hopkins University, Baltimore (Maryland, U.S.A.)

Dedicated to Professor Walter Feitknecht

Summary

Model processes are described whereby the co-ordination numbers of cations and anions at the surface of the corundum (α -Al₂O₃) structure can be changed whilst still preserving electrical neutrality. A number of distinctive atom groupings can be generated in this way and speculations are made regarding their potential as active centres for heterogeneous catalysis. It is proposed that changes in surface co-ordination number

can be induced by replacing Al³⁺ by Cr³⁺ ions, and that the catalytic characteristics will change non-uniformly as the chromium content of the phase α -Cr_xAl_{2-x}O₃ is progressively increased.

The understanding of many aspects of the reactivity of solids depends upon a precise knowledge of the positions of atoms within crystals, and structure determina-

tions by the methods of X-ray and neutron diffraction have proved of enormous value in this field.¹ There is an incentive to extend the knowledge derived in this way to discuss not only reactions in solids but also reactions occurring on solid surfaces. The study of metal surfaces by field ion microscopy and low energy electron diffraction has confirmed that the atomic arrangements at surfaces are primarily determined by the same structural principles which define the arrangement in the bulk. However, a surface necessarily contains atoms (or ions) whose co-ordination is lower than in the bulk, and in accommodating the resulting valence unsaturation (or electrostatic inhomogeneity) crystals will adapt at the surface to give some roughness and local heterogeneity. This has consequences for surface reactions. Thus in chemisorption of gases and in corrosion, the surface of a solid usually behaves in a non-uniform way, with some areas showing greater reactivity than others. Equally in heterogeneous catalysis it is widely accepted that reactions often occur predominantly on a limited number of centres rather than equivalently on the crystal surface at large. In spite of a widespread awareness of the existence of surface heterogeneity, there have been rather few attempts to apply the principles of structural solid state chemistry to describe on an atomic scale the likely conformations for active centres on the surfaces of individual solids. One notable example, however, is the discussion by ARLMAN² of the active centre for propylene polymerisation at the surface of the Ziegler-Natta catalyst $\alpha\text{-TiCl}_3$, and for metal crystals the treatment of face-centred cubic structures by VAN HARDEVELD, VAN MONTFOORT and HARTOG may be cited.³ The present essay directs attention to the corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) structure, and specifically to changes in surface arrangement which might accompany the incorporation of Cr^{3+} ions in solid solution in the phase $\alpha\text{-Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$ ($0 < x < 2$). Corundum-phase chromia-alumina has recently been investigated as a catalyst in various reactions.⁴⁻⁷

The corundum structure

Corundum can be regarded as a hexagonally close-packed assembly of oxygen ions ($r = 1.40 \text{ \AA}$) with

cations occupying two-thirds of the octahedral holes.⁸ Each cation is surrounded by six oxygen ions, and each O^{2-} ion by four cations. The radius ratio $r_{\text{M}^{3+}}/r_{\text{O}^{2-}}$ is 0.36 for Al^{3+} , below the value of 0.414 for anion-anion contact in an octahedron, so that no expansion of anion close-packing is necessary to accommodate Al^{3+} ions. Due to repulsion of cations across the common faces of adjacent occupied octahedra, the polyhedra are not regular, but exhibit a trigonal distortion.⁹ This distortion, however, is not sufficient to destroy the usefulness of discussing the surface of corundum as the surface of a close-packed structure. The radius ratio $r_{\text{Cr}^{3+}}/r_{\text{O}^{2-}}$ is 0.46. In discussing $\alpha\text{-Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$ or $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, the excess of the radius ratio above 0.414 in CrO_6 octahedra is small enough to allow the consequences of loss of contact between anions to be neglected. The model of close-packed anions forming regular octahedra (and tetrahedra) is again a reasonable one for discussing the characteristics of the surface.

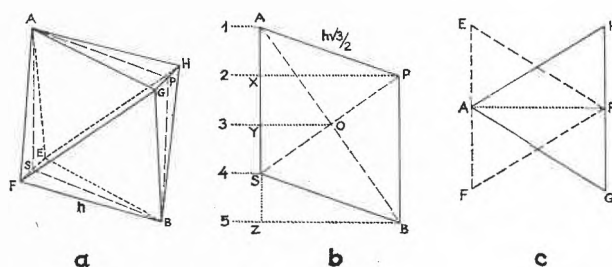


Fig. 1. (a) A regular octahedron $AHGBFE$ of side h , orientated with two opposite faces AEF and HGB vertical. (b) Section $APBS$ which bisects the octahedron shown in (a). (c) Projection of the octahedron shown in (a) on a plane at right angles to the parallel faces AEF and HGB . A , X and S are coincident in this projection, as also are P and B . $PX = h/2/\sqrt{3}$

Consider a regular octahedron $AHGBFE$ (Fig. 1a) of side h orientated so as to render the two opposite faces AEF and HGB vertical. In the plane section $APBS$ which bisects the octahedron (Fig. 1b), the distances AX , XY , YS and SZ in the orientation shown in Fig. 1b are all equal, and have the value $h/2\sqrt{3}$. The centre of the cation in the octahedral hole formed by anions with centres at A , H , G , B , E and F is at O , the centre of the rhombus $APBS$. We shall specify the points A , P , O , S and B in Fig. 1b as being at Levels 1, 2, 3, 4 and 5 respectively. A plan view of the octahedron $AHGBFE$ is illustrated in Fig. 1c. Fig. 2 shows a representation of hexagonal close-packing of spheres (anions) with small spheres (cations) in two-thirds of the octahedral holes. The close-packed layers are shown as I, II, I. A typical octahedron of the type $AHGBFE$ is formed by the centres of the spheres marked with these same letters in Fig. 2 on the right-hand side. On the left-hand side of

* Permanent address: Department of Physical Chemistry, School of Chemistry, University of Bristol (England).

¹ See, for example, W. FEITKNECHT, *Pure & Appl. Chem.* 9 (1964) 423; W. FEITKNECHT, H. HÄNI and V. DVOŘÁK, *Proceedings of the 6th International Symposium on Reactivity of Solids (Schenectady, 1968)*, ed. J. W. MITCHELL, R. C. DEVRIES, R. W. ROBERTS and P. CANNON, p. 237, Wiley-Interscience, 1969.

² E. J. ARLMAN, *J. Catalysis* 3 (1964) 89.

³ R. VAN HARDEVELD and A. VAN MONTFOORT, *Surface Sci.* 4 (1966) 396; R. VAN HARDEVELD and F. HARTOG, *Surface Sci.* 15 (1969) 189.

⁴ P. W. SELWOOD, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 2676; P. W. SELWOOD, *Proceedings of the 4th International Congress on Catalysis (Moscow, 1968)*, Paper 66.

⁵ H. SCHAEFER and E. BÜCHLER, *Z. Naturforsch.* 22a (1967) 2117, 23a (1968) 1685.

⁶ F. S. STONE and J. C. VICKERMAN, *Z. Naturforsch.* 24a (1969) 1415.

⁷ F. PEPE and F. S. STONE, to be published.

⁸ A. F. WELLS, *Structural Inorganic Chemistry*, 3rd Edition, Oxford University Press, 1962.

⁹ R. E. NEWNHAM and Y. M. DE HAAN, *Z. Kristallogr.* 117 (1962) 235.

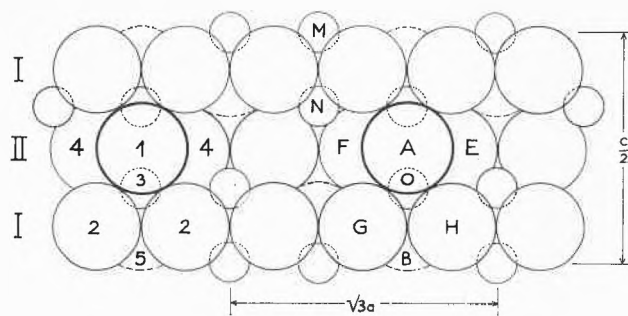


Fig. 2. A representation of the corundum structure as hexagonally close-packed spheres (oxygen ions) with small spheres (cations) occupying two-thirds of the octahedral holes. Elevation showing the close-packed layers I, II, I [(100) plane of hexagonal unit cell]. Arabic numerals represent levels in units of $h/2/3$ in a direction perpendicular to the paper (cf. Fig. 1), only two oxygen ions at Level 1 being shown. In the real structure of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $a = 4.7589 \text{ \AA}$ and $c = 12.991 \text{ \AA}$ ⁹

Fig. 2 a similar octahedron is marked with numerals showing the levels of the atoms. The small extent of the trigonal distortion in the real structure of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ can be seen by comparing Fig. 2 with Fig. 1 in the paper by NEWNHAM and DE HAAN.⁹

Diagrams of the type of Fig. 2 will provide the basis for our discussion of the surface of corundum. The layers I, II, I are the basal planes in which the hexagonal a -axis lies and the c -axis is in the direction indicated. There are six anion layers in the unit cell of corundum, arranged in the stacking sequence I, II, I, II, I, II as demanded by hexagonal close-packing. Strictly speaking, the circles representing the anions in Type I Layers (Fig. 2) should intersect the circles representing the anions in Type II Layers (e.g. Circle A should slightly intersect Circles G and H instead of being tangent to them, as will be evident from close consideration of Fig. 1 c), but this refinement has been eschewed as it would make our subsequent diagrams rather less clear.

Adaptations in surfaces parallel to the c -axis

Surfaces parallel to the c -axis are of special interest as they potentially expose the "cation pairs" which are a unique characteristic of the corundum structure. By cation pairs we imply cations in adjacent octahedra on opposite sides of an octahedral face common to the two polyhedra, i.e. on opposite sides of the close-packed layers (I or II). M and N in Fig. 2 are such a cation pair: their distance of separation in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ is only $2.65 \text{ \AA}$.⁹

Fig. 3 shows a corundum surface obtained by cleaving parallel to the c -axis and exposing the cation pairs on opposite sides of the Type II Layers. This surface, which is charge-balanced, has "ridges" (formed by oxygen ions at Level 2) and "valleys" (formed by oxygen ions at Level 4). The cations of the surface are all at Level 3, and each one is 5-coordinated; two of the co-ordinating

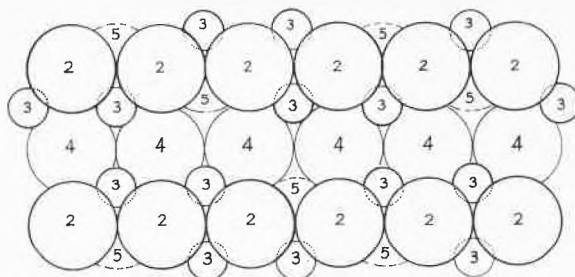


Fig. 3. Corundum surface formed by cleavage parallel to the c -axis. Numerals have the same significance as in Fig. 2

oxygens are at Level 2, two at Level 4, and one at Level 5. It is evidently a highly symmetrical and relatively smooth surface. The surface is nevertheless unstable to the extent that the cations in the exposed cation pairs can be expected to repel one another. With triply-charged cations at a nominal distance of separation of $2.65 \text{ \AA}$, this is likely to be an important consideration. Let us consider, therefore, some of the ways in which this symmetrical surface can be adapted.

(i) First, let us suppose that the surface is exposed to a small amount of water vapour. Water molecules can be expected to chemisorb strongly at the exposed cation pairs, their oxygen atoms settling in Layer II at Level 1. The surface then has the appearance of Fig. 2. Such a chemisorption relieves the repulsion between the exposed cation pairs, and at the same time gives rise to full 6-coordination of those cations. Further chemisorption of water molecules can be expected in Layer II, their oxygen atoms again settling at Level 1 and in positions adjacent to the adsorbed atoms depicted in Fig. 2. Such chemisorption, however, completes the 6-coordination of only one cation per water molecule adsorbed; it will accordingly be a weaker adsorption. We may further note that the "strong" chemisorption (illustrated in Fig. 2) amounts to one-third of the total chemisorption. The chemisorption of water molecules on the surface of the corundum structure has also been discussed by BURWELL and co-workers, with specific reference to $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$.¹⁰

(ii) Secondly, let us consider an adaptation of the surface illustrated in Fig. 3 whereby oxygen atoms are displaced from Layer I (at Level 2) so as to occupy sites in Layer II (at Level 1) between the exposed cation pairs. The new surface, also charge-balanced, is illustrated in Fig. 4. The oxygen atoms displaced from Layer II are those which were not bonded to sub-surface cation pairs. In other words, we have displaced the oxygen ions which were 2-coordinated to cations and have left intact those which were 3-coordinated to cations. We may note that all the cations in this surface are again 5-coordinated, but we have removed the repulsion between exposed cation pairs which was characteristic of Fig. 3. The sur-

¹⁰ R. L. BURWELL, G. L. HALLER, K. C. TAYLOR and J. F. READ, *Advances in Catalysis* 20 (1969) 1.

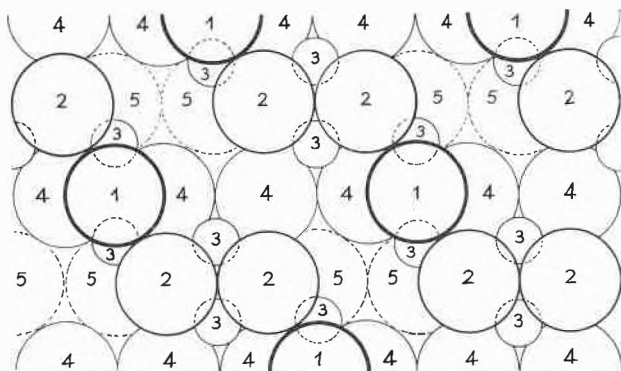


Fig. 4. Adaptation (ii) of Fig. 3

face has ridges and valleys which are rather more pronounced than those of Fig. 3. This surface can also be produced by removing adsorbed water from the surface shown in Fig. 2. It is merely necessary to postulate that the oxygen atoms removed as water are not those which were in the water molecules originally adsorbed; adsorption of water will effectively produce two OH^- ions by the reaction:



We consider that the surface structure depicted in Fig. 4 should be a typical one for well outgassed α -alumina.

(iii) Let us next consider a re-organisation of the surface shown in Fig. 3 in which every third (weakly-bonded) oxygen atom from Layer I (Level 2) is again displaced, but in this case to a site where 6-coordination of 25% of the surface cations can be achieved. The new surface is shown in Fig. 5. It is a process in which 25% of the cations remain 5-coordinated, 25% become 6-coordinated, and 50% become 4-coordinated. We believe that the elements of such a surface would be favoured at low chromium contents in $\alpha\text{-Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$, the Cr^{3+} ions being those to assume 6-coordination. As is well known, octahedral coordination of Cr^{3+} (d^3) is strongly assisted by crystal field stabilisation. An important feature of this re-organisation is the production of sites near 4-coordinated

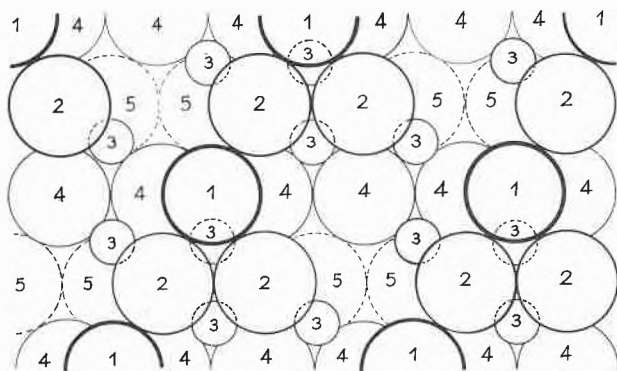


Fig. 5. Adaptation (iii) of Fig. 3

cations where there is ample room for large molecules to be chemisorbed.

(iv) Finally, let us consider a re-organisation of the surface of Fig. 3 in which every third oxygen atom from Layer I (Level 2) is again displaced to Layer II (Level 1), but in such a way that we form "double-octahedra" (i.e. two MO_6 octahedra joined across a common face of 3 oxygens to form an M_2O_9 unit). The new surface is illustrated in Fig. 6. This structure also has 25% of the surface cations in 6-coordination, 25% in 5-coordination and 50% in 4-coordination, but it differs from the one depicted in Fig. 5 in having complete 6-coordination at one quarter of all cation-pair sites. It illustrates a surface element which we consider would become important as soon as the Cr content in $\alpha\text{-Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$ reaches a point where Cr-Cr pairs form in appreciable numbers.

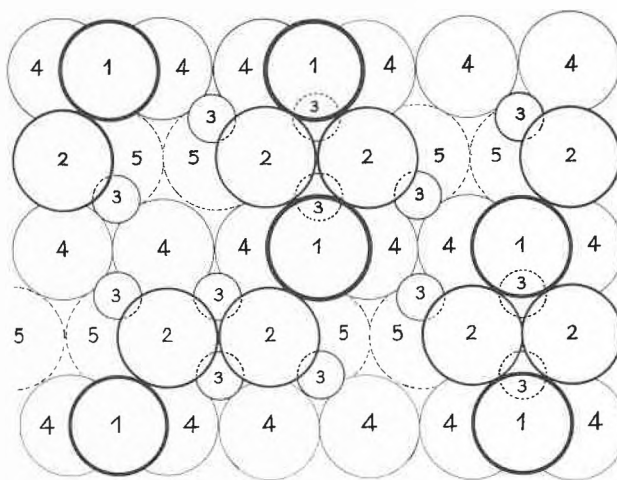


Fig. 6. Adaptation (iv) of Fig. 3

Potential catalytic centres

We now describe some of the possible consequences for catalysis of the surface re-organisations outlined above.

(a) A characteristic of the surfaces depicted in Fig. 5 and Fig. 6 is that Cr^{3+} ions in solid solution in α -alumina could act as promoters for generating catalytically-active low-coordinate Al^{3+} ions. The induced activity is not due directly to the chromium ions, but is brought about by their tendency to obtain crystal-field-stabilised 6-coordination at the expense of the oxygen ions which normally co-ordinate Al^{3+} ions. The 4-coordinate Al^{3+} ions produced in low-Cr solid solutions should act as Lewis acids. Such surfaces should show high activity in isomerisation and dehydration reactions.

(b) At high Cr contents, 4-coordinate chromium ions can be expected in Fig. 6, since not all chromium ions can be members of covered cation pairs. 4-coordination may presage a change of oxidation state from Cr^{3+} (d^3); for instance, adjacent exposed neighbours may exist as d^2 - d^4 couples. In 4-coordination, both d^2 (Cr^{4+}) and d^4 (Cr^{2+}) probably enjoy greater crystal field stabilisation

than d^3 (Cr^{3+}). Such d^2 - d^4 couples could be useful centres in dehydrogenation or oxidation-reduction reactions.

(c) In the Cr_2O_3 double-octahedron of Fig. 6, the two "east-west" oxygens at Level 2 and the two "north-south" oxygens at Level 1 together form an exposed group of four anions. They are well placed for reductive attack by hydrogen and hydrocarbons. High-temperature hydrogen exchange reactions may proceed on such centres.

(d) A symmetrical four-atom group (Fig. 7a) of two oxygen ions at Level 2 and two cations at Level 3 occurs on each of the surfaces illustrated in Figs. 2-6. A similar four-atom group, but with the oxygen ions recessed (i.e. two oxygen ions at Level 4 and two cations at Level 3) occurs in the surfaces shown in Fig. 5 and Fig. 6. An especially accessible variety of this structure occurs in Fig. 6. These centres are likely to be important for low-temperature hydrogen-deuterium equilibration by a heterolytic mechanism. The symmetrical transition state shown in Fig. 7b superimposes on Fig. 7a.

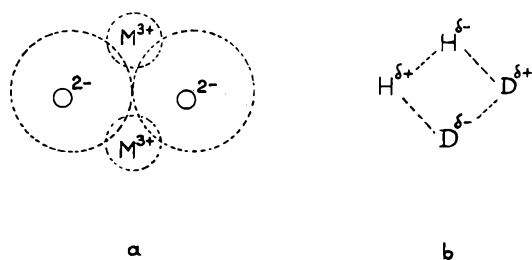


Fig. 7. (a) Arrangement of atoms in an element of the corundum surface. (b) Transition state for the heterolytic mechanism of H_2 - D_2 exchange

These descriptions of potential catalytic centres are speculative. However, they serve to bring out the point that mere increase of the concentration of a solute ion without a change of the bulk phase can lead in principle to marked variations of catalytic activity. It has already

been shown that, in H_2 - D_2 equilibration, a progressive increase in chromium content in the solid solution $\alpha\text{-Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$ is not matched by a monotonic increase in catalytic activity. Special activity is associated with the concentration range in which Cr-Cr cation pairs form in appreciable numbers, demanding that the formation of particular kinds of active centre be considered.⁶

Conclusion

Attention has been focussed in this discussion on four prototype surfaces of the corundum structure parallel to the c -axis. Each preserves an electrically neutral condition, yet each shows unique characteristics. The surface formed by cleavage parallel to the basal plane can also adapt by adsorption or re-organisation, and it may be discussed using similar arguments to those already described. The cleaved surface of anions in that case is atomically flat, and is not likely to be electrostatically stable: however, the interesting features specific to accessible cation pairs will not develop in modifications of the virgin basal plane surface. The incorporation of foreign ions into solid solution in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ will affect the relative concentrations of the different surface features described. By taking the example of $\alpha\text{-Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$ it is shown that in general one would not expect the variations of catalytic activity with concentration of solute to be linear, and there is already experimental evidence in this direction. More experimental data are now required on the activity of such standard systems in a variety of catalytic reactions. One may then hope ultimately to use particular catalytic reactions as probes for different kinds of surface feature on corundum and other simple close-packed structures.

The author wishes to acknowledge stimulating discussions with Professor R.L. BURWELL and Professor R.J. KOKES. He also wishes to express his thanks to the U.S. National Science Foundation and to the Johns Hopkins University for a Visiting Professorship during the tenure of which this paper was written.

Über die Bildungsweise von Polyanionen in wäßriger Lösung Der Additionsmechanismus bei der Tetrawolframatbildung

Von K.H. TYTKO und O. GLEMSER

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Professor Walter Feitknecht gewidmet

Summary

A reaction mechanism is developed for the first steps of the formation of isopolytungstates in acidified aqueous tungstate solutions. Because of the fast rate of formation for the tetratungstate ion an addition mechanism is assumed where a WO_6 octahedron is built up by addition of a reactive WO_4 tetrahedron to another tetrahedron or to an octahedron already formed.

Considering different criteria the large number of isopolytungstates which is principally possible can be restricted to just one, namely a tetratungstate ion constructed from 4 WO_4^{2-} and 4 H^+ ions, which is in agreement with experiments. The discussion leads to the structural characteristics for stable polytungstates and to a model for the structure of the tetratungstate ion.

Einleitung

Kürzlich haben wir berichtet, daß nach Relaxationsmessungen in Wolframatlösungen geringen Ansäuerungsgrades (Einsatzkonzentration an WO_4^{2-} $0,5 \cdot 10^{-2}$ bis $2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$, Ansäuerungsgrad $\ast \approx 0$ bis 0,2; $\text{pH} \approx 7$) als erstes nachweisbares Aggregationsprodukt ein sich sehr rasch bildendes Tetrawolframat der Formel $[\text{W}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_4]^{4-}$ auftritt^{1,2}. Damit haben wir ein von SCHWARZENBACH und Mitarbeitern^{3,4} auf Grund von Raschneutrisationen in einer Strömungsapparatur (Einsatzkonzentration an $\text{WO}_4^{2-} \approx 10^{-3}$ bis $10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ Säuregrad $\ast$ um 1,25; $\text{pH} \approx 4$) postuliertes, als Zwischenstufe kurzlebiges Tetrawolframat der Formel $[\text{W}_4\text{O}_{16}\text{H}_5]^{3-}$ bestätigen können, denn zwischen beiden läßt sich in Übereinstimmung mit den unterschiedlichen pH -Bereichen ihrer Existenz ein einfaches Protonierungsgleichgewicht formulieren. Bemerkenswerterweise sind Tetrawolframate als mögliche primäre Aggregationsprodukte bei der Bildung der Polywolframate sonst nie diskutiert worden⁵. Für den Fall der Molybdate wurde die Existenz von Tetrameren von LINDQVIST⁶ auf Grund struktureller Überlegungen sogar ausdrücklich verneint. Nach KEPERT⁵ sollen die Messungen, aus denen SCHWARZENBACH und MEIER³ das Bestehen des Tetrawolframations abgeleitet haben, im Rahmen der Meßgenauigkeit auch mit der Bildung des Parawolframat-A-Ions zu vereinbaren sein. Demgegenüber ist wiederholt über den experimentellen Nachweis von Di- und/oder Triwolframaten berichtet worden⁷⁻⁹. Da das Parawolframat-B ($[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$) und das Metawolframat ($[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$) im festen Zustand aus Di- und Triwolframat-Einheiten aufgebaut gedacht werden können, glaubte man, Triwolframate auch aus strukturellen Gründen fordern zu müssen⁹. KEPERT⁵ hält jedoch den experimentellen Beweis für die Existenz von Triwolframaten nicht für erbracht, da bei den betreffenden Versuchen u. a. die Ionenstärke nicht konstant gehalten worden ist.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Diskussion der ersten Schritte der in wäßrigen Wolframatlösungen stattfindenden, zum Tetrawolframat führenden Isopolyanionenbildung. In weiteren Arbeiten sollen auch die Bildungsmechanismen anderer Polyanionen entwickelt werden.

Strukturmodelle

Bei der vorliegenden Untersuchung wurden aus Oktaedern und Tetraedern sowie aus Kugeln aufgebaute Modelle benutzt.

Oktaeder-Tetraeder-Modelle veranschaulichen gut die Lagen der Wolframatome. Der aus den W-O-Abständen tetraedrisch aufgebaute kristalliner Monowolframate¹⁰ sich ergebende durchschnittliche O-O-Abstand beträgt

$2,91 \pm 0,10 \text{ \AA}$. Für das Parawolframat-B¹¹ erhält man aus den abgeschätzten W-O-Abständen einen O-O-Abstand von im Mittel $2,99 \text{ \AA}$ ($2,55$ bis $3,25 \text{ \AA}$), aus den W-W-Abständen einen solchen von $3,3 \text{ \AA}$. Im mit dem Metawolframat isomorphen¹² 12-Wolframatophosphat beträgt der durchschnittliche O-O-Abstand $2,79 \text{ \AA}$ ($2,61$ bis $3,10 \text{ \AA}$)¹³. Auch beim jüngst untersuchten Hexawolframat $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{W}_6\text{O}_{19}$ wurden bei einem mittleren W-W-Abstand von $3,28 \text{ \AA}$ die O-O-Abstände zu $2,7$ bis $3,3 \text{ \AA}$ abgeschätzt¹⁴. Die durchschnittlichen O-O-Abstände in den WO_4 -Tetraedern der Monowolframate und den WO_6 -Oktaedern der Polywolframate sind demnach praktisch gleich, so daß die Kanten der zum Modellaufbau benutzten Oktaeder und Tetraeder gleich lang zu wählen waren. HWO_4^- -Ionen sind in der für eine Addition präformierten Form Oktaederhälften, die durch einen Schnitt durch die Oktaederspitzen und die Mitten zweier gegenüberliegender Kanten erhalten werden.

Die Kugelmodelle verdeutlichen die Sauerstoff-Positionen und die Raumerfüllung. Bei Verwendung verschiedener Farben geben sie ferner besseren Aufschluß über die Herkunft der Sauerstoffatome. LINNETT¹³ stellte fest, daß für das Modell des 12-Wolframatophosphats für das Molekülinnere die Kugelradien etwa 5% kleiner anzunehmen sind als für die äußere Sphäre. Aus den oben angegebenen O-O-Abständen ist zu ersehen, daß sie bis zu etwa 10% um den Durchschnittswert schwanken. Zum Modellaufbau wurden Kugeln einheitlicher Größe verwandt. Wir benutzten als WO_4^{2-} -Ionen eine tetraedrische Vierergruppe und als für eine Addition präformierte HWO_4^- -Ionen eine Vierergruppe, die durch Weglassen zweier benachbarter Kugeln eines aus Kugeln aufgebauten Oktaeders entsteht. In einigen Fällen, in denen ein Modellaufbau aus idealen Oktaedern und idealen Tetraedern nicht möglich war, haben wir unter Beibehaltung idealer Oktaeder die tetraedrische Vierergruppe in zwei Zweiergruppen aufgelöst, die im Modell einen Abstand von etwa 13% des O-O-Abstandes besitzen.

Der Additionsmechanismus

Die hohe Geschwindigkeit der Bildung des Tetrawolframations¹⁻⁴, auf Grund deren unter Annahme einer Folge von bimolekularen Schritten die Geschwindigkeitskonstanten in der Größenordnung von $10^6 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ liegen³, spricht gegen eine Folge von Kondensationsreaktionen bei der Aggregation³ (und damit gegen einen ausschließlich tetraedrischen Aufbau des Ions), da solche bekannterweise sehr viel langsamer ablaufen. So liegt die Geschwindigkeitskonstante der unter Austritt von Wasser erfolgenden Kondensation von HCrO_4^- zu $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ beispielsweise bei $1 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^{3,15}. SCHWARZENBACH und MEIER³ vermuteten daher, daß die Aggregation des Wolframats nach einem Additionsmechanismus erfolgt. KEPERT⁵ hat zur Erklärung der Bildung des Parawolframat-A-Ions versucht, einen solchen näher zu beschreiben. Ihm gelang damit jedoch weder die Deutung irgendwel-

* Unter dem Ansäuerungsgrad ist das Verhältnis der eingesetzten, unter dem Säuregrad das Verhältnis der umgesetzten Menge an H^+ zur Einsatzmenge an WO_4^{2-} zu verstehen.

cher experimentellen Ergebnisse noch die Vorhersage von intermediären Spezies.

Die Idee eines Additionsmechanismus ist gleichwohl bestechend: die einfache Addition eines WO_4 -Tetraeders an ein anderes Tetraeder oder bereits gebildetes Oktaeder unter Erhöhung der Koordinationszahl des Wolframs würde einerseits die hohe Reaktionsgeschwindigkeit erklären und andererseits der Tatsache gerecht werden, daß alle bisher bekannten, aus wäßriger Lösung erhältlichen Polywolframate und -molybdate MO_6 -Oktaeder als Baueinheit enthalten. Die treibende Kraft für die Addition ist darin zu sehen, daß bei der Protonierung eines WO_4^{2-} -Ions (bzw. der WO_4 -Gruppe eines bereits gebildeten Aggregates) W-O-Bindungen des WO_4 -Tetraeders geschwächt und aufgeweitet werden und die oktaedrische Koordination den neuen Bindungsparametern besser entspricht als die tetraedrische. Der Aufbau eines Oktaeders aus einem reaktionsbereiten Tetraeder und einem *sich im erforderlichen Abstand* befindenden Reaktionspartner ist also mit einem Energiegewinn für das System verbunden. Dagegen bewirken die Coulombschen Kräfte, daß für die gegenseitige Annäherung der gleichsinnig geladenen Reaktionspartner auf den für die Addition erforderlichen Abstand Energie aufzuwenden ist. Das Zusammenspiel dieser beiden Kräfte und die geometrischen Möglichkeiten sollten darüber bestimmen, welches die Endprodukte einer Aggregation nach dem Additionsprinzip sind.

In Anbetracht der vielen Fehler, die bei früheren Diskussionen^{5, 6, 9} insbesondere über die geometrischen Möglichkeiten des Auftretens von primären Aggregationsprodukten bei der Polywolframat- und -molybdatbildung gemacht worden sind und die hauptsächlich auf falschem Auszählen der O-Atome und ungenügendem Ausdiskutieren der bestehenden Reaktions- und Strukturmöglichkeiten beruhen, werden wir zunächst sämtliche nach dem Additionsprinzip möglichen Reaktionswege verfolgen und dann untersuchen, welche Kriterien zu einer Einschränkung der Vielzahl der Möglichkeiten führen.

Der erste Schritt des in Abb. 1 angegebenen Schemas veranschaulicht, wie man sich im Prinzip die Addition unter Aufweitung der W-O-Bindungen und die Ausbildung der oktaedrischen Koordination vorzustellen hat. Es addiert jeweils das aktive, d. h. eine protonierte WO_4 -Gruppe besitzende Teilchen (HWO_4^- -Ion oder bereits gebildete Aggregate) unter Aufweitung der Koordinationssphäre dieser Gruppe an eine der Tetraeder- oder Oktaederkanten eines anderen Teilchens (WO_4^{2-} -, HWO_4^- -Ion oder bereits gebildete Aggregate). Man kann das W-Atom der aktiven WO_4 -Gruppe – das ist wohl aus statistischen Gründen überwiegend das HWO_4^- -Ion – als Zentralatom auffassen und den Partner als zweizähligen Liganden. Die Zahl der nach diesem Aufbauprinzip möglichen Spezies steigt mit dem Aggregationsgrad rasch an, da die Addition an fast jede der Oktaeder- und Tetraederkanten erfolgen kann. Aus räumlichen Grün-

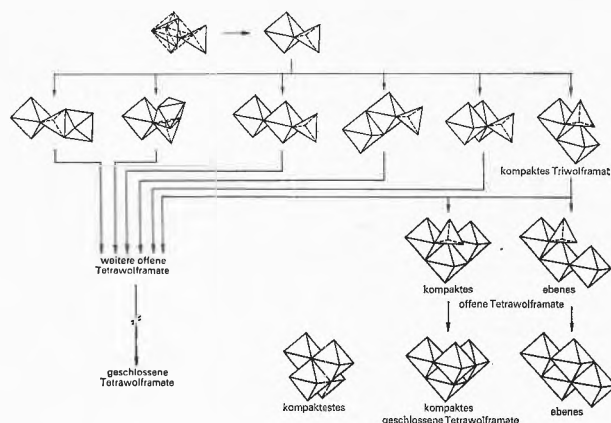


Abb. 1. Schema für die ersten Schritte der Polywolframatbildung nach dem Additionsmechanismus

den ist außer an die gemeinsame Kante zwischen Oktaeder und Tetraeder oder zweier Oktaeder lediglich an die inneren Kanten zweier benachbarter Oktaeder keine Addition möglich. An den inneren Kanten zwischen einem Oktaeder und Tetraeder kann sie dagegen sehr wohl stattfinden. Bei Addition an die inneren Oktaederkanten sind im Oktaeder-Tetraeder-Modell, wenn alle sonstigen O-O-Abstände gleich gehalten werden, die beiden Abstände zwischen den äußeren O-Atomen des Tetraeders und jeweils den benachbarten O-Atomen der Oktaeder um etwa 13% kürzer als der normale O-O-Abstand. Unter der sicher statthaften Annahme, daß sich die Verzerrungen über die ganze Dreiergruppe aus zwei Oktaedern und einem Tetraeder ausgleichen können, dürften die Abstände zwischen benachbarten O-Atomen jedoch um nicht mehr als etwa 3% von den idealen Abständen abweichen. Angesichts der Tatsache, daß im Parawolframat-B, Metawolframat und Hexawolframat $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ die O-O-Abstände bis zu 10% vom Durchschnitt abweichen, dürfte dies keine Behinderung der Addition an die inneren Oktaederkanten darstellen*. Bei Addition an die inneren Tetraederkanten treten im Modell alle Abstände in der normalen Größe auf.

Als erlaubte Variation des Additionsprinzips müssen wir die Addition eines WO_4 -Tetraeders an die Ecken zweier benachbarter Oktaeder ansehen (Abb. 2).

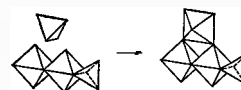


Abb. 2. Addition an die Ecken zweier Oktaeder

Nachdem wir kurz von der Seite der Reaktionspartner her die Möglichkeiten für eine Aggregation nach dem

* Wenn der Fall leichter räumlicher Behinderung auf engem Raum mehrfach auftritt, kann sich natürlich daraus die Unmöglichkeit einer Addition ergeben.

Additionsprinzip betrachtet haben, sollen nun die Aggregationsprodukte auf ihre Strukturmerkmale hin untersucht werden. Für das aus zwei WO_4 -Einheiten sich bildende, aus einem Oktaeder und einem Tetraeder aufgebaute Diwolframat bestehen sechs verschiedene Möglichkeiten zur Anlagerung einer weiteren WO_4 -Gruppe (Abb. 1). Von diesen sechs, jeweils aus zwei Oktaedern und einem Tetraeder aufgebauten kettenartigen Triwolframaten führen bei aller Vielzahl der Möglichkeiten fünf bei weiterer Addition einer WO_4 -Einheit nur zu Tetrawolframaten, die wiederum «offen» sind, d. h. solchen, bei denen eines der Wolframatome lediglich tetraedrische Koordination besitzt. Nur beim kompakten Triwolframat besteht neben der Bildung offener Tetrawolframate der Forderung des Additionsmechanismus entsprechend die Möglichkeit, daß «geschlossene» Tetrawolframate entstehen können (Abb. 1).

Das Schließen eines offenen Polywolframats erfordert die Addition dessen Tetraeders an ein Oktaeder. Das ist durch *intramolekulare* und *intermolekulare* Addition möglich. Erstere führt zu ringförmigen* Gebilden (Addition an das andere Ende der Oktaederkette) oder zu solchen, bei denen der Ring noch eine Seitenkette trägt (Addition an ein Oktaeder innerhalb der Oktaederkette). Auf jeden Fall setzt Ringbildung entsprechende Konfiguration der Kette voraus**. Das Schließen durch intermolekulare Addition ist nur durch Addition an bereits geschlossene Polywolframate möglich und führt zur Bildung von Seitenketten, deren Verlängerung oder Verzweigung. Grundsätzlich muß also auf jedes fertige, d. h. geschlossene Molekül einmal intramolekulare Addition stattgefunden haben. Deren Häufigkeit im Verhältnis zur intermolekularen Addition legt die durchschnittliche Größe der entstehenden Moleküle, deren jedes eine ringförmige Baueinheit besitzt, fest. Es muß erwähnt werden, daß die Addition der letzten WO_4 -Einheit vor dem Ringschluß leicht sterisch behindert ist. Diese Behinderung ist bei Vorliegen idealer Oktaeder und Tetraeder bei allen Ringgrößen gleich und etwas größer als bei der Addition an die innere Oktaederkante zwischen einem Oktaeder und Tetraeder, kann sich aber auch über mehr Polyeder ausgleichen als dort. Für die beiden Vierer-«Ringe» ist die Ausgleichsmöglichkeit von der Zahl der Polyeder aus betrachtet am geringsten, doch dürften auch hier noch die Abstände zwischen benachbarten O-Atomen nach dem Ausgleich um nicht mehr als schätzungsweise 7 bis 8% von den idealen Abständen abweichen. Bemerkenswerterweise ist auf Grund einer günstigeren Ausweichsrichtung der Ausgleich über die drei Oktaeder und das Tetraeder bei dem kompakten Tetrawolframat besser möglich als bei dem ebenen. Über diesen Unterschied wird später noch ausführlicher diskutiert werden.

* Die geschlossenen Tetrawolframate sind als Spezialfall der Ringe, nämlich der kleinstmöglichen, anzusehen.

** Es ist zu bemerken, daß ab W_6 alle Ringgrößen – also auch ungeradzählige – ohne Verzerrungen aufgebaut werden können.

Addition an die Ecken zweier benachbarter Oktaeder führt lediglich zur Kettenverzweigung.

Die nach dem Additionsprinzip von der Geometrie her möglichen Strukturen können wie folgt zusammengefaßt werden:

A. Offene (kettenartige) Polywolframate

1. Unverzweigte (gerade oder gewinkelte) Ketten
 - a) Tetraedergruppierung endständig
 - b) Tetraedergruppierung innerhalb der Kette
2. Verzweigte Ketten
 - a) Oktaeder als Verzweigungspunkt
 - b) Tetraeder als Verzweigungspunkt
 - c) Verzweigung von den Ecken zweier Oktaeder aus

B. Geschlossene Polywolframate

1. Reine (ebene oder gewellte) Ringe
 - a) Vierer-«Ringe»
 - b) Sechser- und höhergliedrige Ringe
2. Ringe mit (einer oder mehreren) Seitenketten
 - a) Seitenkettenverknüpfung über ein Oktaeder
 - b) Seitenkettenverknüpfung über die Ecken zweier Oktaeder
 - c) Seitenkette ohne Verzweigungen
 - d) Seitenkette mit Verzweigungen

Abb. 3 zeigt in schematischer Darstellung solche Strukturen anhand von Beispielen.

Wir wollen nun die einzelnen Additionsschritte unter dem Gesichtspunkt der gleichsinnigen Ladung der an der Aggregation beteiligten Ionen untersuchen. Dazu betrachten wir eine Lösung, die gerade angesäuert wird. In einer solchen ist die WO_4^{2-} -Konzentration groß.

Der erste Additionsschritt ist zwischen einem HWO_4^- und einem WO_4^{2-} -Ion oder zwischen zwei HWO_4^- -Ionen möglich. Von der Ladung her ist der letzte Fall viel günstiger. Das WO_4^{2-} -Ion liegt jedoch in einer außerordentlich weit höheren Konzentration vor als das HWO_4^- -Ion, so daß als Dimeres hauptsächlich das $[\text{W}_2\text{O}_7(\text{OH})]^{3-}$ -Ion auftreten sollte. Dies steht im Einklang mit noch nicht vollständig ausgewerteten potentiometrischen Untersuchungen an Wolframatlösungen sehr geringen Säuregrades. Von den beiden möglichen Isomeren, die sich in der Position des H-Atoms unterscheiden, sollte dasjenige sich leichter bilden und stabiler sein, bei dem sich der Wasserstoff näher an dem Tetraeder befindet, weil dann eine gewisse Abschirmung der Ladungen besteht und die Ladungsschwerpunkte der beiden Molekülhälften weiter auseinanderliegen.

Bei den weiteren Aggregationsschritten kommt eine Beteiligung des WO_4^{2-} -Ions nur noch dann in Betracht, wenn das WO_4 -Tetraeder des wachsenden Ions durch Protonenaddition aktiviert wird.

Es kann wohl angenommen werden, daß das WO_4 -Tetraeder eines offenen, unverzerrt aufgebauten Polywolframats eine etwa gleich große Neigung wie das WO_4^{2-} -Ion besitzt, ein Proton zu addieren, so daß aus

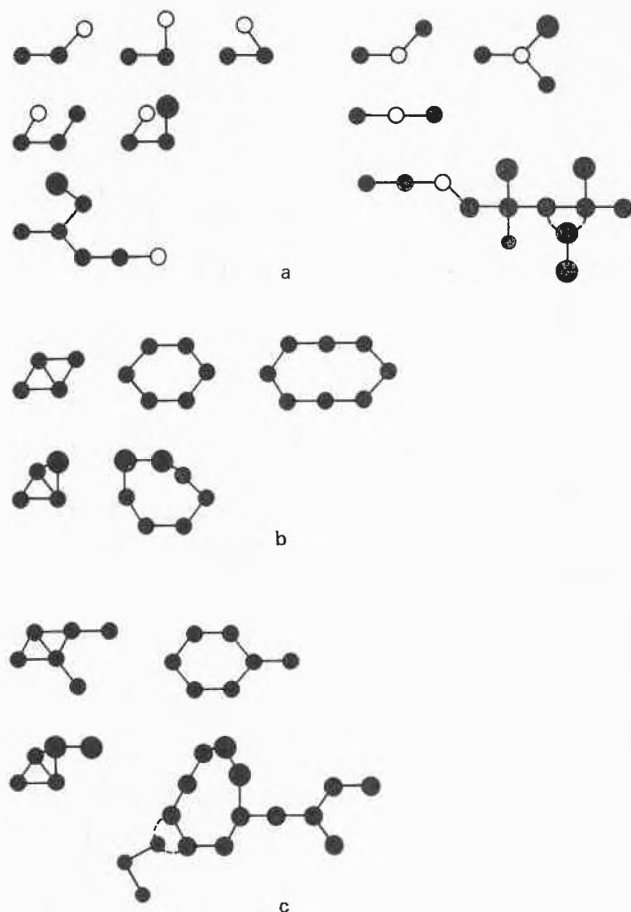


Abb. 3. Schematische Darstellung von nach dem Additionsmechanismus grundsätzlich möglichen Strukturen von Polywolframaten. — ● WO_6 -Oktaeder, ○ WO_4 -Tetraeder, — gemeinsame Kante zwischen zwei Oktaedern oder zwischen einem Oktaeder und einem Tetraeder, () Eckenverknüpfung eines Oktaeders

- Kettenförmige (offene) Strukturen. Der letzte Reaktionsschritt war eine intermolekulare Addition
- Ringförmige (geschlossene) Strukturen. Der letzte Reaktionsschritt war eine intramolekulare Addition
- Ringförmige (geschlossene) Strukturen mit Seitenketten. Der letzte Reaktionsschritt kann eine intramolekulare oder eine intermolekulare Addition gewesen sein

statistischen Gründen keine weitere Protonierung des $[\text{W}_2\text{O}_7(\text{OH})]^{3-}$ -Ions stattfinden wird. Der zu den Triwolframaten führende Additionsschritt kann daher zwischen diesem Ion und einem HWO_4^- -Ion formuliert werden. Für alle sechs der strukturell verschiedenen Triwolframate $[\text{W}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2]^{4-}$ besteht die Möglichkeit verschiedener, sich in den Positionen der H-Atome unterscheidenden Isomeren. Auch hier sollten wieder diejenigen Isomeren sich leichter bilden und stabiler sein, bei denen die von den einzelnen WO_4 -Gruppen stammenden Ladungen am besten abgeschirmt sind und die Ladungsschwerpunkte am weitesten auseinanderliegen. Der Vergleich der vier verschiedenen Triwolframatsstrukturen mit endständiger Tetraedergruppierung ergibt, daß mit zunehmender Kompaktheit die Abschirmung und Ladungsverteilung ein wenig ungünstiger wird. Man kann jedoch auch von dem Gesichtspunkt ausgehen, daß diejenige H-Posi-

tion bzw. Struktur am günstigsten ist, die eine Verteilung der Ladungen über möglichst viele nur einem Wolframatom angehörende O-Atome gestattet (maximaler mesomeres π -Bindungsausgleich). In diesem Fall sind die kompakten Strukturen günstiger.

Für die Bildung des offenen kompakten bzw. ebenen Tetrawolframats wie ganz allgemein für die Addition der letzten WO_4 -Einheit vor einem intramolekularen Ringschluß gilt im wesentlichen das gleiche wie für die Bildung der Triwolframate. Wie bereits besprochen, tritt eine gewisse sterische Behinderung der Addition, am stärksten für die Tetrawolframate, auf. Wenn die Protonierung eines WO_4 -Tetraeders die Schwächung und Aufweitung von W-O-Bindungen zur Folge hat und sich dies in dem Bestreben zur Aufweitung der Koordinationssphäre äußert, sollte umgekehrt eine sterische Behinderung im Bereich eines WO_4 -Tetraeders dazu führen, daß die Fähigkeit, ein Proton an das Tetraeder anzulagern, stark erhöht wird. Es ist möglich, daß bereits beim kompakten Triwolframat diese Tendenz besteht, obwohl hier die sterische Hinderung kaum Beachtung verdient. Der Effekt der sterischen Hinderung wird so gewiß weitgehend kompensiert, ohne daß es zunächst zur Aufweitung der Koordinationssphäre kommt. Der entscheidende Punkt ist nun, daß der nächste Additionsschritt, nämlich der Ringschluß durch intramolekulare Addition des protonierten WO_4 -Tetraeders an das benachbarte Oktaeder, *keiner gegenseitigen Annäherung zweier gleichsinniger Ladungen* bedarf, sondern nur der Tetraederaufweitung zum Oktaeder. Für diesen Schritt entfällt also die zur Überwindung der Coulombschen Kräfte erforderliche Energie, und die beim Aufbau des Oktaeders freiwerdende Energie ist in vollem Umfang als Stabilisierungsenergie für das Aggregat anzusehen.

Bei allen anderen noch möglichen Reaktionsschritten treten keine weiteren neuen Gesichtspunkte vom Standpunkt der Ionenladungen auf.

Von der Geometrie und von der Seite der Ionenladungen her treten im ganzen gesehen keine sehr großen Unterschiede zwischen den verschiedenen, zu geschlossenen Aggregaten führenden intramolekularen Additionsschritten auf. Aus statistischen Gründen (vgl. Tabelle 1) sind daher nur die *Tetrawolframate* als stabile Aggregationsprodukte nach dem Additionsmechanismus zu erwarten.

Bisher haben wir den Additionsmechanismus vom Standpunkt der *Bildung* der Polywolframate untersucht. Der – sowohl von der geometrischen Seite als auch von der Seite der Ionenladungen* – her annähernd statistische Charakter der Addition bedingt, daß nur ein Bruchteil der Additionen zur Bildung von Polywolframaten führt, die Zwischenstufen auf dem Wege zum Tetrawolframat sind. Weil aber die Aggregation – über das Endprodukt der Aggregation nach dem Additionsmechanismus – praktisch vollständig zum Parawolframat-A bzw. -B führt,

* Ausnahme: intramolekularer Additionsschritt.

muß für alle Aggregationsprodukte – offene und geschlossene – außer dem Tetrawolframat selbst oder einem Molekülteil, der dem Tetrawolframat entspricht, gleichzeitig auch eine hohe Zerfallsgeschwindigkeit angenommen werden. Die Geschwindigkeitskonstante für die bimolekularen Additionsschritte ist daher noch viel höher, als sie aus der Bildungsgeschwindigkeit für das Tetrawolframat in drei oder vier Schritten³ abzuleiten ist.

Den verschiedenen Bildungsmöglichkeiten für ein und dasselbe Aggregat entsprechend können diese auch auf verschiedene Weise zerfallen. Unter der Annahme, daß nur solche Zerfallsweisen möglich sind, die der Umkehrung eines prinzipiell möglichen Additionsschrittes entsprechen (so daß beim weiteren Zerfall der Bruchstücke schließlich *in sich zusammenhängende* WO_4 -Einheiten vorliegen), und mit der weiteren Annahme, daß bei jedem Zerfallsschritt aus energetischen Gründen nur *ein* Oktaeder zerstört werden darf, kann man die Zahl der Zerfallsmöglichkeiten für die verschiedenen offenen und geschlossenen Strukturen ermitteln. Dabei findet man, daß für die ringförmigen Strukturen überhaupt keine Zerfallsmöglichkeit besteht. Der erste Abbauschritt würde immer gleich (mindestens) zwei Oktaeder zerstören. Die kettenartigen Strukturen mit 180° - bzw. 120° -Winkeln dagegen besitzen die meisten Zerfallsmöglichkeiten. Kettenstrukturen mit 90° - und 60° -Winkel* sind wieder stabiler. Sie können nur in der umgekehrten Reihenfolge ihres Aufbaues wieder zerfallen. Eine Verzweigungsstelle, gleich welcher Art, bewirkt als solche weder eine Erhöhung noch Erniedrigung der Zerfallsmöglichkeiten. Zu beachten ist, daß die Tatsache des Geschlossenseins eines Polywolframats nicht das gesamte Molekül vor dem Zerfall schützt. Nur der ringförmige Teil der Polywolframate ist stabil. Seitenketten werden abgebaut.

In Tabelle 1 sind die Zerfallsmöglichkeiten für einige Aggregationsprodukte angegeben. Es ist ferner die relative Wahrscheinlichkeit für die Bildung der Aggregate aus den im Aggregationsgrad um 1 niedrigeren Vorstufen angeführt. Daraus ist zu berechnen, daß die Wahrscheinlichkeit für die Bildung der Tetrawolframate als Endprodukte der Aggregation etwa 10^4 mal größer ist als für einen Hexawolframatring.

Es soll nun noch kurz über die unterschiedliche Bildungswahrscheinlichkeit der beiden Tetrawolframate diskutiert werden. Die Zahl der Zerfallsmöglichkeiten für das noch offene ebene Tetrawolframat ist doppelt so groß wie die für das noch offene kompakte Tetramere. Von der Seite der Geometrie ist das kompakte Wolframat ebenfalls bevorzugt, worauf schon kurz hingewiesen wurde. Abb. 4 zeigt das kompakte Triwolframat im Kugelmodell. Das äußere Sauerstoffatom A_1 des WO_4 -Tetraeders behindert die neu hinzu kommende WO_4 -Gruppe, von der ein Sauerstoffatom die Position C ein-

* Der 60° -Winkel ist bei einer Kettenstruktur aber nur in Kombination mit einem Tetraeder möglich.

Tabelle 1. Bildungswahrscheinlichkeiten und Zerfallsmöglichkeiten für Polywolframate

Polywolframat W_n	Relative Bildungswahrscheinlichkeit aus der Vorstufe W_{n-1} *	Möglichkeiten für einen Zerfall in zwei Teile
	1/1	1
	1/16	2
	4/16	2
	2/16	1
	4/16	1
	1/16	2
	4/16	2
	< 1/16	2
	$\approx 1/16$	1
	1/18	3
	1/21	4
	1/24	5
	—	2

* Die Additionsmöglichkeiten an die Ecken zweier benachbarter Oktaeder sind nicht berücksichtigt.

nehmen möchte. Die Behinderung ist für die beiden Additionsmöglichkeiten verschieden stark. Auf dem Wege zum kompakten Tetrawolframat (K) kann sich das HWO_4^- -Ion dem Triwolframat stärker nähern, ohne daß das die Addition behindernde Sauerstoffatom seine Lage ändern muß. Dem entspricht ein weniger verzerrtes neu aufgebautes Oktaeder, wenn wir zunächst für den schon vorher vorhandenen Molekülteil ideale Oktaeder-Tetraeder-Struktur annehmen, und folglich sind auch die über das ganze Molekül auszugleichenden Verzerrungen geringer. Ferner stimmen in diesem Fall die Rich-

tung des ankommenden HWO_4^- -Ions und die Ausweichrichtung des die Addition behindernden Sauerstoffatoms fast überein, während sie auf dem Wege zum ebenen Tetrawolfram (E) etwa senkrecht zueinander stehen. A_2 und B_2 sind die Positionen der äußeren Tetraederatome, wenn die Aufweitung zum Oktaeder erfolgt ist. Als Endprodukt einer Aggregation nach dem Additionsmechanismus ist demnach stark bevorzugt das kompakte Tetrawolfram zu erwarten.

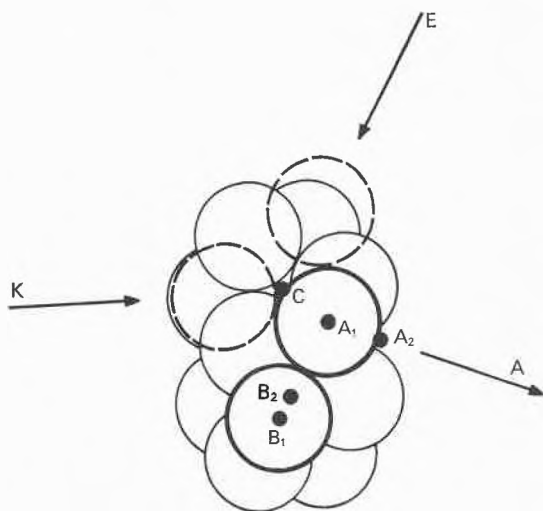
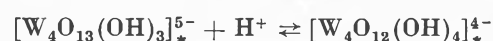


Abb. 4. Demonstration der unterschiedlichen Wahrscheinlichkeit für die Bildung des ebenen und des kompakten Tetrawolframs im Kugelmodell. – Das Kugelmodell stellt das kompakte Triwolfram dar. Die beiden äußeren O-Atome des Tetraeders sind dick gezeichnet. A_1 – B_1 ist die normale Lage, A_2 – B_2 die nach der Tetraederaufweitung neue Lage der äußeren O-Atome des Tetraeders. Mit K und E sind die Richtungen des ankommenden HWO_4^- -Ions für den Fall der Bildung des kompakten und des ebenen Tetrawolframs bezeichnet. A ist die Ausweichrichtung des die Addition behindernden O-Atoms. Die gestrichelten Kreise verdeutlichen die ohne Änderung der Lage dieses O-Atoms unterschiedliche Annäherungsmöglichkeiten des HWO_4^- -Ions an das Triwolfram-Ion

Diskussion

Für die beim Ansäuern einer wässrigen Wolframatlösung aus den tetraedrischen WO_4^{2-} -Ionen sich bildenden HWO_4^- -Ionen ist wegen der Änderung der Bindungsparameter das Oktaeder das energetisch günstigere Koordinationspolyeder. Die Aufweitung der Koordinationssphäre kann in geometrisch ganz einfacher Weise und daher sehr schnell durch Addition an ein anderes Tetraeder oder bereits gebildetes Oktaeder erfolgen. Für die gegenseitige Näherung der gleichsinnig geladenen Teilchen auf den für die Addition erforderlichen Abstand ist aber ein Energiebetrag von ähnlicher Größe aufzuwenden, wie er beim Aufbau eines Oktaeders frei wird. Von dieser Vorstellung ausgehend führen die Energiebilanzen und die Beachtung der relativen Wahrscheinlichkeiten der verschiedenen geometrischen Möglichkeiten ganz eindeutig und in Übereinstimmung mit dem Experiment zu einem aus 4 WO_4^{2-} - und 4 H^+ -Ionen

aufgebauten Tetrawolfram als Endprodukt der Addition. Im Hinblick auf die definierten Folgeprodukte bei der weiteren Aggregation (Parawolfram-A, Parawolfram-B) war ein definiertes Polywolfram als Endprodukt nach dem Additionsmechanismus auch zu fordern. Mit dem Aggregationsgrad ≤ 6 erfüllt das Tetrawolfram ferner die Bedingung, daß es als direkte Vorstufe bei der Bildung des Hexawolframs Para-A angesehen werden kann. Für den direkten, d.h. ohne Irrläufer zum Tetrawolfram führenden Weg kann folgendes Reaktionsschema aufgestellt werden (* = von den bestehenden Möglichkeiten die kompaktesten Formen):



Da die Bildung größerer Polywolframate wegen der im Verhältnis zu den Aufbaureaktionen ebenfalls sehr rasch ablaufenden Zerfallsreaktionen weniger wahrscheinlich ist, gibt dieses Reaktionsschema gleichzeitig die Zwischenstufen an, die in der Lösung in den höchsten Konzentrationen auftreten, wenn man von den nicht nach dem Additionsmechanismus aufgebauten Folgeprodukten absieht. Auf Grund einer Analyse der Lösung würde man daher auf eine überwiegend gerichtet stattfindende Addition schließen, obwohl diese in Wirklichkeit statistisch erfolgt.

Bei den geschlossenen Tetrawolframaten liegt eine Verknüpfungsart der WO_6 -Baueinheiten vor, die in den anderen der nach dem Additionsprinzip von der Geometrie her möglichen Polywolframate nicht wieder vorkommt. Genau die gleiche Verknüpfungsart liegt aber auch bei den kompakten Isopolymolybdaten $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ^{16–19} und $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ ²⁰, dem $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ -Ion¹⁴ sowie, wie wir in einer weiteren Arbeit noch ableiten werden, beim $[\text{W}_6\text{O}_{19}(\text{OH})_3]^{5-}$ -Ion (Parawolfram-A) vor. Sie ist dadurch gekennzeichnet, daß jedes Oktaeder mit (mindestens) zwei anderen über zwei aneinandergrenzende Oktaederkanten verbunden ist, die einen Winkel von 60° bilden. Jedes Oktaeder ist damit mit mindestens einem Sauerstoffatom koordiniert, das (mindestens) drei Oktaedern gemeinsam angehört. Bei dem weniger kompakten* Polywolfram $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$ ¹¹ (Parawolfram-B) ist obige Verknüpfungsart bei einigen der WO_6 -Oktaeder nicht erfüllt. Bei diesem und dem ebenfalls

* Der Begriff der Kompaktheit bezieht sich in unserer Diskussion auf die W- bzw. Mo-Atome. Die O-Atome bilden immer dichteste Kugelpackungen. Als Maß für Kompaktheit einer Oktaederanordnung erweist sich die durchschnittlich auf ein M-Atom entfallende Anzahl von M–O–M-Bindungen als zweckmäßig.

weniger kompakten Polywolframat $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$ ^{12,21} (Metawolframat) kommen zusätzlich auch Verknüpfungen über Ecken vor. Eckenverknüpfungen haben wir in der Diskussion des Additionsmechanismus als grundsätzlich erlaubt angesehen. Als Ursache für die besondere Stabilität der geschlossenen Tetrawolframate (und der anderen ringförmigen, aber aus statistischen Gründen sehr viel weniger wahrscheinlichen Polywolframate) wurde abgeleitet, daß bei diesen bei der Entfernung einer WO_4 -Gruppe im ersten Abbauschritt immer gleich (mindestens) zwei Oktaeder zerstört würden. Wendet man dieses Kriterium auch auf das Parawolframat-B an, ist damit auch dessen Stabilität erklärt. Bei allen anderen oben angeführten Ionen ist dieses Kriterium selbstverständlich auch erfüllt.

In jüngster Zeit hat KEPERT²² zur Erklärung der Bildung von Spezies definierter Aggregationsgrade, des unterschiedlichen Ausmaßes der Aggregation bei den verschiedenen Metallen und der besonderen Strukturen eine Hypothese veröffentlicht, die nur auf der Größe und Ladung der Metallatome beruht. Die Metallatome in den über Kanten verknüpften MO_6 -Oktaedern sollen gegenseitigen Coulombschen Abstoßungskräften unterliegen. Diesem Zwang paßt sich das System durch Entfernung der Metallatome aus den Oktaederzentren an, was um so leichter möglich ist, je kleiner das Metallatom ist. Der Aggregation wird dadurch eine Grenze gesetzt, daß es bei zunehmender Molekülgröße immer schwieriger wird, den elektrostatischen Abstoßungskräften durch Oktaederverzerrungen auszuweichen. Diese Coulombsche Barriere wird bei den Polymetallaten, die nur über Kanten verknüpfte Oktaeder besitzen, bei kleinen M^{n+} -Ionen später erreicht als bei den großen: das V^{5+} -Ion bildet noch Dekavanadate, das Mo^{6+} Okta- und Heptamolybdate und das W^{6+} , Nb^{5+} und Ta^{5+} nur noch Hexametallate. Auch die Verknüpfungsart der Oktaeder wird daraus abgeleitet. Bei den vier Verknüpfungsmöglichkeiten für drei Oktaeder kann das Metallatom bei der 60° -Verknüpfung am besten und bei zunehmendem M-M-M-Winkel (90° , 120° , 180°) immer schlechter aus dem Oktaederzentrum ausweichen. Für ein Tetrametallat leitet KEPERT aus dieser Hypothese die in Abb. 1 dargestellte Struktur des kompaktesten Tetrawolframats ab. Die Elementarzelle des Lithiumwolframats $7Li_2WO_4 \cdot 4H_2O$ ²³ ist mit diesem Tetrawolframat in der Zellenmitte und WO_4^{2-} -Gruppen auf den Kantenmitten aufgebaut. Dieser experimentelle Nachweis für die Existenz der Struktur wird als weitere Stütze für die Hypothese betrachtet. Die Strukturen der von uns vorgeschlagenen geschlossenen ebenen und kompakten Tetrawolframate werden ausdrücklich ausgeschlossen. Auch die von uns angenommene Struktur für das Parawolframat-A²⁴ entspricht nicht den Vorschlägen KEPERTS für ein Hexametallat. Ohne daß hier die Grundlage der Hypothese in Frage gestellt werden soll, versucht sie die Probleme der Polymetallatchemie nur von der Seite der fertigen Aggregate aus zu erklären. Diese Aggregate müssen

sich aber auch auf irgendeine Weise gebildet haben. Die hohe Bildungsgeschwindigkeit für das Tetramolybdat²⁵ und Tetrawolframation¹⁻⁴, die nur ganz einfache Bildungsweisen aus den Monomeren zuläßt, wird von KEPERT nicht beachtet. Auch für das Hexawolframat Para-A und das Heptamolybdat ist sie noch so groß, daß auch hier ein einfacher Bildungsmechanismus angenommen werden muß. Eine nur aus den Strukturen ohne Beachtung der Bildungsmöglichkeit abgeleitete Hypothese wäre nur für Aggregate zulässig, deren Bildung extreme Bedingungen (lange Zeit, hohe Temperaturen u. a.) erfordert. So ist beispielsweise auch die Verbindung $7Li_2WO_4 \cdot 4H_2O$ mit der kompaktesten möglichen W_4O_{16} -Gruppe in der Zellenmitte durch Erhitzen von festem Lithiumwolframat dargestellt worden. In einem Additionsmechanismus kann sich dieses Tetramere nur bilden, wenn gleichzeitig alle vier WO_4 -Tetraeder in der richtigen räumlichen Anordnung zusammenkommen.

In der Literatur^{9, 5, 26} wird als der Protonierung des MO_4^{2-} -Ions ($M = Mo, W$) folgender Schritt die Aufweitung der Koordinationssphäre des HMO_4^- -Ions durch Anlagerung von Wasser als wesentlich angesehen. Dabei wird teils einfache Koordination des Wassers^{5, 9}, teils aber auch die Bildung von zwei OH-Gruppen aus einem eingebauten H_2O -Molekül angenommen^{9, 26}. Auf Grund der hohen Bildungsgeschwindigkeit des Tetrawolframat- und -molybdations kann die letzte Annahme jedoch von vornherein ausgeschlossen werden, denn dies würde eine Kondensationsreaktion bei der anschließenden Aggregation erfordern.

Mono- und Dimetallate müssen, wenn sie nur aus Oktaedern aufgebaut sein sollen, zwei H_2O -Moleküle anlagern. Gleichzeitig ist aber auch für die Bildung des Dimetallats eine Reaktion zwischen zwei HMO_4^- -Ionen erforderlich, was im Widerspruch zu den potentiometrischen Messungen an Wolframatlösungen geringen Säuregrades steht. Von den Trimetallaten ab ist der Einbau eines oder zweier H_2O -Moleküle möglich. Auch hier lautet die allgemeine Formel der Aggregate $(HMO_4^-)_n$ mit der entsprechenden Zahl an H_2O -Molekülen. Die unter Anlagerung von $2H_2O$ aufbaubaren Aggregate sind sämtlich kettenartig* ($M-M-M$ -Winkel 180° , 120° und 90°), diejenigen unter Einbau von $1H_2O$ enthalten die «ring»-förmige M_3O_{13} -Gruppierung (alle $M-M-M$ -Winkel 60°), von der (ab M_4) Ketten abzweigen. Die Reihe mit $2H_2O$ ist direkt aus den Komponenten aufbaubar. Für die Reihe mit $1H_2O$ dagegen können zwei Bildungsmöglichkeiten diskutiert werden. Einmal kann aus einem Aggregat mit zwei H_2O -Molekülen eines gegen ein HMO_4^- -Ion ausgetauscht werden; zum andern kann ein H_2O -Molekül an das offene kompakte Triwolframat (oder ein höheres Aggregat, das die Gruppierung besitzt) angelagert werden. Die beiden Möglichkeiten unterscheiden sich wesentlich darin, daß die Vorstufen bei der letzteren im Fall der Wolframate in Übereinstimmung

* Verzweigungen sind möglich.

mit dem Experiment auch unter Beteiligung eines MO_4^{2-} -Ions, damit nicht ausschließlich aus Oktaedern aufgebaut und mit den Vorstufen des von uns vorgeschlagenen Additionsmechanismus identisch sind.

Wenn wir die Verhältnisse bei dem Trimetallat mit einem eingebauten H_2O -Molekül zunächst unter der Annahme betrachten, dies sei nach der erstgenannten Möglichkeit aufgebaut worden (was für das Wolfram nicht zutreffen kann), dann sollte das Wassermolekül der M_3O_{13} -Gruppierung mit annähernd gleicher Leichtigkeit unter Aufbau einer M_4O_{16} -Gruppe gegen ein weiteres HMO_4^- -Ion ausgetauscht werden können wie das erste Wassermolekül der kettenartigen Aggregate. Wir hätten also wiederum ein *Tetrameres als Endprodukt* zu erwarten. Als Struktur für die M_4O_{16} -Gruppe käme aber außer derjenigen des ebenen und des kompakten auch die des kompaktesten Tetrawolframats in Betracht, je nachdem, wo sich bei dem Dimetallat die beiden H_2O -Moleküle befunden haben.

Untersuchen wir die Verhältnisse nun unter der Annahme der Anlagerung eines H_2O -Moleküls an das kompakte Trimere. Bei der Bildung des geschlossenen kompakten bzw. ebenen Tetrawolframats aus dem kompakten Triwolframats nach dem vorn vorgeschlagenen Mechanismus nimmt ein O-Atom des neu hinzukommenden HWO_4^- -Ions die Position C (Abb. 4) ein. Diese müßte auch von dem O-Atom des Wassermoleküls eingenommen werden.

Wir denken uns nun das Tetraeder des Trimeren schon protoniert und aufgeweitet, so daß die äußeren Tetraederatome die Positionen A_2 und B_2 besetzen. Dann ergibt sich bei der Addition des HWO_4^- -Ions ein Energiegewinn aus dem Aufbau zweier Oktaeder; aufgewandt werden muß hingegen die Energie für die Annäherung des negativ geladenen HWO_4^- -Ions an das Primäre. Bei der Anlagerung des H_2O -Moleküls dagegen ergibt sich ein Energiegewinn aus dem Aufbau eines Oktaeders, und aufgewandt werden muß ebenfalls ein wenn auch geringerer Energiebetrag für die Annäherung des H_2O -Dipols an das Primäre. Da der Energiegewinn aus dem Aufbau eines Oktaeders in jedem der beiden Fälle sich aufhebt, haben wir den Energiegewinn bzw. -aufwand eines «normalen» Additionsschrittes (Energiegewinn aus dem Aufbau eines Oktaeders minus Energieaufwand für die gegenseitige Näherung der gleichsinnig

geladenen Ionen) mit dem Energieaufwand für die Annäherung des H_2O -Dipols an das Primäre zu vergleichen. Aus unseren noch nicht vollständig ausgewerteten potentiometrischen Untersuchungen an Wolframatlösungen sehr geringen Säuregrades ist nun abzuleiten, daß schon ein «normaler» Additionsschritt einen Energiegewinn für das System bringt. Daraus folgt, daß die Bildung des Tetrawolframats günstiger ist als die eines Triwolframats $[\text{W}_3\text{O}_{13}\text{H}_5]^{3-}$.

Die Tetraederaufweitung des HWO_4^- -Ions unter Anlagerung von zwei Wassermolekülen ist wahrscheinlich deshalb ungünstiger als die unter Anlagerung eines WO_4^- -Tetraeders bzw. WO_6 -Oktaeders, weil letztere als zweizählige Liganden fungieren.

Literaturverzeichnis

1. O. GLEMSE und K. H. TYTKO, *Z. Naturforsch.* 24b (1969) 648.
2. O. GLEMSE, K. H. TYTKO und H. DIEBLER, demnächst.
3. G. SCHWARZENBACH und J. MEIER, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 8 (1958) 302.
4. G. SCHWARZENBACH, G. GEIER und J. LITTLER, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 2601.
5. D. L. KEPERT, *Progr. Inorg. Chem.* 4 (1962) 199.
6. I. LINDQVIST, *Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis* 15 (1950) No. 1.
7. D. J. BETTINGER und S. Y. TYREE, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 3355.
8. K. PAN und T. M. HSEU, *Bull. Chem. Soc. Japan* 26 (1953) 126; K. PAN, S. F. LIN und S. T. SHENG, *Bull. Chem. Soc. Japan* 26 (1953) 131.
9. M. L. FREEDMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2072.
10. *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, Ed. L. E. SUTTON, The Chemical Society, London 1958.
11. I. LINDQVIST, *Acta Crystallogr. (Copenhagen)* 5 (1952) 667; W. N. LIPSCOMB, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 132.
12. R. SIGNER und H. GROSS, *Helv. Chim. Acta* 17 (1934) 1076.
13. J. W. LINNETT, *J. Chem. Soc. (London)* 1691, 3796.
14. G. HENNING, Dissertation, Freie Universität, Berlin 1968.
15. J. H. SWINEHART und G. W. CASTELLAN, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 278.
16. I. LINDQVIST, *Ark. Kemi* 2 (1950) 325.
17. E. SHIMAO, *Nature* 214 (1967) 170.
18. H. T. EVANS, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 3275.
19. B. M. GATEHOUSE und P. LEVERETT, *Chem. Comm.* 1968, 901.
20. I. LINDQVIST, *Ark. Kemi* 2 (1950) 349.
21. J. F. KEGGIN, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 144 (1934) 75.
22. D. L. KEPERT, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 1556.
23. A. HÜLLEN, *Naturwiss.* 51 (1964) 508.
24. O. GLEMSE und K. H. TYTKO, noch unveröffentlicht.
25. O. GLEMSE und W. HÖLTJE, *Angew. Chem.* 78 (1966) 756.
26. F. A. COTTON und G. WILKINSON, *Anorganische Chemie*, Weinheim 1967.

Untersuchungen an ternären und quaternären Fluoriden III¹ Fluortrirutile und weitere Lithiumhexafluorometallate, $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ ²

Von W. VIEBAHN³, W. RÜDORFF und R. HÄNSLER

Laboratorium für anorganische und analytische Chemie der Universität Tübingen

Professor Walter Feitknecht gewidmet

Summary

Quaternary fluorides of the formula type $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ ($\text{Me}^{\text{II}} = \text{Mg, Ni, Co, Zn}$; $\text{Me}^{\text{III}} = \text{Ga, V, Cr, Fe}$) crystallize in the tetragonal trirutile type. Against that LiCuCrF_6 has the mono-rutile structure. The formation of solid solutions rutile-trirutile is observed by exploring the system $\text{ZnF}_2\text{--LiZnCrF}_6$ as example.

LiMnCrF_6 crystallizes in the Na_2SiF_6 -structure, space group P321 with $a = 8,654 \text{ \AA}$ and $c = 4,731 \text{ \AA}$. Larger Me^{II} -ions (Ca, Sr and Cd) form another hexagonal structure, probably the K_2MnF_6 -type, space group P6₃mc.

In the compounds $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ containing one paramagnetic cation (Co, Ni) only small deviations from normalparamagnetism are observed, whereas compounds with two paramagnetic cations Me^{II} and Me^{III} show stronger antiferromagnetic coupling.

The reflection spectrum of Cr^{3+} -ions in CrF_3 and in some ternary and quaternary fluorides is surveyed and discussed.

Während ternäre Oxide mit Trirutilstruktur schon seit mehr als vierzig Jahren bekannt sind^{4, 5, 6} und mehrfach untersucht wurden⁷, sind Fluortrirutile erst in jüngster Zeit dargestellt worden^{2, 8}. Die Variationsmöglichkeit hinsichtlich der Verteilung der Ladungen auf die Kationen ist bei den Fluorverbindungen wegen der niedrigeren Ladung des F^- -Ions wesentlich geringer als bei den oxydischen Verbindungen und beschränkt sich anscheinend auf den Typ $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$. Die für die Sauerstoff-Trirutile notwendige Bedingung, daß die Differenz der Kationenladungen mindestens drei Einheiten betragen muß, z. B. MgTa_2O_6 ⁵, Cr_2WO_6 ⁶ oder LiTaWO_6 ², gilt für die Fluortrirutile nicht. Dagegen müssen auch hier die drei Kationen annähernd gleich groß sein. So kommt als 1-wertiges Kation nur das Lithium mit $r = 0,68 \text{ \AA}$ ⁹ in Frage, als 2-wertige Kationen können Mg, Ni, Co, Fe und Zn und als 3-wertige Ionen Ga, Cr, Fe und V mit Radien zwischen $0,62 \text{ \AA}$ und etwa $0,72 \text{ \AA}$ in das Gitter

eintreten. Formal kann man die Verbindungen aus den im einfachen Rutilgitter kristallisierenden Difluoriden, MeF_2 , ableiten, indem man $\frac{2}{3}$ der Me^{2+} -Kationen durch Li^+ und Me^{3+} in geordneter Folge ersetzt.

Der Versuch zur Darstellung von Fluortrirutilen mit Natrium als 1-wertigem Kation ist wenig aussichtsreich, da die in der Größe mit Na^+ vergleichbaren $\text{Me}^{\text{(II)}}$ - und $\text{Me}^{\text{(III)}}$ -Kationen gegenüber Fluor meist höhere Koordinationszahlen als 6 besitzen. So kristallisiert die Verbindung NaCdYF_6 , in der die drei Kationen praktisch gleich groß sind, im CaF_2 -Gitter mit statistischer Verteilung der Kationen.

Versucht man in die $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ -Verbindungen ein größeres Me^{II} -Kation, wie z. B. das Mn^{2+} -Ion, einzubauen, so erhält man keine Trirutilverbindungen mehr, sondern es tritt der hexagonale Na_2SiF_6 -Typ auf. Bei noch größeren Me^{II} -Ionen, wie Cd^{2+} und Ca^{2+} oder Sr^{2+} , erscheint wieder ein neuer Strukturtyp.

Der Einfluß der Größe des $\text{Me}^{\text{(III)}}$ -Ions auf die Struktur der $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ -Verbindungen ist noch nicht näher untersucht worden. Das Al^{3+} -Ion ($r = 0,51 \text{ \AA}$) ist anscheinend schon zu klein, um in einen Fluortrirutil eingebaut zu werden, denn bei Versuchen, die Verbindungen LiNiAlF_6 und LiCuAlF_6 darzustellen, wurde nur Li_3AlF_6 neben nicht umgesetztem NiF_2 bzw. CuF_2 erhalten.

Im folgenden soll über die von uns dargestellten Fluortrirutile und ihre Eigenschaften sowie über einige weitere $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ -Verbindungen berichtet werden.

1 Fluortrirutile $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$

1.1 Darstellung und Eigenschaften

Die Verbindungen wurden aus den binären Fluoriden LiF , MeF_2 und MeF_3 bei 600 bis 800°C unter Argon dargestellt. Eine Schwierigkeit, die besonders bei der Präparation der $\text{Fe}^{\text{(III)}}$ -Verbindungen und bei der Kupferverbindung LiCuCrF_6 auftrat, ergab sich daraus, daß zu Beginn der Umsetzung in einer Nebenreaktion merkliche Mengen der sehr beständigen $\text{Li}_3\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ -Verbindungen gebildet wurden, die nur langsam mit MeF_2 und weiterem MeF_3 zu dem Trirutil reagierten. Temperaturen über 800°C sind bei den hier dargestellten Verbindungen ungünstig¹⁰, weil dann Zersetzung der Trirutile unter Ausscheidung von Li_3MeF_6 stattfindet (s. dazu 1.3).

¹⁰ Die französischen Autoren haben $\text{LiFe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_6$ bei 1000°C dargestellt.

¹ II. Mitteilung: W. RÜDORFF, G. LINCKE und D. BABEL, *Z. anorg. allg. Chem.* 320 (1963) 150.

² Vorläufige Mitteilung: W. VIEBAHN, W. RÜDORFF und H. KORNELSON, *Z. Naturforsch.* 22b (1967) 1218.

³ Auszug aus der Dissertation W. VIEBAHN, Tübingen 1968.

⁴ V. M. GOLDSCHMIDT, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*, Part VI (1926).

⁵ A. BYSTRÖM, B. HÖL und B. MASON, *Ark. Kem.* 15 B, 4 (1941) 1.

⁶ G. BAYER, *Ber. dtsh. keram. Ges.* 39 (1962) 535.

⁷ M. C. MONTMORY, E. F. BERTAUT und P. MOLLARD, *Solid State Com.* 4 (1966) 249; M. C. MONTMORY, M. BELAKHOVSKY, R. CHEVALIER und R. NEWNHAM, *Solid State Com.* 6 (1968) 317; M. C. MONTMORY und R. NEWNHAM, *Solid State Com.* 6 (1968) 323.

⁸ J. PORTIER, A. TRESSAUD, R. DE PAPE und P. HAGENMULLER, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* 267 (1968) 1711.

⁹ Ionenradien hier und im folgenden nach AHRENS.

Tabelle I. Fluortritrilit

Verbindung	Farbe	Gitterkonstanten			Dichte [g/cm ³]		Mol.-Volumen [cm ³]	
		a [Å]	c [Å]	c/3 a	dröntg	dpyk	gef.	additiv aus LiF, MeF ₂ und MeF ₃
LiNiGaF ₆	gelb	4,609	9,025	0,653	4,32		57,7	58,1
LiCoGaF ₆	rosa-rot	4,629	9,118	0,655	4,24		58,8	59,1
LiMgCrF ₆	grün	4,603	9,017	0,653	3,43		57,6	57,3
LiNiCrF ₆	hell-grün	4,612	9,027	0,652	4,01		57,8	57,8
LiCoCrF ₆	rot-braun	4,635	9,133	0,657	3,93	3,93	59,1	58,8
LiZnCrF ₆	grün	4,632	9,100	0,655	4,05		58,8	58,6
LiNiFeF ₆	braun	4,648	9,128	0,655	3,97		59,4	61,3
LiCoFeF ₆	braun	4,665	9,159	0,654	3,93	3,94	60,8	63,3
LiZnFeF ₆	ocker	4,671	9,154	0,653	4,03	4,08	60,9	62,1
LiNiVF ₆	gelb-grün	4,631	9,142	0,656	3,91		59,1	61,1
LiZnVF ₆	hell-grün	4,655	9,209	0,659	3,95		60,1	61,9
LiCuCrF ₆	oliv-grün	4,616	3,057	0,662*	4,02		58,8	58,4

* c/a

Die Fluortritrilit sind mit Ausnahme der Galliumverbindungen in Säuren schwer löslich.

In Tabelle I sind die bisher von uns dargestellten Fluortritrilit mit Angaben über ihre Farbe, Gitterkonstanten¹¹, Dichten und Molvolumina aufgeführt. Tabelle II bringt als Beispiel die Indizierung für LiZnVF₆.

Tabelle II. Zählrohraufnahme von LiZnVF₆ (CuK_α-Strahlung)
Tetragonal: a = 4,65 Å, c = 9,20 Å, c/3 : a = 0,659

I	sin ² θ · 10 ³		hkl	I	sin ² θ · 10 ³		hkl
	gef.	ber.			gef.	ber.	
m.	28,0	28,0	002	st.	200,2	200,3	213
st.	34,6	34,5	101	s.	202,7	202,7	105
s. st.	54,8	54,9	110	m.	219,3	219,4	220
m.	82,9	82,9	112	ss.	221,6	221,8	204
st.	90,5	90,6	103	ss.	247,2	247,4	222
ss.	111,9	112,1	004	m.	252,5	252,3	006
st.	118,1	118,0	113	s.	274,3	274,3	310
m.	137,3	137,2	210	s.	302,2	302,3	312
		137,7	202	m.	307,9	307,2	116
m.	144,1	144,2	211	m.	309,7	310,0	303

Die Kupferverbindung LiCuCrF₆, die in Tabelle I mit aufgenommen ist, wurde überraschenderweise nur in der einfachen Rutilitstruktur erhalten. Bei mehrfach wiederholter Darstellung der Verbindung entstand nur einmal ein Präparat, das im Röntgendiagramm eine der für die Tritritilstruktur charakteristischen «Überstrukturinterferenzen» erkennen ließ. Allerdings muß bemerkt werden, daß es nicht gelungen ist, die Verbindung völlig frei von Spuren von Li₃CrF₆ zu erhalten. Da die Präparate aber kein freies CuF₂ enthielten, ist möglicherweise durch Einbau von etwas CuF₂ in LiCuCrF₆ die Tritritilstruktur in die einfache Rutilitstruktur mit statistischer Verteilung der Kationen übergegangen (s. dazu 1.3). Möglich ist aber auch, daß eine durch das Cu²⁺-Ion be-

dingte Jahn-Teller-Verzerrung die geordnete Folge der Kationen in der Tritritilstruktur stört.

Der Gang der Gitterkonstanten in der Reihe der Ga-Cr-Fe- und Mg-Ni-Co-Verbindungen entspricht der zunehmenden Größe der Kationen in dieser Reihenfolge.

Auffallend ist, daß sich die Zinkverbindungen nach ihren Gitterkonstanten zwischen die Nickel- und Kobaltverbindungen einordnen, obwohl r_{Zn²⁺} sowohl nach GOLDSCHMIDT als auch nach AHRENS größer als r_{Co²⁺} sein soll¹². Der gleiche Gang wie hier wurde auch schon bei allen anderen bisher untersuchten ternären Fluoriden A^IMe^{II}F₃ und A^IMe^{II}F₄^{13,14} sowie bei den kubischen Oxidfluoriden vom Typ CsMe^{II}TiO₂F₆ und CsMe^{II}WO₃F₃¹⁵ gefunden, so daß zweifellos zumindest in Fluoriden das Zn²⁺-Ion eine etwas geringere Raumbeanspruchung und damit auch einen kleineren Ionenradius als das Co²⁺-Ion haben muß¹⁶.

Weiterhin ist festzustellen, daß sich die Gitterkonstanten und Molvolumina der beiden Vanadin (III)-Verbindungen nur geringfügig von denen der entsprechenden Eisen (III)-Verbindungen unterscheiden. Da auch die Elementarzellen von VF₃ (103,4 Å³) und FeF₃ (104 Å³) fast gleich groß sind, können Raumbeanspruchung und Ionenradius des V³⁺-Ions und des Fe³⁺-Ions nicht sehr stark differieren. Die Werte nach AHRENS mit r_{Fe³⁺} = 0,64 Å und r_{V³⁺} = 0,74 Å sind damit nicht verträglich, besser dagegen die Radien nach GOLDSCHMIDT mit r_{Fe³⁺} = 0,67 Å und r_{V³⁺} = 0,65 Å.

Die Daten der beiden letzten Spalten in Tabelle I zeigen, daß die Bildung der Fluortritrilit aus den drei binären Fluoriden bei den Gallium-, Eisen- und Vanadinverbindungen mit einer Volumenkontraktion verbunden ist, während sich für die Chrom (III)-Verbindungen eine geringe Aufweitung ergibt¹⁷.

¹² Ionenradien Ni²⁺ - Co²⁺ - Zn²⁺ nach GOLDSCHMIDT: 0,78 Å - 0,82 Å - 0,83 Å, nach PAULING und AHRENS: 0,69 Å - 0,72 Å - 0,74 Å.

¹³ G. VOLLMER, Dissertation, Tübingen 1966.

¹⁴ D. BABEL, *Structure and Bonding*, Band III, Springer, 1967, S. 1.

¹⁵ D. BABEL, G. PAUSEWANG und W. VIEBAHN, *Z. Naturforsch.* 22b (1967) 1219.

¹⁶ In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß auch der Gang der aus den röntgenographischen Daten berechneten Molvolumina der im Rutilitgitter kristallisierenden MeF₂-Verbindungen die Reihenfolge NiF₂ (20,1 cm³), ZnF₂ (20,9 cm³), CoF₂ (21,1 cm³) ergibt.

¹⁷ Die Molvolumina der binären Fluoride LiF, MeF₂ und MeF₃ sind aus den Elementarzellen der Verbindungen errechnet, s. dazu ¹⁴.

¹¹ Die Gitterkonstanten einiger der in der ersten Mitteilung aufgeführten Verbindungen sind aufgrund von Präzisionsaufnahmen geringfügig korrigiert worden.

1.2 Zur Struktur der Fluortrirutile

Die Fluortrirutile kristallisieren ebenso wie die Sauerstofftrirutile in der Raumgruppe $D_{4h}^{14}-P4_2nm$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Punktlagen sind:

- 2 Li in (2a): $0,0,0; 1/2, 1/2, 1/2$
 4 (Me (II), Me (III)) in (4e): $\pm 0,0,z; 1/2, 1/2, 1/2 \pm z$
 ($z \sim 0,33$)
 4 F_I in (4f), 8 F_{II} in (8j)

HAGENMULLER und Mitarbeiter⁸ haben an LiFe₂F₆ eine vollständige Strukturanalyse durchgeführt und die obige Verteilung der Kationen auf die beiden Punktlagen bestätigen können. Für die in Tabelle I aufgeführten Fluortrirutile gilt die gleiche Besetzung der Punktlagen. Es ist allerdings auch noch eine andere Verteilung der Kationen zu diskutieren, nämlich die etwa gleich großen Li- und Me (II)-Kationen in (4e) und die Me (III)-Kationen in (2a). Zwischen diesen beiden Strukturmöglichkeiten läßt sich jedoch leicht entscheiden.

Der Strukturfaktor für die Fluoridionen für die Interferenzen hkl mit $l \neq 3$ wie (002), (101), (112), (211) – das sind die für die Trirutilstruktur charakteristischen «Überstrukturinterferenzen» – ist stets gleich Null. Die Intensität dieser Interferenzen wird also nur durch den Strukturfaktor der Kationen, $F_{(Kat)}$, bestimmt. Dieser setzt sich aus den Struktur Faktoren der Kationen in der Lage (2a), $F_{(2a)}$, und in der Lage (4e), $F_{(4e)}$, zusammen und nimmt für die genannten Interferenzen den Ausdruck: $F_{(Kat)} = 2 F_{(2a)} - 2 F_{(4e)}$ an. Bei einer Verteilung mit Me (III) in (2a) und Me (II) + Li in (4e) wird wegen des geringen Unterschiedes im Streuvermögen der Me (III)-Ionen einerseits und der Me (II)- und Li-Ionen andererseits der Gesamtstrukturfaktor für die Kationen stets kleine Werte annehmen, d. h. diese Interferenzen dürften nur mit schwacher Intensität auftreten. Tatsächlich erscheinen sie aber bei allen Fluortrirutilen mit mittlerer bis starker Intensität, was nur bei einer Besetzung mit Li in (2a) und Me (II) + Me (III) in (4e) möglich ist.

1.3 Mischkristalle, Rutil–Trirutil: ZnF₂–LiZnCrF₆

Der Schmelzpunkt von LiZnCrF₆ wurde mit Hilfe eines Thermo-Analyzers (Firma Mettler) zu 780 °C gefunden. Offenbar schmilzt die Verbindung inkongruent, denn aus der Schmelze kristallisiert nicht mehr der Trirutil, sondern man erhält Li₃CrF₆, CrF₃ und eine Rutilphase. Die Bildung von Li₃CrF₆ dürfte gemäß der Gleichung:



erfolgen. Die Gitterkonstanten der Rutilphase waren jedoch deutlich kleiner als die von reinem ZnF₂. Die Vermutung, daß es sich bei der Rutilphase um einen

Mischkristall zwischen ZnF₂ und (Li_{0,33}Zn_{0,33}Cr_{0,33})F₂ handelt, konnte durch direkte Darstellung der Mischkristalle aus den beiden Komponenten bei 750 °C bestätigt werden. Für die Gitterkonstanten der Mischkristallreihe wurden folgende Werte erhalten:

Mol-% ZnF ₂	a [Å]	c [Å]
100	4,70 ₃	3,13 ₄
50	4,67 ₆	3,09 ₄
35	4,66 ₆	3,08 ₃
0 (Trirutil)	4,63 ₂	3,03 ₃ (c/3)

Die Grenze der Rutilphase liegt bei etwa 35 Mol-% ZnF₂. Eine Lösung von ZnF₂ in dem Trirutil konnte nicht beobachtet werden. Es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß auch die anderen im Rutilgitter kristallisierenden Difluoride MeF₂ mit den LiMe^{II}Me^{III}F₆-Verbindungen Mischkristallreihen mit Rutilstruktur bilden. Auf diese Möglichkeit ist schon bei der Besprechung der Verbindung LiCuCrF₆ hingewiesen worden.

1.4 Magnetische Eigenschaften der Fluortrirutile

Sauerstofftrirutile mit paramagnetischen Ionen zeigen zum Teil sehr starke antiferromagnetische Wechselwirkungen^{7, 18, 19}. Es erschien deshalb von Interesse, auch die Fluortrirutile auf ihr magnetisches Verhalten hin zu untersuchen.

Zur Messung gelangten die in Tabelle I aufgeführten Chrom (III)- und Eisen (III)-Verbindungen.

Die Suszeptibilitäten wurden nach der Gouy-Methode bei Feldstärken zwischen 1000 und 8000 Gauß über einen Temperaturbereich zwischen 83 und 453 °K mit einer halbautomatischen und selbstregistrierenden Magnetwaage²⁰ bestimmt. Die Suszeptibilitäten der meisten Verbindungen waren feldstärkenunabhängig. Bei zwei unabhängig voneinander dargestellten LiCuCrF₆-Präparaten trat unterhalb 170 °K schwache Feldstärkenabhängigkeit auf. Da nur bei drei Feldstärken gemessen worden war, wurde auf die übliche Extrapolation auf H_∞ verzichtet und die Auswertung bei 170 °K abgebrochen.

Tabelle III bringt die für den Diamagnetismus korrigierten χ_{Mol} -Werte für fünf Temperaturen. Für die Verbindungen, die nur ein paramagnetisches Ion enthalten – LiCoGaF₆, LiZnCrF₆ und LiZnFeF₆ –, sind die nach $\mu_{eff} = 2,84 \sqrt{\chi_{Mol} \cdot T}$ berechneten μ_{eff} -Werte angegeben. Für die Chrom (III)- und Eisen (III)-Verbindungen sind ferner zum Vergleich die für «freie» Ionen theoretisch zu erwartenden Suszeptibilitäten («spin only»-Werte) auf-

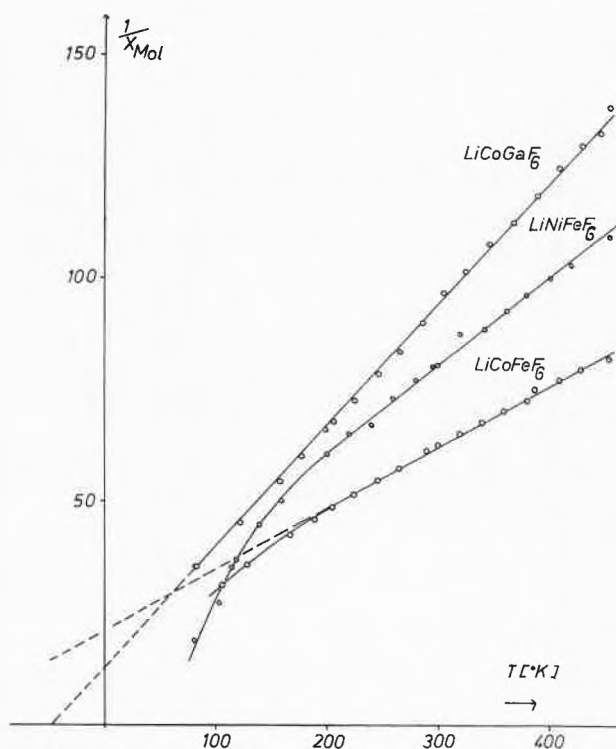
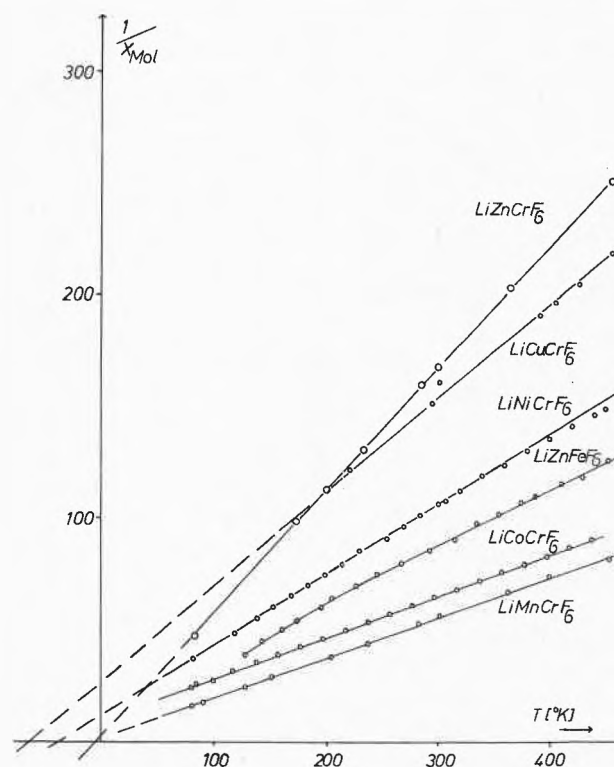
¹⁸ J.C. BERNIER und P. POIX, C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. 265 (1967) 1247.

¹⁹ W. RÜDORFF und H. KORNELSON, Rev. Chim. Min. 6 (1969) 137.

²⁰ D. BABEL und D. GREIFENEDER, Z. Chem.-Ing.-Techn. 39 (1967) 812.

Tabelle III. Magnetismus der Fluortrirutile $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$

Verbindung	$\chi \cdot 10^6$ μ_{eff} B.M.	T [°K] 90	195	293	373	453	Θ
LiZnCrF_6	χ_{Mol}	19200	9170	6130	4810	3980	-8°
	$\chi_{\text{Cr}^{3+}}$ (ber.)	20700	9550	6350	4990	4110	
	μ_{eff}	3,73	3,79	3,80	3,80	3,81	
LiZnFeF_6	χ_{Mol}		16670	11680	9330	7880	-51°
	$\chi_{\text{Fe}^{3+}}$ (ber.)		22300	14800	11620	9590	
	μ_{eff}		5,13	5,26	5,30	5,37	
LiCoGaF_6	χ_{Mol}	27400	15130	10700	8760	7210	-40°
	μ_{eff}	4,47	4,88	5,02	5,14	5,15	
LiCoCrF_6	χ_{Mol}	38200	20800	15600	12600	10500	-48°
	$\chi_{\text{Co}^{2+} + \text{Cr}^{3+}}$ (ber.)	46600	24300	16830	13570	11190	
LiNiCrF_6	χ_{Mol}	25000	13700	9700	7800	6700	-35°
LiCuCrF_6	χ_{Mol}	17100	9100	6580	5320	4550	-62°
LiCoFeF_6	χ_{Mol}		21150	16120	13780	12190	-165°
LiNiFeF_6	χ_{Mol}	45400	16800	12300	10400	9100	-100°

Abb. 1. $1/\chi$ - T -Diagramm von LiCoGaF_6 , LiNiFeF_6 und LiCoFeF_6 Abb. 2. $1/\chi$ - T -Diagramm von weiteren Fluortrirutilen

geführt. Die Abbildungen 1 und 2 bringen die Ergebnisse im $1/\chi$ - T -Diagramm.

Die einzelnen Verbindungen lassen deutliche Abstufungen im magnetischen Verhalten erkennen.

LiCoGaF_6 befolgt das Curie-Weißsche Gesetz mit $\Theta = -40^\circ$. Das nach Curie-Weiß berechnete Moment von 5,2 B.M. entspricht genau dem nach $\mu = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)}$ berechneten Wert, der für Co(II) -Ionen mit der Koordinationszahl 6, z. B. in den Verbindungen $(\text{NH}_4)_2\text{CoF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ²¹, charakteristisch ist. Der Antiferromagnetismus

²¹ W. RÜDORFF, G. LINCKE und D. BABEL, Z. anorg. allg. Chem. 320 (1963) 150.

des reinen CoF_2 ²² ist im Trirutil durch den Einbau der diamagnetischen Li- und Ga-Ionen praktisch aufgehoben.

Auch für LiZnCrF_6 ergibt sich im $1/\chi$ - T -Diagramm eine Gerade. Der Θ -Wert beträgt nur -8° . Analog verhält sich LiMgCrF_6 . Die Suszeptibilitäten beider Verbindungen liegen nur geringfügig unter den "spin only"-Werten für Cr(III) -Ionen. Die Eisen(III)-Verbindung LiZnFeF_6 befolgt das Curie-Weißsche Gesetz nur bis etwa 240°K , bei tieferen Temperaturen ist die $1/\chi$ - T -Kurve zur Abszisse hin schwach gekrümmt. Aus dem geradlinigen Teil erhält man bei Extrapolation $\Theta = -51^\circ$.

²² P. HENKEL und W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. 222 (1935) 73.

Die Verbindungen mit zwei paramagnetischen Ionen zeigen ausnahmslos einen erniedrigten Paramagnetismus, und zwar sind die Abweichungen von den theoretisch zu erwartenden Werten bei den Eisen(III)-Verbindungen stärker als bei den entsprechenden Chrom(III)-Verbindungen.

LiNiCrF_6 , LiCoCrF_6 und LiCuCrF_6 gehorchen zwar noch dem Curie-Weißschen Gesetz, doch treten hier schon größere Θ -Werte von -35° bzw. -48° und -62° auf. Für die Verbindung LiCoCrF_6 ist in Tabelle II neben den gefundenen Suszeptibilitäten die Summe der Werte von $\chi_{\text{Co}^{2+}}$ und von $\chi_{\text{Cr}^{3+}}$ aufgeführt, die für die Suszeptibilitäten von Co(II) und Cr(III) in den beiden Verbindungen LiCoGaF_6 und LiZnCrF_6 erhalten wurden. Der Vergleich läßt die durch den Einbau des zweiten paramagnetischen Ions hervorgerufene Suszeptibilitäts-erniedrigung deutlich erkennen, die mit sinkender Temperatur zunehmend stärker wird. Bei den beiden Eisen(III)-Verbindungen LiCoFeF_6 und NiLiFeF_6 ist der Verlauf der Werte im $1/\chi$ - T -Diagramm unterhalb 200° bzw. 220°K nicht mehr geradlinig und ähnlich wie bei LiZnFeF_6 . Die Extrapolation der $1/\chi$ - T -Geraden gilt für die Θ -Werte -165° bzw. -100° .

Die von HAGENMÜLLER und Mitarbeitern⁸ magnetisch untersuchte Verbindung $\text{LiFe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_6$ ist mit einem Néel-Punkt von 105°K wesentlich stärker antiferromagnetisch als alle hier behandelten Verbindungen.

Zusammenfassend ergibt sich, daß die Fluortrirutile zwar antiferromagnetisch sind, aber doch wesentlich schwächer als die Sauerstofftrirutile. Dies wird besonders deutlich bei der Gegenüberstellung der Suszeptibilitäten und Θ -Werte der beiden gut vergleichbaren Chrom(III)-Trirutile LiZnCrF_6 und GaCrTeO_6 , die sich nur geringfügig in den Gitterkonstanten unterscheiden²³.

	χ_{Mol}	Θ
GaCrTeO_6	4275 (297°K)	-138°
LiZnCrF_6	6130 (293°K)	-8°

Dies steht im Einklang mit der schon von anderen Verbindungen her bekannten Tatsache, daß ein Anteiligwerden von Elektronen der einfach geladenen und wenig polarisierbaren F^- -Ionen an den d -Orbitalen der Kationen schwerer erfolgt als bei den O^{2-} -Ionen.

2 LiMnCrF_6

Aus LiF , MnF_2 und CrF_3 erhält man bei 750°C unter Argon grünes LiMnCrF_6 , das nicht mehr in der Trirutilstruktur kristallisiert. Offenbar ist das Mn^{2+} -Ion mit $r = 0,80 \text{ \AA}$ für diesen Strukturtyp schon zu groß. Das Pulverdiagramm der Verbindung läßt sich hexagonal mit

$$a = 8,65_4 \text{ \AA}, c = 4,73_1 \text{ \AA}, c/a = 0,54_7$$

²³ Die Gitterkonstanten von GaCrTeO_6 betragen: $a = 4,54 \text{ \AA}$, $c = 8,99 \text{ \AA}$, $c/3 : a = 0,660$. D. GREIFENEDER, unveröffentlicht, Tübingen 1968.

Tabelle IV. Zählrohraufnahme von LiMnCrF_6 ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung)
Hexagonal: $a = 8,65_4 \text{ \AA}$, $c = 4,73_1 \text{ \AA}$, $c/a = 0,547$

I	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ ber.	hkl	I	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ ber.	hkl
s.	26,5	26,5	001	s.	164,0	164,0	311
m.	31,8	31,7	110	ss.	180,6	180,3	212
m.	37,3	37,2	101	st.	201,6	201,4	302
st.	58,3	58,2	111	s.	221,9	222,1	410
m.	69,1	68,9	301	m.	227,4	227,5	321
m.	95,2	95,2	300	s.	232,9	233,2	222
m.	100,7	100,6	211	ss.	243,5	243,7	312
st.	121,8	121,8	301	s.	248,5	248,6	411
s.	127,1	127,0	220	s.	271,0	270,7	113
m.	138,0	138,0	112	ss.	281,4	281,6	203
ss.	148,3	148,5	202	m.	285,2	285,6	330
m.	153,4	153,4	221				

indizieren, vgl. Tabelle IV. Mit drei Formeleinheiten pro Elementarzelle ergibt sich $d_{\text{ro}} = 3,70 \text{ g/cm}^3$, gefunden wurde $d_{\text{pyk}} = 3,64 \text{ g/cm}^3$. Das Molvolumen beträgt $69,7 \text{ cm}^3$, additiv erhält man aus den Volumina der drei binären Fluoride nur $61,4 \text{ cm}^3$. Die Bildung der quaternären Verbindung ist also mit einer beträchtlichen Volumenaufweitung verbunden²⁴.

LiMnCrF_6 kristallisiert wie Li_2MnF_6 ²⁵ und zahlreiche $\text{Na}_2\text{Me}^{\text{IV}}\text{F}_6$ -Verbindungen¹⁴ in der Na_2SiF_6 -Struktur. Nach einer neueren Strukturbestimmung²⁶ gehört Na_2SiF_6 zur Raumgruppe D_3^2-P321 (Nr. 150). Die Atomlagen sind:

Si(1) in (1a): 0,0,0,
Si(2) in (2d): $\pm \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z$ ($z \sim 0,5$)
Na(1) in (3e): $x, 0, 0; 0, x, 0; \bar{x}, \bar{x}, 0$
Na(2) in (3f): $x, 0, \frac{1}{2}; 0, x, \frac{1}{2}; \bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{2}$
F(1), F(2) und F(3) alle in (6g): x, y, z usw.

In dieser Struktur sind sowohl die Si- als auch die Na-Atome in zwei Ebenen mit $z = 0$ und $\sim 1/2$ angeordnet, wobei sich deutlich fast reguläre oktaedrische SiF_6 -Gruppen abzeichnen.

Für die Verteilung der in der Elementarzelle von LiMnCrF_6 enthaltenen 3 Li-, 3 Mn- und 3 Cr-Ionen auf die obigen Kationenlagen (1a) bis (3f) bestehen verschiedene Möglichkeiten:

- 1) 3 Li in (1a) und (2d), (Si(1)- und Si(2)-Lagen),
3 Mn und 3 Cr in (3e) und (3f), (Na(1)- und Na(2)-Lagen) bzw. umgekehrt oder statistische Verteilung der Mn- und Cr-Ionen auf beide Lagen.

Eine Unterscheidung zwischen einer geordneten oder statistischen Verteilung der Ionen auf diese beiden Lagen ist wegen der sich nur wenig unterscheidenden Streufaktoren von Mn und Cr nicht möglich.

²⁴ Die gleiche Erscheinung findet sich nach D. BABEL auch bei den im RbNiCrF_6 -Typ¹⁶ kristallisierenden Verbindungen.

²⁵ Li_2MnF_6 : $a = 8,42 \text{ \AA}$, $c = 4,95 \text{ \AA}$, $c/a = 0,545$; R. HOPPE, W. LIEBE und W. DÄHNE, *Z. anorg. allg. Chem.* 307 (1961) 276.

²⁶ A. ZALKIN, J. D. FORRESTIER und D. M. TEMPLETON, *Acta Crystallogr.* 17 (1964) 1408.

- 2) 3 Cr in (1a) und (2d),
 3 Li und 3 Mn in (3e) und (3f) bzw. umgekehrt oder statistische Verteilung über beide Lagen.
 3) 3 Mn in (1a) und (2d),
 3 Li und 3 Cr in (3e) und (3f) bzw. umgekehrt oder statistische Verteilung über beide Lagen.

Eine erste, noch nicht abgeschlossene Intensitätsberechnung, die sich allerdings nur auf die Auswertung von Pulveraufnahmen stützt, hat zu folgendem Ergebnis geführt: Für die erste Möglichkeit ergibt sich ein *R*-Faktor von 0,433, so daß diese Verteilung mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann. Für die Verteilungen nach 2) und 3) erhält man bei Annahme einer statistischen Verteilung der beiden Kationen auf (3e) und (3f) *R*-Werte von 0,106 bzw. 0,115. Eine sichere Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten ist am Beispiel von LiMnCrF_6 wohl kaum möglich. Es soll deshalb nach einer isostrukturellen Verbindung gesucht werden, in der sich Me (II) und Me (III) stärker im Streuvermögen unterscheiden. Auf Grund der Ionenradien (Li^+ 0,68 Å, Mn^{2+} 0,80 Å, Cr^{3+} 0,63 Å) und der Ladungen ist die Verteilung nach 2) mit Cr(1) und Cr(2) auf den Siliciumlagen der Vorzug zu geben, weil das kleinste und am höchsten geladene Kation die größte Tendenz zur Ausbildung von MeF_6 -Gruppen haben wird. Der ausführliche Gang der Strukturbestimmung soll an anderer Stelle mitgeteilt werden.

Die magnetische Untersuchung von LiMnCrF_6 führt zu einem ähnlichen Ergebnis wie bei den Fluortirutilen. Nachstehend sind die gefundenen Suszeptibilitäten und die für «freie» Cr^{3+} und Mn^{2+} -Ionen berechneten Werte zusammengestellt. Das Curie-Weißsche Gesetz wird mit $\Theta = -8^\circ$ im untersuchten Temperaturbereich streng erfüllt, s. Abb. 2. Die Verbindung ist also nur schwach antiferromagnetisch.

	90°	195°	293°	373°	473° K
$\text{LiMnCrF}_6 \chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$	55500	27000	17850	14500	12100
(ber.) $\chi_{\text{Mn}^{2+}} + \chi_{\text{Cr}^{3+}} \cdot 10^6$	68900	31800	21160	16626	13690

3 $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ -Verbindungen mit $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Cd, Ca, Sr}$

Ein neuer Strukturtyp tritt auf, wenn in den $\text{LiMe}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{F}_6$ -Verbindungen das Me^{II} -Kation größer als das Mn^{2+} -Ion ist. Mit CdF_2 , CaF_2 und SrF_2 konnten die folgenden Verbindungen erhalten werden:

Verbindung	Farbe	Gitterkonstante [Å]			Mol.-Volumen [cm ³]
		<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>	
LiCdCrF_6	grün	5,08 ₆	9,49 ₅	1,87	64,0
LiCaCrF_6	grün	5,09 ₅	9,72 ₀	1,91	65,8
LiSrCrF_6	grün	5,17 ₀	10,34 ₀	2,00	72,1
LiCdVF_6	hellgrün	5,13 ₁	9,52 ₀	1,86	65,3
LiCdFeF_6	hellbraun	5,11 ₈	9,53 ₄	1,86	65,1
LiCaFeF_6	hellbraun	5,12 ₈	9,76 ₇	1,91	66,9

Tabelle V. Zählrohraufnahme von LiSrCrF_6 ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung)
 Hexagonal *a* = 5,17₀ Å, *c* = 10,34 Å, *c/a* = 2,00

<i>I</i>	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$		<i>hkl</i>
	gef.	ber.	
m.	29,8	29,6	100
st.	35,3	35,2	101
sst.	52,0	51,9	102
s.	79,5	79,7	103
m.	89,0	88,9	110/004
m.	111,2	111,2	112
m.	118,4	118,6	104/200
ss.	124,3	124,1	201/202
m.	140,9	140,8	202
s.	168,7	168,6	203/105
st.	177,8	177,9	114
ss.	199,1	200,1	006
ss.	207,5	207,5	210/204
ss.	213,2	213,1	211
m.	229,6	229,7	106/212
s.	257,1	257,5	205/213
m.	266,8	266,8	300
ss.	288,2	289,0	302/116
s.	296,2	296,4	214
m.	318,0	318,7	206
ss.	345,5	346,5	215
s.	355,1	355,7	220/008/304
ss.	378,0	378,0	222
ss.	384,5	385,4	310/108
ss.	390,6	390,9	311/207
m.	407,2	407,6	312/216
s.	443,7	444,7	224/118
ss.	473,8	474,3	400/314/208

Die Verbindungen kristallisieren hexagonal. Tabelle V bringt die Indizierung für LiSrCrF_6 . Eine Dichtebestimmung an LiCaCrF_6 ergab 3,20 g/cm³, mit zwei Formeleinheiten pro Zelle erhält man $d_{\text{rö}} = 3,24$ g/cm³. Ebenso wie für LiMnCrF_6 ist auch für diese Verbindungen die Raumerfüllung schlecht, d.h. die Bildung aus den drei binären Fluoriden ist mit einer beträchtlichen Volumenzunahme verbunden. Für z.B. LiCaCrF_6 beträgt das Mol.-Volumen 65,8 cm³, additiv berechnet sich aber nur 62,1 cm³.

Die Struktur der Verbindung ist noch nicht gesichert. Die Größe der Gitterkonstanten, die Zahl der Formeleinheiten pro Zelle = 2 und die Auslöschungen – *hhl* nur mit *l* = 2 *n* vorhanden – sprechen für den K_2MnF_6 -Typ, Raumgruppe $C_{6v}^4 - P6_3mc$ (Nr. 186)¹⁴. Eine Strukturbestimmung ist in Angriff genommen.

4 Spektrum des Cr^{3+} -Ions in Fluorverbindungen

Über das spektrale Verhalten des Cr^{3+} -Ions in einem Fluorligandenfeld finden sich in der Literatur nur spärliche Angaben²⁷. Im folgenden sollen deshalb die Reflexionsspektren von CrF_3 und einigen ternären und quaternären Fluoriden mitgeteilt werden.

Die Reflexionsspektren wurden mit einem Spektralphotometer PMQ II und dem Reflexionsansatz RA 2 der Firma Zeiß aufgenommen. Als Empfänger diente bis 650 mμ ein Photo-

²⁷ R. J. H. CLARK, *J. Chem. Soc. [London]* (1964) 417.

multipler und ab 650 m μ eine PbS-Zelle. Die Proben gelangten unverdünnt zur Aufnahme, als Standard diente BaSO₄. In den Diagrammen sind auf der Ordinate die Logarithmen der Kubelka-Munk-Funktion $f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$ aufgetragen²⁸.

Aus Abb. 3 sind die Spektren von CrF₃ und von einigen Fluorochromaten (III) zu entnehmen. Allen Spektren ist gemeinsam, daß drei Banden auftreten, die den Übergängen vom Grundzustand $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$, $\rightarrow ^4T_{1g}(F)$ und $\rightarrow ^4T_{1g}(P)$ entsprechen. Im Spektrum von LiZnCrF₆ erscheint die Bande III nur als Schulter in der Charge-transfer-Bande. Die Bandenlagen von insgesamt sieben untersuchten Verbindungen sind in Tabelle VI zusammengestellt.

Tabelle VI. Spektren von Chrom(III)-fluoridverbindungen [cm⁻¹]

Verbindung	Bande I $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$	Bande II $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}(F)$	Bande III $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}(P)$
CrF ₃	14650	21500	29900
rhomboedrisch	16000 (Sch.)		32800
LiZnCrF ₆	15100	22650	
tetragonal	15750		
LiCaCrF ₆	15300	22800	35100
hexagonal	15900		
	16400		
LiMnCrF ₆	15150	23000	35700
hexagonal	15900		
	16500		
α -Li ₃ CrF ₆	15250	23000	35100
rhombisch	15920		
Na ₂ ZnCrF ₇ ²⁹	15100	23000	35700
rhombisch	15800		
(Weberit)			
Rb ₂ NaCrF ₆ ³⁰	15200	22900	33800 (Sch.)
kubisch	15850		35100
	16350 (Sch.)		41700

Erwartungsgemäß sind die Cr³⁺-Banden im F⁻-Ligandenfeld gegenüber denen in einem O²⁻-Ligandenfeld, z. B. im Cr(H₂O)₆³⁺-Ion, wegen der geringeren Ligandenfeldstärke des F⁻-Ions beträchtlich nach Rot verschoben. Die in der Literatur²⁷ für CrF₃ angegebenen Lagen der Banden I und II liegen um 1450 bzw. 1400 cm⁻¹ höher als die von uns an zwei verschiedenen Präparaten reproduzierbar erhaltenen Werte. Im Vergleich zu CrF₃ liegen die drei Banden der ternären und quaternären Fluoride bei höheren Wellenzahlen. Man muß dies wohl darauf zurückführen, daß im kristallisierten CrF₃ mit dreidimensional vernetzten CrF₆-Oktaedern die Feldstärke des F⁻-Ions geschwächt ist, weil hier jedes F⁻ gleichzeitig zu zwei Cr³⁺-Ionen gehört. In den ternären und quaternären Verbindungen gehören die F⁻-Ionen der CrF₆-Oktaeder zwar auch anderen Koordinationspolyedern an,

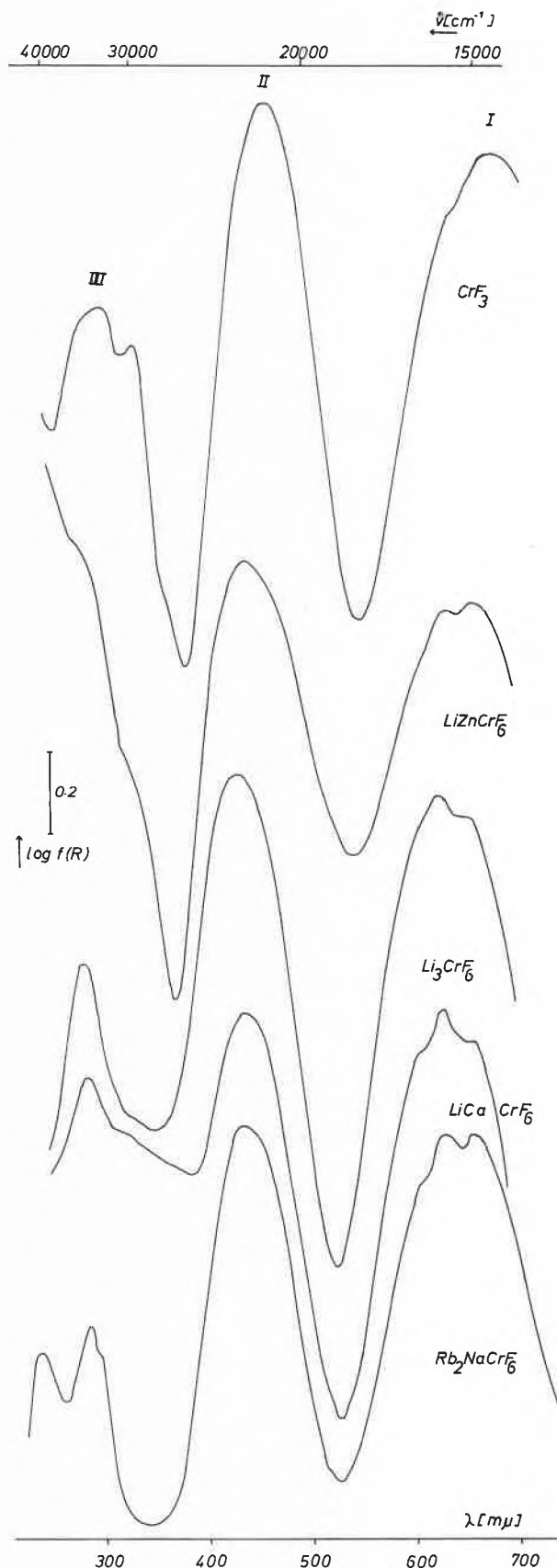


Abb. 3. Reflexionsspektren von CrF₃ und einigen Hexafluorochromaten (III)

²⁸ G. KORTÜM und H. SCHÖTTLER, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 57 (1953) 353; G. KORTÜM und G. SCHREYER, *Angew. Chem.* 67 (1955) 694.

doch befinden sich in deren Mittelpunkt die schwächer «kontrapolarisierend» wirkenden Alkali- oder Ca-Ionen. Die geringste Blauverschiebung tritt bei dem Trirutil LiZnCrF_6 auf, und zwar vermutlich deshalb, weil hier die CrF_6 -Oktaeder über Kanten und Ecken mit LiF_6 - und ZnF_6 -Oktaedern verknüpft sind, wobei die polarisierende Wirkung des Zn-Ions schon stärker ins Gewicht fällt. Entsprechendes gilt für die zweite Zinkverbindung, $\text{Na}_2\text{ZnCrF}_7$, mit Weberit-Struktur²⁹.

Auffallend ist, daß die Bande I bei sämtlichen ternären und quaternären Fluoriden aufgespalten ist. Die größte Differenz zwischen den beiden Maxima zeigt Li_3CrF_6 mit 670 cm^{-1} , die geringste LiCaCrF_6 mit 600 cm^{-1} . Im CrF_3 läßt die Bande I auf der kurzwelligen Seite nur eine schwach ausgeprägte Schulter erkennen. In den Lithiumverbindungen und im Weberit sind die CrF_6 -Oktaeder mehr oder weniger stark verzerrt. Es liegt nahe, in der Symmetrieeinminderung die Ursache für die Aufspaltung zu sehen. Dem widerspricht aber, daß die Aufspaltung in der gleichen Größe auch bei dem kubisch kristallisierenden Elpasolith, $\text{Rb}_2\text{NaCrF}_6$, auftritt³⁰. In diesem liegen ebenso wie in der analogen Verbindung K_2NaCrF_6 , an der eine exakte Strukturbestimmung durchgeführt wurde³¹, reguläre Oktaeder vor. Möglicherweise handelt es sich daher bei der Aufspaltung, die auch bei Cr-O-Verbindungen beobachtet wird³², um spinverbotene Banden ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}$ bzw. ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$.

5 Experimentelle Angaben

5.1 Röntgenographische Untersuchungen

Die Röntgendiagramme wurden mit einem selbstregistrierenden Zählrohrspectrometer verbunden mit einem Kristalloflex IV der Firma Siemens angefertigt. Als Eichpräparat wurde Silberpulver verwendet, dessen Interferenz (111) auf $2\theta = 38,16^\circ$ festgelegt ist. Von einigen Präparaten wurden auch Guinier-Aufnahmen angefertigt (Guinier-De-Wolf-Kamera Nr. II der Firma Enraf-Nonius).

5.2 Darstellung und Analyse der Verbindungen

Als Ausgangsverbindungen dienten die analysereinen, wasserfreien binären Fluoride. LiF , CaF_2 und SrF_2 waren p. A. Handelspräparate (Riedel de Haen bzw. Merck).

MgF_2 , MnF_2 , ZnF_2 , CdF_2 , CuF_2 und GaF_3 wurden aus den Carbonaten bzw. Oxiden (Ga_2O_3 99,99%, Koch-Light) durch Lösung in 40prozentiger HF, Eindampfen und Erhitzen der Hydrate im HF-Strom auf 500°C (CuF_2) bis 800°C dargestellt.

NiF_2 , CoF_2 , VF_3 , CrF_3 und FeF_3 wurden aus den wasserfreien Chloriden durch Erhitzen im HF-Strom gewonnen. CrCl_3 , VCl_3 waren Handelspräparate (Riedel de Haen bzw. Merck), FeCl_3 wurde aus Fe-Draht (p. A.) im Chlorstrom und NiCl_2 aus den Carbonaten im CF_2Cl_2 -Strom bei 700°C dargestellt³³.

AlF_3 wurde aus Al_2O_3 p. A. und CCl_2F_2 bei 600°C gewonnen³³.

²⁹ Die Gitterkonstanten dieser neu hergestellten Verbindung betragen: $a = 7,29\text{ Å}$, $b = 7,31\text{ Å}$, $c = 10,34\text{ Å}$.

³⁰ Die Verbindung ist von D. BABEL, Tübingen, dargestellt worden, der uns freundlicherweise auch die Aufnahmen des Reflexionspektrums zur Verfügung gestellt hat.

³¹ K. KNOX und D. W. MITCHELL, *J. Inorg. Nuclear Chem.* 21 (1961) 253.

³² O. SCHMITZ-DUMONT und D. REINEN, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 63 (1959) 978.

³³ G. PAUSEWANG und W. RÜDORFF, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.

Die im stöchiometrischen Verhältnis von 1 Li : 1 MeF_2 : 1 MeF_3 eingewogenen und innig verriebenen Fluoride wurden in Pt-Röhrchen eingefüllt und zunächst 12 Stunden im Ölpumpenvakuum bei 180°C zur Entfernung von Feuchtigkeitsspuren erhitzt und anschließend in Argon-Atmosphäre bis zu 10 Stunden bei 650 bis 800°C gegläht, wobei die Temperatur besonders im Anfang nur langsam gesteigert wurde.

Die Präparate fielen dabei als relativ harte Sinterkörper an. Der Gewichtsverlust nach der Umsetzung lag meist unter 1%.

Die Fluorbestimmung erfolgte nach der Pyrohydrolysenmethode von WARF³⁴ bei 1000°C . Die entstandene Flußsäure wurde in vorgelegter $n/10$ -NaOH aufgefangen und die nicht verbrauchte NaOH mit Phenolphthalein als Indikator zurücktitriert.

Zur Metallbestimmung wurden die Verbindungen aufgeschlossen, und zwar die Eisen- und Vanadinverbindungen durch eine KHSO_4 -Schmelze, die Chromverbindungen durch eine $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Schmelze. Soweit eine Trennung der 2- und 3-wertigen Metalle notwendig war, erfolgte sie nach den üblichen Methoden. Magnesium und Zink wurden als Oxichinolate, Strontium gravimetrisch als Sulfat, Calcium, Cadmium und Mangan komplexometrisch, Nickel mit Dimethylglyoxim, Kobalt mit α -Nitroso- β -naphthol, Chrom jodometrisch, Eisen nach REINHARD-ZIMMERMANN, Vanadin nach Reduktion zu V(IV) mit KMnO_4 bestimmt.

Analysenwerte

		%		%		%	
LiNiCaF_6	gef.	23,4	Ni	—		44,9	F
	ber.	23,58					
LiCoCaF_6	gef.	23,4	Co	—		44,7	F
	ber.	23,6					
LiNiCrF_6	gef.	25,4	Ni	22,3	Cr	48,8	F
	ber.	25,34		22,45		49,21	
LiCoCrF_6	gef.	26,1	Co	21,7	Cr	49,1	F
	ber.	25,42		22,43		49,16	
LiZnCrF_6	gef.	27,3	Zn	21,3	Cr	46,5	F
	ber.	27,43		21,83		47,83	
LiCoFeF_6	gef.	25,1	Co	24,2	Fe	47,2	F
	ber.	25,0		23,69		48,36	
LiZnFeF_6	gef.	27,6	Zn	23,7	Fe	46,7	F
	ber.	26,99		23,06		47,07	
LiZnVF_6	gef.	27,5	Zn	21,6	V	47,8	F
	ber.	27,56		21,47		48,05	
LiCuCrF_6	gef.	26,2	Cu	21,7	Cr	47,8	F
	ber.	26,87		21,99		48,05	
LiMnCrF_6	gef.	24,3	Mn	22,7	Cr	50,0	F
	ber.	24,11		22,82		50,02	
LiCdCrF_6	gef.	39,6	Cd	18,3	Cr	39,3	F
	ber.	39,39		18,23		39,95	
LiSrCrF_6	gef.	32,9	Sr	19,9	Cr	43,4	F
	ber.	33,62		19,96		43,74	
LiCdVF_6	gef.	40,4	Cd	18,4	V	38,8	F
	ber.	39,54		17,92		40,10	
LiCdFeF_6	gef.	38,3	Cd	19,4	Fe	39,0	F
	ber.	38,87		19,31		39,41	
LiCaFeF_6	gef.	18,4	Ca	26,1	Fe	52,3	F
	ber.	18,48		25,75		52,57	

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

³⁴ J. C. WARF, W. D. CLINE und R. D. TEVEBAUGH, *Anal. Chem.* 26 (1954) 342.

Kurze Mitteilungen

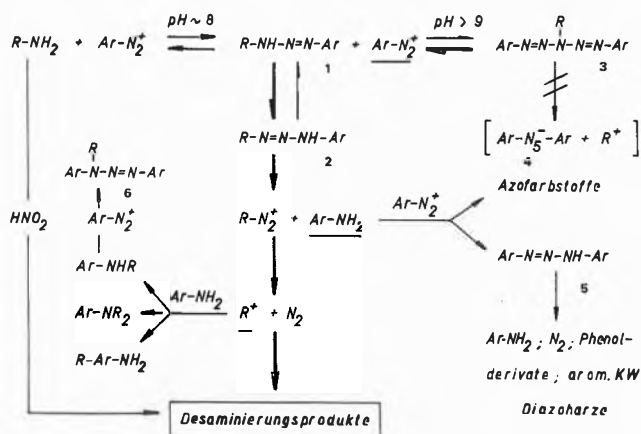
Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen

Über den Zerfall von Pentazadienen in protischen Medien*

Summary

1,5-diaryl-3-alkylpentaza-1,4-dienes (**3**) were prepared by coupling primary aliphatic amines with aryldiazonium ions at $\text{pH} > 9$. In protic solvents they decompose into the same mixture of products as found by nitrous acid deamination of the original primary amine. — Product analysis and kinetic measurements show that this degradation is initiated by a slow heterolytic scission of **3** to give an alkyl-aryltriazene; its prototropic form further solvolyses to an aromatic amine and an aryldiazonium cation, the decomposition of which, giving rise to an unsolvated carbonium ion, may be studied under different solvent- and pH-conditions.

Primäre aliphatische Amine kuppeln in mäßig basischer Lösung ($\text{pH} \sim 8$) mit Aryldiazoniumionen zu Alkyl-aryltriazenen **1**. Diese sind, im Gegensatz zu den Diaryltriazenen, unter den Reaktionsbedingungen instabil und hydrolysieren über die tautomere Form **2** alsbald zu Arylaminen und Alkyldiazoniumkationen. Da letztere spontan und irreversibel über Carboniumionen weiterzerfallen, eignet sich die Reaktion zum raschen und schonenden Abbau von primären, aliphatischen Aminogruppen¹. In stärker alkalischem Medium dagegen ($\text{pH} > 9$) kuppeln die gemischten Diazoaminverbindungen **1** mit einem weiteren Aryldiazoniumrest zu 1,5-Diaryl-3-alkylpentaza-1,4-dienen (**3**)², die in reiner, kristallisierter Form beständig sind³, sich in protischen Lösungsmitteln jedoch allmählich unter Stickstoffabgabe zersetzen. Wir fanden, daß dabei aus dem Alkylteil von **3**



die gleichen Produkte entstehen wie bei der Desaminierung mit salpetriger Säure oder beim obenerwähnten Abbau mit Hilfe von Aryldiazoniumionen in mäßig basischer Lösung⁴.

Dieser Befund setzt die praktisch aktivierungsenergiefreie Bildung eines nicht solvatisierten, hochreaktiven Carboniumions voraus. Ein solches Carboniumion kann auftreten, wenn die Kupplung der Diazoaminoverbindung **1** zum Pentazadien **3** reversibel ist (siehe Formelschema). Eine weitere Möglichkeit ist die direkte Ionisierung der N-Alkyl-Bindung von **3**, zumal das unsubstituierte 1,5-Diphenylpentaza-1,4-dien ein Pentazadienylanion (**4**) zu bilden vermag⁵. – Eine Entscheidung zugunsten der reversiblen Kupplung des Triazens **1** zum Pentazadien **3** konnte auf Grund der aus dem Pentazadienylteil von **3** resultierenden Zersetzungsprodukte und mit Hilfe von kinetischen Untersuchungen herbeigeführt werden.

Produkte: Nach der Zersetzung von 1,5-Di-*p*-tolyl-3-methylpentaza-1,4-dien in Methanol von 50° wurden neben > 50% *p*-Toluidin, N-Methyl-*p*-toluidin und N,N-Dimethyl-*p*-toluidin isoliert; Spuren eines kernmethylierten *p*-Toluidins sowie geringe Mengen von Di-*p*-tolyltriazen (5), N-Methyl-di-*p*-tolyltriazen (6), phenolischen Verbindungen und aromatischen Kohlenwasserstoffen wurden nachgewiesen. Die relativen Mengenverhältnisse dieser Produkte sind von der ursprünglichen Substratkonzentration abhängig; so nahm bei der Zersetzung von verdünnten Lösungen die Ausbeute an *p*-Toluidin auf Kosten der alkylierten Amine deutlich zu. Andererseits bildeten sich bei der Zersetzung des im Arylteil unsubstituierten 1,5-Diphenyl-3-methylpentaza-1,4-diens beträchtliche Mengen von Azofarbstoffen.

Kinetische Versuche: Die längstwellige UV-Absorptionsbande aller untersuchten Pentazadiene liegt zwischen 370 und 380 nm ($\epsilon \sim 30000$); sie verschwindet während der Zersetzung vollständig. Da ihre zeitliche Abnahme bis zu $> 90\%$ Umsatz einer Reaktion 1. Ordnung in Pentazadien entspricht, konnte der Reaktionsablauf kinetisch verfolgt werden. In der Tabelle sind einige der so erhaltenen Resultate zusammengefaßt: Man erkennt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Donatoreffekt der im Arylteil von 3 vorhandenen Substituenten zunimmt. Der gegenüber Methanol «protischere» Eisessig wirkt ebenfalls reak-

* Vorläufige Mitteilung. Kurzreferat, vorgetragen an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 4. Oktober 1969 in St. Gallen. Eine ausführliche Publikation dieser Arbeit ist in den *Helv. Chim. Acta* vorgesehen.

¹ H. MOLL und R. VUILLE, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 665.

² Zusammenfassung: C. SÜLING, in «Houben-Weyl» 10/3 (1956) 736.

³ Die Verbindungen können bei erhöhter Temperatur oder auf Schlag heftig detonieren (!).

⁴ H. MOLL, *Chimia* 20 (1966) 426.

⁵ P. GRIESS, *Liebigs Ann. Chem.* 137 (1866) 39; H. GOLDSCHMIDT und V. BADL, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 22 (1889) 933.

Tabelle 1

Zersetzung von $(p)\text{-R-C}_6\text{H}_4\text{-N=N-N(R')-N=N-C}_6\text{H}_4\text{-R}(p)$ in Methanol bzw. Eisessig von 50°

R—	R'—	Medium	$k_1 \times 10^{-3}$ [min ⁻¹]	k_{relativ}
H—	Ph—CH ₂ —	Methanol	6,8	1
H ₃ C—	CH ₂ =CH—CH ₂ —	Methanol	11,2	1,6
H ₃ C—	Ph—CH ₂ —	Methanol	12,4	1,8
H ₃ C—O—	Ph—CH ₂ —	Methanol	22,7	3,3
H—	Ph—CH ₂ —	Eisessig	110	16,2
H ₃ C—	Ph—CH ₂ —	Eisessig	285	42
H ₃ C—O—	Ph—CH ₂ —	Eisessig	790	110

tionsbeschleunigend. Die Aktivierungsenergie (zu ihrer Bestimmung wurden alle Versuche bei drei verschiedenen Temperaturen durchgeführt) betrug in allen Fällen und unabhängig von Substrat und protischem Lösungsmittel 23 bis 25 kcal/Mol.

Diese Ergebnisse sind mit der langsamen Solvolyse des Pentazadiens 3 zum Alkyl-aryltriazen 1 und einem Aryldiazoniumion als erstem Reaktionsschritt vereinbar, sprechen aber eindeutig gegen eine Heterolyse der N-Alkylbindung von 3. Im letzteren Falle müßte, da der Alkylrest zu den gleichen Produkten abgebaut wird, wie sie bei der Desaminierung des entsprechenden Amins entstehen, die Aktivierungsenergie sehr viel niedriger sein; außerdem sollten die in den Arylresten vorhandenen Substituenten die Reaktionsgeschwindigkeit kaum beeinflussen. Das hochreaktive, nicht solvatisierte Car-

boniumion muß daher wiederum über das Tautomeriegleichgewicht $1 \rightleftharpoons 2$ und das Alkyldiazoniumkation in einem Reaktionsschritt entstanden sein, der durch die vorliegenden Messungen nicht erfaßt werden konnte. Es reagiert mit der nucleophilen Partikel weiter, die ihm – im Augenblick seiner Bildung – zufällig günstig koordiniert ist; dies kann ein Lösungsmittelmolekül, kann aber auch das kurz zuvor (siehe Formelschema) entstandene Arylamin sein. Daher werden kern- und N-alkylierte Arylamine unter den Reaktionsprodukten gefunden. Außerdem kann das Arylamin mit dem im ersten Reaktionsschritt gebildeten Aryldiazoniumion zum Diaryltriazen 5, bzw. wenn die *p*-Stellung unbesetzt ist, zum Azofarbstoff kuppeln. Ersteres ist unter den Reaktionsbedingungen nur mäßig stabil und zerfällt alsbald unter Stickstoffabgabe zu Arylamin, Phenolderivaten und Kohlenwasserstoffen; daneben können Diazoharze entstehen⁶. Auf die gleiche Weise wird durch N-Kupplung des monoalkylierten Arylamins das stabile N-Alkyl-diaryltriazen 6 gebildet.

Alle aufgefundenen Reaktionsprodukte ordnen sich gut in das vorgeschlagene Reaktionsschema ein und zeigen, daß 1,5-Diaryl-3-alkylpentaza-1,4-diene in protischen Lösungsmitteln potentielle Alkyldiazoniumkationen sind; sie eröffnen eine weitere Möglichkeit, Lösungsmittel- und pH-Effekte während des Zerfalls von hochreaktiven Carboniumionen zu untersuchen.

H. MOLL und R. VUILLE

Institut de Chimie Organique de l'Université de Lausanne

⁶ H. GIES und E. PFEIL, *Liebigs Ann. Chem.* 578 (1952) 11.

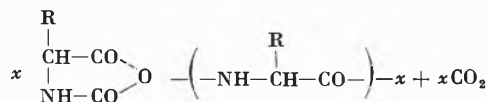
Versamlungsberichte

Technisch-Chemisches Kolloquium der ETH, Zürich

15. August 1969

SHOHEI INOUE (Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo, Tokyo (Japan), *Polymerization of α -Amino Acid N-Carboxy-anhydride by Organo-metallic Compound*

The polymerization products of N-carboxy- α -amino acid anhydrides (NCA) have extensively been studied in the past since they have proved very useful as synthetic protein models.

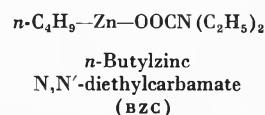
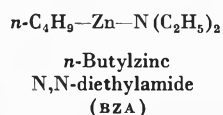
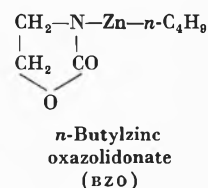


Conventionally used initiators of α -amino acid NCA polymerization are active hydrogen compounds such as primary amines and alcohols or strong bases such as tertiary amines and alkali metal alkoxides.

Some time ago it was found by the author and his co-workers that α -amino acid NCA is polymerized by several metal alkyls and that the behaviour of these metal alkyls as polymerization catalysts is apparently different from that of the conventional initiators. For instance, aluminum alkyl induced stereospecific

polymerization of racemic α -amino acid NCA. Zinc alkyl, on the other hand, did not produce stereoregular polymer. With regard to the characteristic differences in the behaviour of these metal alkyls in the NCA-polymerization, it is of interest to study the elementary reactions between metal alkyls and α -amino acid NCA.

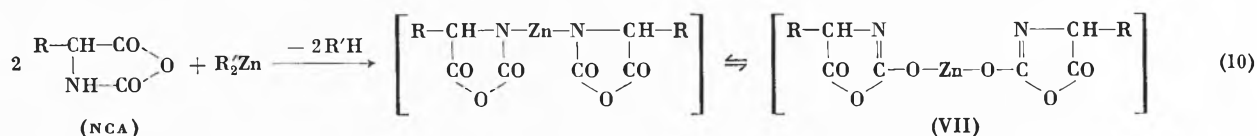
The lecture was concerned especially with studies to elucidate mechanisms of initiation and propagation stages of the polymerization with zinc alkyl. As model reactions of the two stages, reactions between α -amino acid NCA and dialkylzinc or the following three organozinc compounds have been studied:



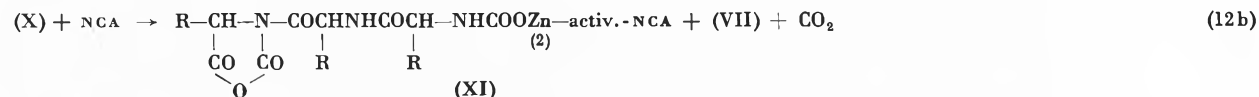
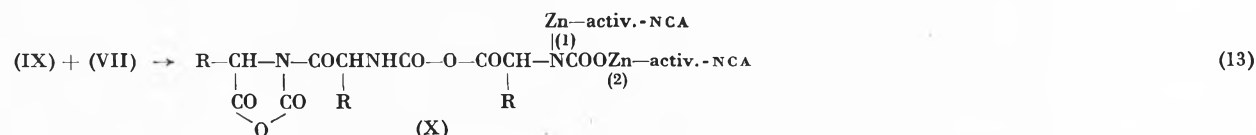
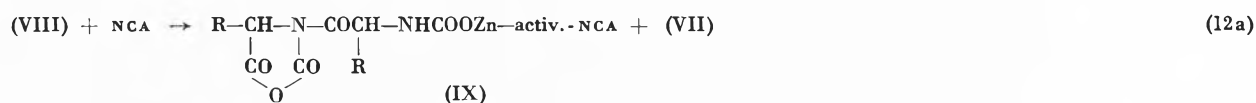
Zinc compounds similar to these three ones are expected to be formed during the polymerization of α -amino acid NCA with dialkylzinc.

On the basis of the experimental results, the following mechanism can be postulated.

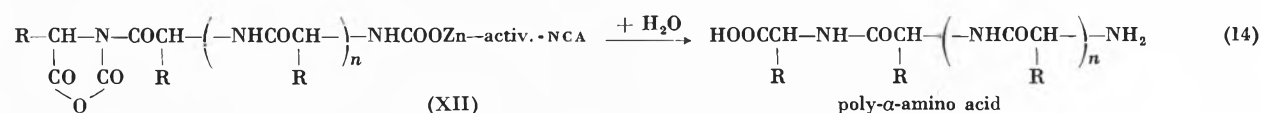
Initiation reaction



Propagation reaction



Repetition of reactions (13) and (12b) results in the formation of a polymeric compound (XII). Compound (XII) changes formally to poly- α -amino acid when the polymerization mixture is worked up.



The polymerization mechanism of α -amino acid NCA with dialkylzinc is similar to that with tertiary amines and alkali metal alkoxides in the fact that the hydrogen elimination reaction by the initiator to give activated NCA is the initiation reaction of the polymerization. The activated NCA, NCA anion, was reported to add to the carbonyl group of free α -amino acid NCA in the polymerization with the amines or the alkoxides, contrary to the dialkylzinc-initiated polymerization.

It is also note worthy that copolymerization between sarcosine NCA and DL-alanine NCA is caused by tertiary amines or alkali metal alkoxides, but not by dialkylzinc. The different behaviour of the strong bases and the zinc alkyls in the copolymerization may also be interpreted in terms of the postulated mechanism discussed above.

Summarized by the author

Chronik

Ehrungen

Marcel-Benoist-Preis. Der Marcel-Benoist-Preis ist dieses Jahr dem Direktor des Physiologischen Instituts der Universität Lausanne, MICHEL DOLIVO, zugesprochen worden. Die Ehrung erfolgte in Würdigung seiner bedeutenden Studien über die Beziehungen zwischen Ultrastruktur und Funktion der Nervenzelle unter verschiedenen metabolischen Bedingungen.

Yant-Gedächtnispreis. Die American Industrial Hygiene Association hat Dr. ETIENNE GRANDJEAN, Professor für Hygiene und angewandte Arbeitsphysiologie an der ETH Zürich, den Yant-Gedächtnispreis für das Jahr 1970 verliehen. Diese Auszeichnung wird seit 1964 zu Ehren von WILLIAM P. YANT, dem ersten Präsidenten der Organisation, verteilt und kommt Personen zu, die außerhalb der Vereinigten Staaten leben und hervorragende Beiträge zur Industriellen Hygiene und ähnlichen Gebieten liefern.

Cothenius-Medaille. Die deutsche Akademie der Naturforscher Leopoldina hat Prof. Dr. B.L. VAN DER WAERDEN, Vorsteher des Mathematischen Instituts der Universität Zürich, für seine vielseitige Förderung der Mathematik die Cothenius-Medaille verliehen.

Dr. F. LAVES, Professor für Kristallographie und Petrographie an der ETH Zürich, wurde auf dem 8. Internationalen Kongress in Stony Brook (N. Y., USA), zum Vizepräsidenten der International Union of Crystallography gewählt. Er wird dieses Amt während einer Dauer von drei Jahren versehen.

Paul-Karrer-Medaille. An der Universität Zürich hielt Professor ROBERT SCHWYZER, Laboratorium für Molekularbiologie der ETH, Zürich, die 11. Paul-Karrer-Vorlesung über das Thema «Programmierte Molekeln». Professor SCHWYZER erläuterte die Ziele seiner neueren Arbeiten vor allem am Beispiel des Hypophysenvorderlappenhormons ACTH. Der Rektor der Universität überreichte ihm die goldene Paul-Karrer-Medaille.

Die ETH Zürich verlieh anlässlich ihres diesjährigen Stiftungsfestes folgenden Persönlichkeiten die Würde eines Ehrendoktors: Dr. ALBERT HOFMANN, Leiter der Forschungsabteilung für Naturstoffe der Sandoz AG, Basel, in Anerkennung seiner erfolgreichen wissenschaftlichen Tätigkeit auf dem Gebiet der Arzneimittelforschung, insbesondere der Isolierung, Konstitutionsaufklärung und chemischen Abwandlung von Scilla-Glykosiden, Secale-Alkaloiden und halluzinogenen Psilocybe- und Ipomea-Inhaltsstoffen; Prof. Dr. JOHANNES M. BIJVOET, emeritierter Professor der Universität Utrecht (Holland), für seinen einzigartigen Beitrag zur Kenntnis unserer Umwelt durch die Entdeckung einer Methode zur Ver-

knüpfung der molekularen mit der anschaulichen Chiralität; Prof. Dr. ARTHUR STRONG WIGHTMAN, Professor am Physics and Mathematics Department der Princeton University (USA), in Anerkennung seiner Arbeiten über die Grundlagen einer relativistischen Quantenmechanik.

Die medizinische Fakultät der Universität Bern verlieh Professor Dr. med. ARON KATCHALSKY, Direktor des Polymer Department am Weizmann-Institut in Rehovoth (Israel), die Würde eines Ehrendoktors für seine Arbeiten an Polyelektrolytlösungen, mit denen er wichtige Modelle für biologische Vorgänge geschaffen hat. Durch die Einführung der Thermodynamik irreversibler Prozesse hat der Geehrte Wesentliches zum Verständnis biologischer Stofftransportsysteme beigetragen.

Die Université libre de Bruxelles verlieh Prof. Dr. V. PRELOG, Ordinarius für Organische Chemie an der ETH Zürich, die Würde eines Ehrendoktors.

Universität Basel. PD Dr. VOLKMAR TROMMSDORF wurde mit einem Lehrauftrag für Mineralogie-Petrographie betraut.

Universität Bern. PD Dr. IRMA TSCHUDI-STEINER wurde zur Honorarprofessorin für pharmazeutische Spezialgebiete ernannt. Es wurden als Lektoren gewählt: Dr. ARMINO BOSCHETTI für organische Chemie und Dr. THOMAS BINKERT für angewandte Physik. Prof. Dr. W. YOURGRAU wurde als Gastdozent für theoretische Physik eingeladen.

Universität Genf. Der Genfer Staatsrat ernannte B. MARTIN zum außerordentlichen Professor für Nuklearphysik.

Universität Lausanne. Der Waadtländer Staatsrat hat GÉRARD WANDERS, Leiter des Instituts für theoretische Physik, und ANDRÉ DELESSERT, bisher außerordentlicher Professor für Allgemeine Mathematik, zu Ordinarien befördert. Zum außerordentlichen Professor für Mathematik wurde OSCAR BURLET ernannt. Er ersetzt Professor JEAN-PIERRE IMHOF. Ebenfalls zum Extraordinarius für Mathematik wurde JEAN PONCET gewählt.

Universität Zürich. Dr. GEORGES WAGNIÈRE, Assistenzprofessor für Physikalische Chemie, wurde zum Extraordinarius befördert. Als Assistenzprofessoren wurden gewählt: Prof. Dr. WALTER KÜNDIG, Los Angeles, für Experimentalphysik, und PD Dr. MANFRED HESSE für Organische Chemie.

Eidgenössische Technische Hochschule. Der Bundesrat hat Dr. WALTER LUKOSZ, zur Zeit Dozent am Institut für theoretische Physik der Technischen Universität Braunschweig, als Assistenz-Professor für Optik gewählt.

Informationen

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 8. Januar: H. HAUTH (Sandoz AG, Basel), Synthesen auf dem Gebiet des herzaktiven Alkaloids Cassain (17.15 Uhr im großen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie der Universität).

Chemische Gesellschaft Zürich. 17. Dezember: Prof. Dr. F. SANGER (MRC, Laboratory of Molecular Biology, Cambridge, England), Nucleotide Sequences in RNA (18.15 Uhr im Hörsaal D2 des Chemiegebäudes der ETH).

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich. 18. Dezember: Dr. H. J. METZ (Agfa-Gevaert AG, Leverkusen), Berechnung der Streulichtverteilung in photographischen Schichten. – 8. Januar: Dr. H. R. GYGAX (Turlabor AG, Zumikon), Zum

Entwicklungsprozeß in der Elektrophotographie (jeweils 17.15 Uhr im Hörsaal 22f, Clausiusstraße 25).

Chemische Gesellschaft Freiburg. 13. Januar: Prof. Dr. P. SCHINDLER (Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern), Chemie, insbesondere Grenzflächenchemie, oxidischer Testphasen (17.15 Uhr im großen Hörsaal des Chemischen Instituts der Universität Freiburg). **Société chimique de Genève.** 16. janvier: Dr. G. SCHRÖDER (Privatdocent à l'Université de Karlsruhe), Recent investigations in Annulenes with 12 and 16 carbon atoms.

Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Section de Chimie. 14. janvier: CH. OTTINGER (Göttingen), Sujet pas encore déterminé.

Symposium Hochveredlung. Der Schweizerische Verein der Chemiker-Coloristen veranstaltet vom 17. bis 20. März in Zürich ein Symposium über Hochveredlung. Interessenten können das ausführliche Programm und die Unterlagen für die Anmeldung beziehen beim Kongreßsekretariat svcc, Postfach 94, 4000 Basel 7.

Wiederholung des Kurses über den Einsatz von Radioisotopen in Naturwissenschaft und Technik. Angesichts des großen Erfolges des Fortbildungskurses über den Einsatz von Radioisotopen in Naturwissenschaft und Technik, der 1966/67 an der ÉPUL, Lausanne (1. Teil), und an der ETH, Zürich (2. Teil), stattfand, erwägen die Organisatoren, im Jahre 1970 wiederum einen solchen Kurs durchzuführen, und zwar im Frühling (1. Teil) und Herbst (2. Teil). Bekanntlich kann für die verantwortliche Leitung von Arbeiten mit Radioisotopen in Hochschule und Industrie gemäß Artikel 8 der Strahlenschutzverordnung ein Fähigkeitsausweis verlangt werden. Der obenerwähnte Kurs, der für Inhaber eines Hochschuldiploms in Physik, Chemie oder Biologie (oder einer gleichwertigen Ausbildung) bestimmt ist, berechtigt nach bestandener Abschlußprüfung zum Erwerb eines solchen Fähigkeitsausweises. Die Wiederholung des Kurses hängt allerdings von der Beteiligung ab. Zur Abklärung dieser Fragen werden die Interessenten, die prinzipiell bereit wären, nächstes Jahr einen solchen Kurs zu besuchen, gebeten, dies bis spätestens 15. Dezember 1969 den folgenden Herren mitzuteilen: Prof. Dr. P. LERCH, Institut d'électrochimie et de radiochimie de l'ÉPUL, avenue César-Roux 29-33, 1005 Lausanne; oder PD Dr. P. JORDAN, Laboratorium für organische Chemie, ETH, Universitätstraße 6, 8006 Zürich.

i.b./c.c.-Tagung. Die nächste Tagung des International Business Contact Club (i.b./c.c.) wurde für die Zeit vom 18./19. März 1970 festgesetzt. Das Thema lautet: "Recent and future developments throughout the world concerning the markets of additives and auxiliaries of the rubber and plastics industries." Näheres ist zu erfahren bei i.b./c.c., 99, avenue Nouvelle, Brüssel 4 (Belgien).

Didacta – Weltmesse für Lehrmittel. Vom 28. Mai bis 1. Juni 1970 findet in Basel die 10. Europäische Lehrmittelmesse – Didacta – statt. Gegenüber der letzten Didacta ist die Zahl der angemeldeten Aussteller auf 480, die Zahl der vertretenen Länder auf 24 angestiegen. Das Gebiet der audiovisuellen Lehrmittel und der selbstinstruierenden Unterrichtsmittel wird eine beträchtliche Ausweitung erfahren; das entsprechende Angebot wird sich nicht allein an Schulen und Lehranstalten aller Stufen wenden, sondern namentlich auch die Kreise ansprechen, die sich mit der Erwachsenenbildung, der Personalschulung und der Nachwuchsförderung befassen. Organisiert wird die Messe vom Verband Europäischer Lehrmittelfirmen in Zusammenarbeit mit dem Deutschen Lehrmittel-Verband und der Direktion der Schweizer Mustermesse Basel.

Elektrochemie in nicht-wässrigen Lösungsmitteln. Unter den Auspizien der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie (IUPAC) findet vom 8. bis 10. Juli 1970 in Paris ein Kolloquium über die Elektrochemie in nicht-wässrigen Lösungsmitteln statt. Die Teilnehmerzahl ist auf 200 beschränkt. Interessenten erhalten Auskunft bei Dr. J. BADOZ-LAMBLING, Laboratoire de Chimie Analytique E.S.P.C.I., 10, rue Vauquelin, Paris V^e (France).

I. Internationales Symposium über chemische Reaktionstechnik. Die American Chemical Society und die American Institution of Chemical Engineers veranstalten in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe «Chemische Reaktionstechnik» der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen vom 8. bis 10. Juni 1970 ein erstes Internationales Symposium über chemische Reaktionstechnik. Die Tagung wird in Washington (D.C., USA), abgehalten und ist gleichzeitig die 94. Veranstaltung der Föderation. Anfragen für Auskunft und Anmeldung richtet man an die American Chemical Society, 1155 16th Street N.W., Washington (D.C.) 236 (U.S.A.).

International Symposium on Ylides. The Chemical Society, London, veranstaltet dieses Symposium vom 14. bis 16. Juli 1970 in Leicester (England). Es sollen alle Gebiete der Ylid-Chemie, im besonderen die Ylide des Phosphors und des Schwefels, behandelt werden. Anfragen für Auskunft und Anmeldung sind an Dr. JOHN F. GIBSON, The Chemical Society, Burlington House, London W1V 0BN (England), zu richten.

II. Internationale Konferenz über nicht-wässrige Lösungsmittel. Diese Konferenz wird ebenfalls von The Chemical Society, London, veranstaltet, und zwar vom 28. bis 30. Juli 1970 in Manchester (England). Folgende drei Hauptthemen werden behandelt: Synthetic or preparative chemistry; Reaction Mechanisms Including Physical Techniques; Solution Theory. Auskunft erteilt Dr. JOHN F. GIBSON, The Chemical Society, Burlington House, London, W1V 0BN (England).

3. Internationale Konferenz über flüssige Kristalle. Das Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft veranstaltet vom 24. bis 28. August 1970 in Berlin-West die 3. Internationale Konferenz über Flüssige Kristalle unter dem Vorsitz von Prof. Dr. R. HOSEMANN. Auskunft erteilt GLENN H. BROWN, Liquid Crystal Institute, Kent State University, Kent (Ohio, U.S.A.).

III. Analytical Conference. Die Sektion Analytische Chemie der Ungarischen Chemischen Gesellschaft und das Departement für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften veranstalten unter der Schirmherrschaft der IUPAC den oben genannten Kongreß vom 24. bis 29. August 1970 in Budapest. Folgende Themen werden behandelt: Separation Methods in Analytical Chemistry; Organic Analysis; Thermal-analysis. Nähere Auskunft erteilt die Ungarische Chemische Gesellschaft, V. Szabadsag ter 17, Budapest (Ungarn).

8. Internationaler Kongreß für Biochemie. Dieser Kongreß, der ursprünglich in Rom stattfinden sollte (*Chimia* 23 [1969] 201), wird nun vom 3. bis 9. September 1970 in Interlaken, Luzern und Montreux veranstaltet. Für Auskunft wende man sich an den Generalsekretär des Kongresses, F.J. GRIFFITH 14 Belgrave Square, London SW1 (England).

III. International Congress on Hormonal Steroids. Dieser Kongreß findet vom 7. bis 12. September 1970 in Hamburg statt. Kongreßpräsident ist Dr. C.B. HUGGINS, Chicago. Näheres ist zu erfahren durch die II. Medizinische Universitätsklinik und Poliklinik, Universitätskrankenhaus Eppendorf, D-2 Hamburg 20 (BRD).

VI. Internationales Symposium für Mikrochemie. Das 2. Mitteilungsblatt mit weiteren Einzelheiten über dieses Symposium, das vom 7. bis 11. September 1970 in Graz stattfindet (*Chimia* 23 [1969] 240), ist erschienen. Vorträge können noch bis zum 31. Dezember 1969 bei Intercongress Reisedienst und Betreuungs-Gesellschaft mbH, Stadiongasse 6-8, A-1010 Wien (Österreich), angemeldet werden.

Industrial Aspects of the Nuclear Fuel Cycle in Europe, ist das Thema des 4. FORATOM-Kongresses, der am 21./22. September 1970 in Stockholm (Schweden) stattfinden wird. Die Adresse für weitere Auskünfte lautet: Fourth FORATOM Congress 1970, Programme Office, c/o AB Atomenergi, POB 43041, S-10072 Stockholm 43 (Schweden).

International Congress on Industrial Waste Water. Die Federation of Swedish Industries und die Internationale Union für Reine und Angewandte Chemie (IUPAC) veranstalten diesen Kongreß vom 2. bis 6. November 1970 in Stockholm. Um Näheres zu erfahren, wende man sich an International Congress on Industrial Waste Water, Drottning Kristinas väg 47 D, S-114 28 Stockholm (Schweden).

Cytobiologie. Bei der Wissenschaftlichen Verlagsgesellschaft, Stuttgart, ist kürzlich das erste Heft einer neuen Zeitschrift für experimentelle Zellforschung und Organ der Deutschen Gesellschaft für Elektronenmikroskopie e.V. unter dem Namen *Cytobiologie* erschienen. Sie erscheint in unregelmäßigen Abständen und soll über Probleme der Struktur, Funktion und

makromolekularen Organisation der Zelle, über Zelldynamik, Morphogenese und Cytochemie berichten. Die einzelnen Hefte werden zu Bänden mit etwa 500 Seiten zusammengestellt. Der Preis pro Band beträgt DM 120.-, der Preis eines Einzelheftes richtet sich nach dessen Umfang. Interessenten erhalten ein kostenloses Probeheft auf Anfrage bei der Wissenschaftlichen Verlagsgesellschaft mbH, Postfach 40 D-7 Stuttgart 1.

Polymer Journal. The Society of Polymer Science, Japan, kündigt für den Januar 1970 die Herausgabe einer neuen internationalen Zeitschrift mit dem Titel *Polymer Journal* an. Diese soll zweimonatlich in englischer Sprache erscheinen und Originalarbeiten sowie Kurze Mitteilungen aus allen Gebieten der Polymerchemie aufnehmen. Als Hauptredaktor zeichnet Professor SEIZO OKAMURA von der Universität Kyoto (Japan). Angesichts der Tatsache, daß es sich um eine internationale Zeitschrift handeln soll, wundert man sich, das im «Editorial Board» nur Japaner figurieren. Der Abonnementspreis beträgt \$ 50.00. Die Adresse lautet: The Society of Polymer Science, Japan, 5-12-8 Ginza Chuo-Ku, Tokyo 104 (Japan).

Zentrallaboratorium für Mutagenitätsprüfung. In Freiburg im Breisgau wurde ein Zentrallaboratorium für Mutagenitätsprüfung eingerichtet zur Entlastung der genetischen Universitätsinstitute. Es sollen neue Substanzen – Nahrungsmittelzusätze, Kosmetika, Pharmazeutika – an Mikroorganismen, an *Drosophila* und an menschlichen Gewebekulturen auf Mutagenität geprüft werden.

Gründung einer Société de Fluoration de l'Uranium. Wie die O. C. D. E. (Organisation de Coopération et de Développement Economiques) mitteilt, ist auf Initiative der Eurochemic

(Société Européenne pour le traitement chimique des combustibles irradiés) hin von Regierungsstellen und Privatindustrien aus acht Ländern eine Société de Fluoration de l'Uranium (S. F. U.) gegründet worden. Diese neue Gesellschaft wird Uranylinitrat in Urantetrafluorid umwandeln, ein Schritt auf dem Weg zur Herstellung von Uranhexafluorid, das als Ausgangspunkt für die Anreicherung bei der Aufbereitung von Uranbrennstoffen dient. Die Einrichtungen der S. F. U. sind in einem Gebäude der Eurochemic in Mol (Belgien) untergebracht.

Gründung der European Society of Nuclear Methods in Agriculture. Mit Sitz in Wageningen (Holland) wurde die European Society of Nuclear Methods in Agriculture (ESNA) gegründet. Der Zweck der ESNA ist es, der Nukleartechnik Eingang in die Landwirtschaft und Lebensmittelindustrie zu verschaffen. Die Gesellschaft setzt sich zusammen aus Vertretern von dreizehn Staaten. Die Schweiz ist durch Herrn Dr. MÜNDEL, Inrescor AG, Schwerzenbach, im Vorstand vertreten und hat gleichzeitig die Leitung der gesamten technischen Abteilung erhalten sowie das Sekretariat dieser Abteilung, welche sich bei Inrescor befindet.

Zusammenarbeit zwischen Unilever und Nestlé. Die Unilever N. V. in Rotterdam und die Nestlé Alimentaria S. A. in Vevey gaben bekannt, daß sie zum Zwecke der Steigerung ihrer Leistungsfähigkeit in den Bereichen Tiefkühlkost und Speiseeis, insbesondere auch auf dem Gebiet der Marktversorgung, übereingekommen sind, die von ihnen in Deutschland, Österreich und Italien betriebenen entsprechenden Gesellschaften mit Wirkung ab 1. Januar 1970 zusammenzulegen.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

Mario A. P. Jäggli, dipl. Ing.-Chem. ETH, Via Miravalle 14, 6900 Lugano
 Martin Jola, Chem.-Ing., Im Auenring 11, 8303 Bassersdorf
 Werner Dittes, dipl. Ing.-Chem. ETH, Pflanzschulstraße 31, 8004 Zürich
 Urs-Erol Gujer, dipl. Ing.-Chem. ETH, Bruderholzstraße 53, 4104 Oberwil
 Jürg Lüthy, dipl. nat. ETH, Signalstraße 12, 5000 Aarau
 Heinz Markwalder, dipl. Ing.-Chem. ETH, Blümlisalpstraße 77, 8006 Zürich
 Gilles de Weck, dipl. Chem. ETH, Waßbergstraße 35, 8127 Forch
 Jürg Schildknecht, dipl. Chem. ETH, Altwiesenstraße 81, 8051 Zürich
 Max Weber, dipl. Ing.-Chem. ETH, Zollhausstraße 46, 8750 Glarus
 Sandro Baselgia, dipl. Chem., Im Sesselacker 56, 4059 Basel
 Bruno Krummenacher, dipl. Ing.-Chem. ETH, Kilchbergsteig 2, 8038 Zürich
 Werner Baumann, dipl. Chem. ETH, Brunnenwiesenstraße 1, 8305 Dietlikon
 Jakob Kuhn, stud. chem., 8311 Winterberg
 Rolf Vogelsanger, dipl. Ing.-Chem. ETH, Dorfstraße 28, 8126 Zumikon
 Hans-Kaspar Wipf, dipl. Chem. ETH, Alte Landstraße 63, 8942 Oberrieden
 Roberto Boschi, dipl. Phys. ETH, c/o Institut für Physikalische Chemie, Klingelbergstraße 80, 4056 Basel
 Michael Märky, cand. chem., Kinkelstraße 40, 8006 Zürich
 Hubert Maag, dipl. Ing.-Chem. ETH, Seestraße 141, 8802 Kilchberg

Hans-Rudolf Lässer, dipl.-Ing. Chem. ETH, Martinsbergstraße 20, 5400 Baden
 Peter Böhlen, dipl. Chem., Schwarzenburgstraße 111, 3097 Liebefeld
 Peter Graf, dipl. Chem., Bartenheimerstraße 36, 4000 Basel
 Ernst Christoph Herrmann, dipl. Phys. ETH, Turnerstraße 42, 8006 Zürich
 Max Siegrist-Steiner, dipl. Chem., Hauptstraße 63, 4436 Oberdorf
 Heiner G. Bühner, dipl. Ing.-Chem. ETH, Magnolienpark 10, 4000 Basel
 Eric Bornand, dipl. Chem. ETH, Goldbrunnenstraße 120, 8055 Zürich
 Walter Christen, Gymnasiallehrer, Sigmundstraße 22, 4410 Liesetal
 Jost H. Bieri, cand. phil. II, Im Hechlenberg, 8704 Herrliberg
 Hans-Rudolf Stieger, cand. chem., Friedenstraße 1a, 8304 Wallisellen
 Konrad Becker, cand. phil. II, Arabienstraße 4, 4059 Basel

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

Adreßänderungen

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

Wirtschaft

Schweizerische chemische Industrie

Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat September 1969, verglichen mit September des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen (Beträge in 1000 Franken)

Warenbezeichnung	Kapitel	Export		Sept. 1968	Total Jan. bis Sept. 1968	Import		Sept. 1968	Total Jan. bis Sept. 1968
		Sept. 1969	Total Jan. bis Sept. 1969			Sept. 1969	Total Jan. bis Sept. 1969		
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	5 775	55 370	5 281	42 650	20 144	171 409	17 408	158 725
Organische chemische Erzeugnisse	29	120 599	1 061 768	95 925	877 390	69 480	604 992	56 823	500 899
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	64 430	624 906	61 897	570 983	13 315	123 724	12 239	111 765
Chemische Düngemittel	31a	54	1 300	354	1 955	3 562	43 452	3 340	42 225
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitten; Tinten	32	64 988	638 279	52 755	567 511	15 273	132 288	14 044	116 914
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	13 627	142 373	12 613	120 456	6 768	69 725	5 951	63 417
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	9 733	77 263	6 576	61 154	5 384	53 352	6 478	44 759
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	971	7 197	734	6 014	1 859	19 772	1 726	16 142
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetall-Legierungen; leicht entzündliche Stoffe	36b	370	2 843	678	2 899	492	17 593	555	4 315
Chemische Erzeugnisse für photographische Zwecke	37c	72	518	66	499	690	6 826	973	6 786
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	46 960	302 505	26 261	195 245	13 423	113 391	10 829	91 766
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39d	20 786	179 786	17 728	150 030	43 676	359 031	34 263	285 883
Diverse Chemikalien und Rohstoffe gemäß Erläuterung	div.e	4 489	42 700	4 905	37 955	21 955	163 416	16 934	149 910
Total		352 854	3 136 808	285 773	2 634 741	216 021	1 878 971	181 563	1 593 506

Zuwachsrates gegenüber dem Vorjahr (in %): + 23,5 + 19,1 + 19,5 + 15,2 + 19,0 + 17,9 + 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.

Schweizerische Gesamtausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im September 1969, kumulativ für Januar bis September 1969, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres (Beträge in 1000 Franken)

Warengruppen	September 1969	Anteil in % der Gesamt- ausfuhr	Total Jan. bis Sept. 1969	September 1968	Anteil in % der Gesamt- ausfuhr	Total Jan. bis Sept. 1968
Maschinen und Apparate	415 769	23,2	3 205 806	310 550	20,6	2 683 901
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	118 192	6,6	918 177	105 126	7,0	782 146
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	76 607	4,3	587 841	55 952	3,7	508 106
Diverse Fahrzeuge	10 642	0,6	88 288	8 178	0,5	88 151
Diverse Metalle	105 333	5,9	860 523	89 013	5,9	751 925
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	58 249	3,2	497 787	72 075	4,8	517 770
Uhren	228 317	12,7	1 689 180	211 497	14,0	1 576 103
Chemische Erzeugnisse	352 854	19,7	3 136 808	285 773	19,0	2 634 741
Textilien (ohne Position 5910.01)	164 017	9,1	1 281 370	134 803	9,0	1 086 719
Übrige Warengruppen	263 864	14,7	1 950 416	232 865	15,5	1 738 999
Total	1 793 844	100,0	14 216 196	1 505 832	100,0	12 368 561
Zuwachsrates gegenüber dem Vorjahr (in %):	-19,1		+14,9	+15,3		+14,1

Schweizerische Gesamteinfuhr

Warengruppen	September 1969	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan. bis Sept. 1969	September 1968	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan. bis Sept. 1968
Maschinen und Apparate	184 586	9,4	1 614 560	137 161	8,6	1 421 373
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	112 685	5,7	883 584	83 331	5,2	720 595
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	44 694	2,3	377 573	30 452	1,9	291 783
Diverse Fahrzeuge	164 918	8,4	1 522 308	162 092	10,1	1 478 000
Diverse Metalle	248 599	12,7	1 883 390	179 458	11,2	1 453 319
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	70 732	3,6	555 081	49 427	3,1	530 664
Uhren	12 576	0,6	97 954	8 875	0,6	77 767
Chemische Erzeugnisse	216 021	11,0	1 878 971	181 563	11,3	1 593 506
Textilien (ohne Position 5910.01)	197 115	10,1	1 552 855	156 539	9,8	1 288 925
Übrige Warengruppen	708 875	36,2	5 910 567	612 047	38,2	5 292 194
Total	1 960 801	100,0	16 276 843	1 600 945	100,0	14 148 126
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):	+ 22,5		+ 15,0	+ 7,3		+ 7,0

Indonesien. Die indonesische Regierung hat vor kurzem die Einfuhrzölle für 149 Warenarten gesenkt, darunter auch Grundstoffe zur Herstellung von Arzneimitteln und Vitaminpräparaten. Gleichzeitig wurden die Importzölle für solche Güter erhöht, die im Land hergestellt werden, darunter einige pharmazeutische Präparate.

Bolivien. Die bolivianische Regierung hat ein Dekret veröffentlicht, wonach die Einfuhr von Düngemitteln, Veterinär- und Pflanzenschutzprodukten, die ausschließlich der Landwirtschaft dienen, von Einfuhrzöllen und Lagergebühren befreit. Eine vorherige Genehmigung der Finanz- und Landwirtschaftsministerien ist jedoch erforderlich.

Libyen. Gemäß einer Verordnung des Ministeriums für Wirtschaft vom 21. September 1969 dürfen in Libyen Ausländer nicht mehr als Handelsvertreter tätig sein. Verstöße gegen die neue Bestimmung werden streng bestraft.

Kenya. Vor kurzem traten neue Bestimmungen in Kraft, die eine strengere Kontrolle für die Einfuhr und den Besitz von Medikamenten vorsehen. Lediglich autorisierte Personen oder Institutionen dürfen in Zukunft Medikamente einführen, besitzen sowie vertreiben.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Bücherbesprechungen

Fortschritte der Arzneimittelforschung, Vol. 12 (1968). Herausgegeben von E. JUCKER. 479 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1968. Gebunden SFr. 118.-. – Die jährlich erscheinende Zusammenfassung von E. JUCKER auf dem Gebiet der Arzneimittelforschung ist aus den Bibliotheken kaum mehr wegzudenken. Die Verpflichtung, die dem Herausgeber aus solch jährlichen Periodika erwächst, läßt sich jedoch höchstens abschätzen, wird doch der Aufwand, den es braucht, um die Arbeiten kunterbunt zusammengewürfelter Autoren unter einen Hut zusammenzufassen, nur den wenigsten Lesern sichtbar. So kann es vorkommen, wie im vorliegenden 12. Band – wir beschränken uns mit Rücksicht auf frühere Besprechungen auf einen kurzen Abriss der behandelten Themen –, daß z. B. der Chemiker eindeutig zu kurz kommt, während der Mediziner und Pharmakologe der Nutznießer sein wird: es werden mit zwei Ausnahmen ganze Kapitel beinahe ohne Formelbilder durchexerziert. – C. J. CAVALLITO, der Mann der seinerzeit bei Merck die Grundlagen der modernen Diuretika schuf, behandelt «Contributions of Medicinal Chemistry to Medicine—from 1935». Zugegeben: eine formelmäßige Dokumentation müßte beinahe zu einem neuen Lehrbuch führen; gleichwohl: das Auge sucht vergeblich die geringste formelmäßige Darstellung, an der es interessiert haften bliebe. Die Kunst bei dem gewählten Thema bestünde im Herausarbeiten einiger Highlights. CAVALLITO geht nun eher, insbesondere in der zweiten Hälfte des Beitrages, auf prozentuale Verteilung der verschiedenen Arzneimittelgruppen ein, auf die Entwicklungen, die zur FDA führten, auf Pharmasätze und auf zukünftige Wege für zukünftige Drogen – Wege, die sich freilich im Titel erschöpfen, den Stein der Weisen hat CAVALLITO für sich behalten. – «Pharmacological Control of Reproduction in Women» von M. J. K. HARPER (Worcester Foundation, USA). Ein sehr gründlicher Artikel über empfängnisverhütende Mittel, der von den Synthetika bis zu den Steroidabwandlungen reicht und mit seinen Literaturangaben das breit angeschwollene Gebiet auch dokumentiert. – M. TAUSK, der vor kurzem als Forschungsleiter der

Organon zurückgetreten ist, bringt in «Practically Applicable Results of Twenty Years of Research in Endocrinology» einen Beitrag, der zu einem wesentlichen Teil durch seine geistreichen Abschiedsvorträge, die er weitherum in der Welt gehalten hat, gespiessen wurde. – «Synopsis der Rheumatherapie» von W. MOLL (Basel) dürfte einem Extrakt und einer Weiterführung seines Buches entsprechen. Nicht ganz zwingend ist die raummäßig überdotierte Darlegung der gesamten Psychopharmaka, denen MOLL zwar eine große Bedeutung bei der Rheumaerkrankung beimißt, über deren Heilerfolge bei Rheuma und Arthritis jedoch wenig fundierte Resultate greifbar sind, am ehesten noch bei den Muskelrelaxantien, doch sind auch Tranquilizer, Neuroleptika und Thymoleptika *in extenso* behandelt. Bei dieser Betrachtungsweise hat MOLL wohl nicht ohne Grund die eigentlichen Rheumatherapeutika: Antiphlogistika, Antipyretika und Analgetika, in sein letztes Kapitel verwiesen, ebenso die Corticoide, die eigentlich nicht unter den genannten Oberbegriff fallen. – L. SZEKERES und J. G. PAPP (Szeged) berichten über «Antiarrhythmic Compounds». Auch hier: eine Abhandlung, die zwar bis zu den neuesten β -Blockern reicht, aber nur einige Formeln aus eigenen Arbeiten und sonst keine aufweist, die sich daher für eine medizinische, nicht für eine doch überwiegend chemisch orientierte Leserschaft eignet. So kann auch keine Structure-Activity Relationship ohne Formeln diskutiert werden, im vorliegenden Fall beschränkt sich das anspruchsvolle Unterkapitel zudem im wesentlichen auf einen kleinen Ausschnitt: substituierte Phthalimide. Daß in den folgenden Kapiteln wirklich alle Gesichtspunkte der Antiarrhythmie des Herzens berücksichtigt sind, ändert nichts an der Kritik. – Ebenfalls rein medizinisch ist «The Chemotherapy of Enterobacterial Infections» von L. P. GARROD (Medical School, London) zu verstehen, während «Progress in Sulfonamide Research» (TH. STRÜLLER, Hoffmann-La Roche) nebst dem sauber dargestellten Wirkungsmechanismus der Sulfonamide auch dem Chemiker einen guten Überblick über den gegenwärtigen Stand vermittelt.

A. Marxer

Oxidation. Techniques and Applications in Organic Synthesis (in two volumes), Vol. 1. Herausgegeben von R. L. AUGUSTINE. X + 368 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Gebunden \$ 18.75. – Die zentrale Bedeutung der Oxydationsreaktion in der organischen Chemie läßt es wünschenswert erscheinen, die verschiedenen experimentellen Methoden und ihren Anwendungsbereich in der organischen Synthese systematisch zu behandeln. Besonders nützlich wäre es, zu wissen, unter welchen Bedingungen bestimmte funktionelle Gruppen innerhalb einer Molekel selektiv oxydiert werden können. Auf diese recht anspruchsvolle Frage kann man natürlich nicht eine erschöpfende Antwort erwarten. Doch stellt der vorliegende Band eine recht gute Zusammenfassung der heutigen Einsatzmöglichkeiten einer Reihe von Oxydationsmitteln dar. Behandelt werden Verbindungen der Übergangsmetalle in höheren Oxydationsstufen (Kapitel 1 und 2, Autor: DONALD G. LEE), Selendioxyd (Kapitel 3, Autor: EDWARD N. TRACHTENBERG), Perjodsäure und Bleitetraacetat als Glykospaltungsmittel (Kapitel 4, Autor: A. S. PERLIN), Wasserstoffperoxid und Persäuren (Kapitel 5, Autor: SHELDON N. LEWIS), Ozon (Kapitel 6, Autor: JOHN S. BELEV). Die einzelnen Kapitel sind anhand der zu oxydierenden Substrate unterteilt. Typische Reaktionsbedingungen und mögliche Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung werden angegeben. Manchmal findet man auch Vorschriften zur Herstellung der Oxydationsmittel. Ganz allgemein geht das Buch sehr stark auf die praktischen Gesichtspunkte bei der Anwendung der beschriebenen Reagentien ein. In dieser Hinsicht besonders gut gelungen scheinen dem Rezensenten die Kapitel 3, 5 und 6. Reaktionsmechanistische Betrachtungen sind nur im Kapitel über Ozonisierungen zu finden. Das ist kein Nachteil, da sich gerade über den Mechanismus der Oxydationsreaktion viele moderne Abhandlungen finden lassen. Dagegen fehlte bisher eine moderne Übersicht der präparativen Möglichkeiten auf diesem Gebiete. Es ist zu hoffen, daß im angekündigten zweiten Band auch Oxydationen mit Bleitetraacetat und Silbercarbonat besprochen werden. Die Beschreibung der präparativen Möglichkeiten dieser zwei Reagentien kommt in dem vorliegenden ersten Band etwas zu kurz. Der Grund könnte darin liegen, daß Blei und Silber wie auch das Quecksilber und Thallium nicht zu den Übergangselementen gehören und deshalb die Besprechung ihrer Verbindungen als Oxydationsmittel nicht unbedingt in das erste und zweite Kapitel paßt.

H. Gerlach

Reaction Mechanisms of Organometallic Compounds. By O. A. REUTOV and I. P. BELETSKAYA. XII + 466 pages. North-Holland, Amsterdam 1968. Bound Hfl 70.–. – The title of the present book (a translation by A. M. A. MINCER) is somewhat misleading in so far as the text deals mainly with organomercury compounds, and the majority of the reactions discussed involve carbanion chemistry. Little or no mention is made of radical and carbene (oid) processes known to be of relevance to the reactions of organomercury compounds. The first chapter reviews the formation, configurational stabilities and reactions of carbanions from an organometallic chemist's standpoint. Chapter 2 deals with redistribution reactions ("metal-metal and radical-radical exchanges") in organometallic compounds. Chapters 3 and 4 discuss respectively the cleavage of carbon metal bonds by halogens ("halodemetalation") and halogen acids ("protodemetalation"). Chapter 5 treats of other reactions of organomercury compounds, including alkylation, acylation and oxymercuration. The final chapter (6) reviews some physicochemical investigations of organomercury compounds in particular their electrochemistry and NMR, Infra-red and Ultra-violet spectra. – The book is not free of minor typographical errors and possibly because it is a translated book the more recent work has not been included (e.g. R. A. BENKESER's work, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 [1966] 2220, on the reactions of the benzyl-Grignard). – The great interest of the present book is that REUTOV and BELETSKAYA, as acknowledged experts in the field, have collected and interpreted their own and some other major scientist's contributions in this field and have presented them in a manner which is both stimulating and interesting to other organometallic chemists.

R. P. A. Sneed

A Programmed Introduction to Gas-Liquid Chromatography. Von J. B. PATTISON. XVI + 303 Seiten. Verlag Heyden, London, in Zusammenarbeit mit Sadtler Research Laboratories, 1969. Broschiert 45 s. – Bei dieser Einführung in die praktische Gaschromatographie handelt es sich um ein didaktisch hervorragendes Lehrmittel. Gemäß der Zielsetzung des Kurses sollte sich der Leser nachträglich im klaren sein über die Terminologie der GLC, über die Arbeitsweise eines Gaschromatographen, über die Wahl der apparativen Parameter so-

wie über die qualitative und quantitative Analyse eines Probe-gemisches. Dieses Ziel wird durch eine aktive Beteiligung des Lesers am Lernprozeß erreicht. Nur aufgrund der richtigen Antwort auf eine Frage am Schlusse jeder Seite gelangt der Lernende zur Fortsetzung des Kurses. In den beiden Kapiteln über die Herstellung von Trennsäulen und die Probegebung wird eine Lernmethode gewählt, bei der fehlende Wörter, die vorher erwähnt wurden, in einen Text eingesetzt werden müssen. – Der Vorteil des programmierten Unterrichts besteht zweifellos darin, daß ein Laie ohne besondere Vorkenntnisse oder ein Laborantenlehrling ohne großes Interesse an der Materie auf spielerische Art in ein Fachgebiet eingeführt wird, ohne die große Aktivierungsenergie zum Lesen eines Standardwerkes aufbringen zu müssen. Ein Nachteil liegt in der unkritischen Behandlung des Stoffes. Dies geht vor allem aus den Antworten zu einem «Criterion Test» hervor, die erkennen lassen, daß nur die Antworten, die der Autor erwähnt, als richtig gelten und daß unterschiedliche Definitionen nicht berücksichtigt werden. – Daß der Autor eher ein guter Didaktiker als ein Gaschromatographie-Spezialist ist, geht weiter aus der Auswahl des Stoffes hervor. Es ist z. B. wenig sinnvoll, dem Anfänger beizubringen, daß die Füllung einer Säule etwa 3 g/m betragen sollte (gilt nur für 3/16 inch o. d.), ihn aber nie mit den Eigenschaften verschiedener Trägermaterialien bekanntmacht. Bei der Behandlung der apparativen Parameter werden einfache Faustregeln zur Optimierung des Trägergasdurchflusses sowie zur Wahl der Ofentemperatur vermißt. – Als Lehrmittel könnte dieser Kurs seinen Platz im Chemiepraktikum einer Mittelschule oder bei der Laborantenausbildung finden, sofern die englische Sprache kein Hindernis darstellt. Es wäre nicht sinnvoll, das Werk zu lesen, ohne dies mit praktischen Experimenten unter der Anleitung eines Lehrmeisters zu verbinden. Als Nachschlagewerk ist es ungeeignet. Zudem geht der Stoff kaum so weit wie die Anleitungen, die von den meisten Instrumentenfirmen direkt mit ihren Gaschromatographen mitgeliefert werden.

R. Flückiger

Introduction to Crystallography. Von Dr. E. SANDS. XII + 165 Seiten. Verlag Benjamin, New York/Amsterdam 1969. Gebunden. – Die 7 Kapitel dieser Einführung in die strukturelle Kristallographie, wie sie ein Chemiestudent heutzutage beherrschen sollte, tragen die Überschriften: I. Kristalle und Gitter, II. Symmetrie, III. Kristallsysteme und Geometrie, IV. Raumgruppen und äquivalente Positionen, V. Röntgenbeugung, VI. Bestimmung der Atomlagen und VII. Einige einfache Strukturen. Es wird eine elementare, aber gute Einführung in alle diese Begriffe gegeben. Die Punkt-Symmetriellehre wird am Beispiel von Molekülen und nicht von «Holzklötzchen» entrichtet, was für einen Chemiker sehr anschaulich ist. Begrüßenswert ist auch die Beigabe von Aufgaben mit Lösungen. Das Buch kann daher als Einführung empfohlen werden.

W. Nowacki

Solid Phase Peptide Synthesis. Von J. M. STEWART und J. D. YOUNG. XII + 103 Seiten. Verlag Freeman, San Francisco/Kent 1969. Gebunden 48 s. – Die von R. B. MERRIFIELD entwickelte Methode der Peptidsynthese am Feststoffträger, bei der die an einem unlöslichen Polymeren verankerte Peptidkette durch wiederholte Operationszyklen stufenweise verlängert wird, ist zweifellos die wichtigste prinzipielle Neuerung der Peptidsynthese in den letzten Jahren. Eine Monographie über diese Methode ist daher willkommen, zumal wenn sie von Autoren stammt, die selbst maßgeblich zur Entwicklung der Merrifield-Technik beigetragen haben. – In vieler Hinsicht ist das Handbuch musterhaft. Die Literatur der Merrifield-Methode ist gründlich (wenn auch nicht vollkommen) erfaßt, und einige nützliche, bisher unveröffentlichte Informationen werden zusätzlich mitgeteilt. Alles zur Arbeit Notwendige ist zusammengestellt, einschließlich der Arbeitsvorschriften für analytische Bestimmungen und einer Liste der kommerziellen Bezugsquellen von Chemikalien, Zwischenprodukten und Apparaten. – Die gewählte Behandlung des Themas birgt aber auch gewisse Gefahren in sich. Laut Vorwort soll das Buch allen Peptidinteressenten dienen – so Biochemikern, Physikochemikern, Pharmakologen und Immunologen – und soll sie dazu befähigen, nach Bedarf selbst Peptide zu synthetisieren. Die detaillierten Strukturformeln, ausführlichen Syntheseschemen usw. entsprechen auch dem Bedürfnis der Nichtspezialisten in der Peptidsynthese. Nun ist aber der Mechanismus der Feststoffträger-Methode derselbe wie in den konventionellen Peptidsynthesen, welche bekannterweise von zahlreichen Neben- und Ausweichreaktionen kompliziert werden. Darüber hinaus muß man noch durch die kinetische Besonderheit des heterogenen Systems und durch Wegfallen der Reinigungsstufen bedingte Komplikationen erwarten. Eine gründliche Kenntnis der

Peptidchemie ist daher sicher auch für den erfolgreichen Einsatz der Merrifield-Methode unumgänglich. Die Autoren setzen wohl diese Kenntnis voraus ("we have assumed that the reader will have a working knowledge of classical peptide synthesis ..."), aber eben bei den Nichtspezialisten, denen das Buch bestimmt ist, wird diese Annahme bestimmt selten gerechtfertigt sein. Zudem wird die Wahrscheinlichkeit von Nebenreaktionen von den Autoren eher unterbetont, oft auch mit dem Hinweis, daß diese oder jene prinzipiell mögliche Nebenreaktion nicht verzeichnet wurde. Das vom Träger abgelöste Rohprodukt muß aber die gesamte Fülle der in allen Synthesestufen in der Peptidkette entstandenen Nebenprodukte enthalten, und es ist daher unwahrscheinlich, daß das Produkt einer gegebenen Reaktion ohne besondere Mühe augenfällig wird. – Bei einer Methode, die auf die Charakterisierung von Nebenprodukten verzichtet, ist die gründliche Identitäts- und Reinheitsprüfung des Endprodukts überwältigend wichtig. Auch das wird im Buch nicht eindringlich genug betont. So wird z. B. die Elementaranalyse, welche bei Peptiden immerhin ein notwendiges, wenn auch nicht genügendes Kriterium bleibt, verächtlich abgetan und die Aminosäurenanalyse – die ihrerseits auch Mängel und Einschränkungen hat – als praktisch einzige quantitative Analysemethoden empfohlen. Die Unterschätzung dieser Problematik geht auch daraus hervor, daß die Autoren unverbindlich von der Synthese dieses oder jenes langkettigen Peptids oder Proteins auch dort sprechen, wo in Wirklichkeit nur ein nicht homogenes, Abdruck teilweise aktives Produkt erhalten wurde. – Infolge dieser ungenügend kritischen Einstellung kann für den mit der Peptidchemie nicht vertrauten Leser der gefährliche Eindruck entstehen, daß die Merrifield-Methode ohne erhebliche Schwierigkeiten zu reinen Endprodukten führt. Mutmaßliche Benutzer dieser Methode ohne große Erfahrung könnten so verleitet werden, zahlreiche Peptide oder gar «Proteine» zweifelhafter Identität oder Reinheit herzustellen. Wenn die Literatur der nächsten Jahre auf diese Weise versucht werden sollte, wäre das wohl ein trauriges Resultat einer an sich höchst interessanten, entwicklungsfähigen und zukunftsreichen Methode.

J. Rudinger

Elektronenmikroskopische Methodik. Von G. SCHIMMEL. VIII + 243 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1969. Gebunden DM 78,-. Als wir an dieser Stelle das entsprechende Buch von REIMER in 2. Auflage besprachen (vgl. *Chimia* 21 [1967] 410), wiesen wir darauf hin, daß die Entwicklung in der Elektronenmikroskopie dahin gehe, Universalwerke zugunsten von Teilmonographien zurücktreten zu lassen. Dies hat sich inzwischen bestätigt und schlägt sich im vorliegenden Buch – sehr zu seinem Vorteil – nieder. Der Autor verzichtet auf enzyklopädische Breite und beschränkt sich auf wenige, essentielle Kapitel, darunter Beugungskontrast, Auflösungs-grenze, Abdruckverfahren, Korngrößenverteilungen, Strahlschäden. Diese Stichworte umreißen die wichtigsten Themen elektronenmikroskopischer Methodik, wie wir aus eigener Praxis bestätigen können. Verdienstvoll ist das Unterfangen des Autors, nicht nur manuelle Methoden vermitteln zu wollen, sondern auch, wie er sagt «den diesen Tätigkeiten vorangehenden und nachfolgenden Denkprozeß». Er weist darauf hin, daß aus elektronenmikroskopischen Bildern oft kühnste Schlüsse gezogen würden, wo der Interpret sich sonst nicht einmal an eine Röntgen-Einkristallaufnahme heranwagen würde. Sobald dieses Bild als Meßwert bzw. Kontrastübertragungsfunktion (G. SCHIMMEL) verstanden wird, verliert es seine scheinbare Einfachheit und bedarf einer sehr sorgfältigen Interpretation. Aus diesem Grunde geht SCHIMMEL von der Bildentstehung als zweistufigem Beugungsprozeß aus und zieht, wo nötig, das lichtoptische Diffraktionsanalogon zum Vergleich heran. Besonderheiten des Bildkontrasts und der Elektronenbeugung erklären sich auf dieser Grundlage besonders eingängig. Gegebenenfalls wird ein Sachverhalt vom Autor auch mathematisch hergeleitet, so etwa bei der Deutung von streaks in Feinbereichs-Elektronenbeugungen. – Die Illustrationen, die prägnante Kürze und die Ausstattung des Buches sind gleichermaßen hervorragend, und man würde es noch mehr empfehlen, wenn es nicht so unmäßig teuer wäre.

R. Giovanoli

Nucleinsäuren. Biochemie und Funktionen. Von E. HARBERS. Einführungen zur Molekularbiologie, Band 1. XII + 216 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1969. Taschenbuch DM 9,-. – Mit diesem Band wird eine Taschenbuchreihe «Einführungen in die Molekularbiologie» begonnen, die in einer Folge von Einzeldarstellungen wichtige und aktuelle Arbeitsgebiete der Molekularbiologie behandeln soll. Der erste Band beschränkt sich nun aber nicht nur auf die Chemie der Nucleinsäuren, ihr Vorkommen und ihre Biosynthese, sondern be-

handelt auch die Proteinbiosynthese, die Steuerung des Zellstoffwechsels (Genregulation), die Biochemie der Mutationen, die interzelluläre Informationsübertragung (Transformation und Transduktion) und das Krebsproblem. Bei diesem Stoffumfang konnte vieles nur sehr knapp dargestellt werden. An Stelle einer umfassenden Abhandlung der einzelnen Themen zeigt HARBERS vielmehr die Zusammenhänge und das Ineinandergreifen der verschiedenen Gebiete der Molekularbiologie auf. In den folgenden Bänden dieser Reihe sollen später zahlreiche der hier berührten Probleme noch ausführlicher behandelt werden. In diesem Sinne dürfte aber von diesem Band *Nucleinsäuren* erwartet werden, daß die Chemie, die Struktur, die Eigenschaften und die Isolierungsmethoden der Nucleinsäuren ausführlicher gestaltet würden (dieses Kapitel zählt nur 31 Seiten). Sonst aber versteht es der Verfasser ausgezeichnet, in leichtverständlicher Art und mit Hilfe zahlreicher anschaulicher Diagramme, Darstellungen und Abbildungen die teilweise erst kürzlich entdeckten Funktionen der Makromoleküle in der Zelle zu erläutern. Besonders hervorzuheben ist, daß es HARBERS gelang, auch die neuesten Arbeiten (bis Frühjahr 1969) in dieses Taschenbuch aufzunehmen. Auf Literaturzitate wurde bewußt weitgehend verzichtet; am Ende jedes Kapitels sind fünf bis zehn Übersichtsartikel oder grundlegende Arbeiten erwähnt. So ist es unvermeidlich, daß viele Experimente und Resultate ohne Angabe der Literaturstelle und der Autoren genannt werden, was sicher von vielen Lesern als Mangel empfunden werden wird. Dieser Band kann Studierenden der Biochemie, der Biologie und der Medizin sowie allen biologisch Interessierten als Einführung in die Funktionen der Nucleinsäuren empfohlen werden. Als erstes deutschsprachiges Buch dieser Art wird es sicher vielerorts sehr geschätzt sein.

H. Türler

Differentialthermoanalyse. Von D. SCHULTZE. Physikalisch-chemische Trenn- und Meßmethoden, Band 14, herausgegeben von E. KRELL. 335 Seiten. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1969. Gebunden MDN 58,-. – Mit diesem Buch wird in der deutschsprachigen Literatur erstmals eine zusammenfassende Übersicht auf dem Gebiet der Differenzthermoanalyse (DTA) gegeben. – In einer einfachen Darstellung hat der Autor die theoretischen Grundlagen und die allgemeinen Anwendungen behandelt. – Die quantitative Auswertung von DTA-Diagrammen wird in einer Gegenüberstellung der wichtigsten Arbeiten der Literatur diskutiert, auch im Hinblick auf die Untersuchung der Reaktionskinetik. – Der Anwendungsbereich der Apparaturen zur Differenzthermoanalyse ist weitgehend von der Art der Aufbauelemente abhängig. Die separate Behandlung von Bauteilen und ihren Funktionen gestattet deshalb dem Leser, die Beurteilung von Apparaturen sowie deren Einsatz besser abschätzen zu können. – Das Gebiet der kombinierten Untersuchungsmethoden ist sehr vielseitig, wobei die simultane DTA/Thermogravimetrie im Vordergrund steht. Außerdem sind auch Kombinationen der DTA mit gasanalytischen Untersuchungen, Leitfähigkeitsmessungen und Röntgenbeugungsversuchen beschrieben, welche die Aushaufähigkeit dieser Methode zeigen. – Die Zusammenhänge der einzelnen Kapitel werden durch Querverweise unterstützt. Die Dokumentation ist auf eine gute Auswahl der umfangreichen Literatur beschränkt (etwa 1000 Referenzen). Trotz der Ausführlichkeit konnte ein großer Teil des Stoffes nur einführend behandelt werden. – Zusammenfassend kann gesagt werden, daß dieses Buch als eine der vollständigsten Einführungen in dieses Gebiet bezeichnet werden darf.

H. G. Wiedemann

Handbuch der Lebensmittelchemie. Herausgegeben von L. ACKER, K.-G. BERGNER, W. DIEMAIR, W. HEIMANN, F. KIERMEIER, J. SCHÖRMÜLLER, S. W. SOUCL. Band VII: *Alkoholische Genußmittel*. XX + 742 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968. Gebunden DM 220,- (Suskrptionspreis DM 176,-). – Der klar gegliederte Band umfaßt die Hauptkapitel «Alkoholische Gärung», «Bier», «Wein» und «Branntweine». Die Kapitel «Wein» und «Branntwein» sind durch ausführliche Kapitel über die entsprechende Analytik ergänzt. Kurze, aber informationsreiche Abschnitte weisen jeweils auf alle jene deutschen gesetzlichen Bestimmungen und Beurteilungsgrundlagen hin, welche die behandelten Genußmittel betreffen. Im Kapitel, das den Verlauf der alkoholischen Gärung nach dem neuesten Stand des Wissens ausführlich beschreibt, wird zudem den Inhaltsstoffen der Gärhefen eine ausführliche Aufzählung und Beschreibung zuteil. Beim Kapitel über das Bier liegt der Schwerpunkt des behandelten Stoffes stark auf der technologischen Seite der Bierbereitung und -lagerung, welche allerdings eine wichtige Voraussetzung für die lebensmittelchemische Beurteilung darstellt.

Leider kommen dann die spezifisch chemischen Aspekte, wie z.B. die Chemie der Hopfenbitterstoffe, nur in summarisch beschreibender Weise zur Sprache. Zudem kann man sich des Eindrucks nicht erwehren, daß die Ausführungen über die ernährungsphysiologische Bedeutung und eine «gewisse» Heilwirkung des Bieres nicht ganz frei von subjektiven Tendenzen sind. Demgegenüber erfahren in verschiedenen Kapiteln die Inhaltsstoffe des Traubensaftes und des Weines wie auch ihre mannigfachen Veränderungen und Umwandlungen eine ausführliche Beschreibung. Dabei kommen die allgemeinen önologischen und die technologischen Aspekte der Weinbereitung, die im Zusammenhang mit dem Chemismus von besonderem Interesse sind, keineswegs zu kurz. Eine gewisse Gedrängtheit des Stoffes ließ sich allerdings angesichts der Problemfülle nicht umgehen. Keine Einschränkung wurde indessen der Beschreibung analytischer Methoden auferlegt, wobei höchstens ein Ausblick auf die Analytik mit modernsten chromatographischen Methoden fehlt. – Ebenso wie bei Traubensaft und Wein sind die zahlreichen Komponenten der verschiedenen Branntweine eingehend beschrieben. Von den neuesten Ergebnissen gaschromatographischer Untersuchungen wird dabei ausführlich in Figur und Wort berichtet. Auch hier werden die zum Teil recht unterschiedlichen Herstellungs- und Destillationsmethoden der zahlreichen Branntweinarten übersichtlich und prägnant dargestellt. Beispielsweise werden die Unterschiede in den Herstellungsverfahren von Cognac und Armagnac klar erläutert. Ferner werden u.a. die verschiedenen Herstellungsverfahren der Branntweine Gin, Genever, Wachholder und Steinhäger einander gegenübergestellt. Nicht zuletzt sei erwähnt, daß gar die drei Sterne des Cognac eine rechtliche Interpretation finden.

E. Baumgartner

Solute-Solvent Interactions. Von J.F. COETZEE und C.D. RITCHIE. XIV + 653 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Gebunden \$ 29.50. – In der klassischen Chemie wurden Wechselwirkungen zwischen gelösten Molekülen oder Ionen und dem Lösungsmittel nur wenig beachtet. Die Entwicklung der physikalischen Chemie, der Chemie industrieller Prozesse, der Metallkomplexchemie und (in neuerer Zeit) der Biochemie bringt allmählich breiteren Kreisen zum Bewußtsein, wie stark die von den Chemikern untersuchten Prozesse vom Medium abhängig sind. Zusammenfassende Darstellungen der Beziehungen zwischen Solvat und Solvens existieren bis jetzt jedoch kaum. Das von COETZEE und RITCHIE herausgegebene Buch behandelt in acht von insgesamt zwölf Autoren geschriebenen Kapiteln wichtige Aspekte der Lösungsmittelinflüsse. Trotz der großen Zahl von Autoren ist es den Herausgebern gelungen, eine abgerundete Darstellung des Gesamtgebietes vermitteln zu können: Merkwürdig ist einzig, daß die hydrophoben Wechselwirkungen in diesem Werk kaum behandelt werden. Hängt dies damit zusammen, daß das Frank-Kauzmann-Scheraga-Konzept der hydrophoben Wechselwirkungen in jüngster Zeit von verschiedener Seite erneut in Frage gestellt wurde? Gesamthaft gesehen würde es uns nicht wundern, wenn dieses Buch von COETZEE und RITCHIE in zehn Jahren als klassisches Werk der Solvat-Solvens-Beziehungen bezeichnet werden wird.

H. Zollinger

Die Grundlagen der Verfahrenstechnik in der Lebensmittelindustrie. Von M. LONCIN. Grundlagen der chemischen Technik, herausgegeben von H. MOHLER, O. FUCHS, H. KRAUSSOLD und K. DIALER. 976 Seiten. Verlag Sauerländer, Aarau und Frankfurt am Main 1969. Gebunden sFr. 120.–. – Als Grundlage zu diesem monumentalischen Werk diente das in französischer Sprache erschienene Buch des Verfassers *Les opérations unitaires du génie chimique*. Der Autor hatte sich bei der Umarbeitung seines Originalwerkes das Ziel gesetzt, die modernen Methoden der Verfahrenstechnik an die besonderen Erfordernisse der Lebensmittelindustrie anzupassen und damit eine völlig neue Disziplin ins Leben zu rufen (S. 32). – Das Buch bietet in insgesamt 8 Kapiteln eine umfassende Darstellung der wichtigsten mechanischen und thermischen Einheitsverfahren. Eine Darstellung, welche sich durchaus mit den Standardwerken der chemischen Verfahrenstechnik messen kann. In drei weiteren Kapiteln werden spezielle lebensmitteltechnologische Themen, nämlich Gärung, Pasteurisieren, Sterilisieren (Kapitel 6), Reinigung und Desinfektion (Kapitel 11) und Werkstoffe (Kapitel 12) eingehend behandelt. Aber auch die übrigen Kapitel enthalten zahlreiche Hinweise auf die Anwendung der Gesetze des Impuls-, Wärme- und Stoffaustausches in den Verfahren der Lebensmittel- und verwandten Industrien. Am Schluß jedes Kapitels werden auf einigen Seiten die wichtigsten Gesichtspunkte zur Auswahl der Apparate für die Verarbeitung von Lebensmitteln erörtert. – Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß das vorliegende Buch

von Professor LONCIN ein stark verfahrenstechnisch orientiertes Lehr- und Nachschlagewerk ist, in welchem die Beziehungen zu den physikalischen, chemischen, organoleptischen und diätetischen Besonderheiten der Rohstoffe und Fertigprodukte der Lebensmittelindustrie als Leitfaden dienen, jedoch nicht überall in gleichem Maße berücksichtigt wurden. Während einige Kapitel (z.B. Verdampfen) fast ausschließlich der Lebensmittelindustrie gewidmet sind, vermißt man an anderen Stellen jeglichen Hinweis auf Lebensmittel, wie z.B. in den Abschnitten 10.1.3 und 10.1.4 über Rheologie und Korngrößenverteilung. – Die hervorragende Arbeit der Übersetzer verdient besondere Erwähnung. Der Text ist flüssig und leicht verständlich. Doch wäre es zweckmäßig gewesen, die in der Übersetzungssprache üblichen Bezeichnungen zu benutzen, so z.B. φ für die relative Luftfeuchtigkeit (im Original h_r) und Sorptionsisotherme anstatt Hygroskopie. Ganz besonders gilt dies für die in Frankreich eingebürgerte Druckeinheit Pascal, welche für den deutschsprachigen Leserkreis durch Nm^{-2} oder 10^{-5} bar hätte ersetzt werden sollen. Zumindest wäre ein entsprechender Vermerk unter den Formelzeichen angebracht gewesen. – Abschließend kann festgehalten werden, daß der Autor mit seinem Buch dem interessierten Leser ein potentielles Werkzeug in die Hand gibt, mit welchem ein jeder auf seinem Gebiet die traditionelle Schwäche der lebensmittelverarbeitenden Industrien, die Empirie, wirksam bekämpfen kann. Ob allerdings diese vom Autor geschaffene neue Disziplin, nämlich die betont verfahrenstechnisch orientierte Darstellung der Lebensmittelverarbeitung, sich gegen die beiden heute üblichen Darstellungen, die produktorientierte «Food Technology» und die prozessorientierte «Food Engineering» durchsetzen kann, wird erst die Zukunft zeigen müssen. Jedenfalls kann das Buch jedem Lehrer, Wissenschaftler, Ingenieur und Techniker wärmstens empfohlen werden, der am Eindringen der Verfahrenstechnik in die Lebensmittelindustrie und -forschung theoretisch oder praktisch mitwirken will.

S. Göl

Inverse Polarographie und Voltametrie. Par R. NEEB. XII + 256 pages. Verlag Chemie, Weinheim 1969. Relié DM 48.–. – Cet ouvrage est l'un des premiers exclusivement consacré à cette technique polarographique, technique qui prend un essor considérable dans l'analyse des submicrotraces des éléments et même, dernièrement, pour la détermination de traces de substances organiques. – Le chimiste analyste est donc directement concerné par cette méthode dans laquelle, dans une première phase, on concentre l'élément à doser par réduction de l'ion sur la goutte de mercure. Le métal s'amalgame. Lors d'un balayage du potentiel, il se réoxyde et le courant qui en résulte est une mesure de la concentration de l'élément considéré. Ce livre est fort bien fait; l'auteur ne s'embarrasse pas de longues démonstrations, mais il donne les formules essentielles, indispensables à une étude analytique complète. Chaque chapitre est complété par une bibliographie judicieusement sélectionnée qui s'étend jusqu'en 1967. – L'introduction est consacrée à des définitions claires qui permettent de distinguer polarographie et voltamétrie et ceci est d'autant plus nécessaire que la nomenclature des méthodes d'électroanalyse varie d'un auteur à l'autre. – Après une description courte mais très suggestive des bases fondamentales de la polarographie inverse, l'auteur traite de la préélectrolyse, puis, dans le chapitre suivant, des conditions de réoxydation de l'élément amalgamé. On y trouve, entre autres, les techniques de la voltamétrie, de la polarographie alternative, de la chronopotentiométrie et de la coulométrie. Le chapitre 4 comprend une description détaillée de l'appareillage, des électrodes et des cellules. Les deux chapitres suivants sont consacrés aux dosages des éléments et l'ouvrage se termine par la description des méthodes d'analyse des éléments terminés dans les alliages ferreux et non ferreux, dans les minerais, les eaux, les substances organiques et biologiques. – Enfin, l'auteur donne une liste des ouvrages et périodiques consultés, dont il a tiré la bibliographie. – Cet excellent ouvrage aux exposés clairs et succints est à recommander.

D. Monnier

Die Zusammensetzung der Lebensmittel (Nährwert-Tabellen). III. Lieferung. Herausgegeben von S.W. SOUČI, W. FACHMANN und H. KRAUT, bearbeitet von H. BOSCH. 200 Tabellenblätter. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1969. – Mit der dritten Lieferung von zusätzlichen 200 Tabellenblättern liegt das in seiner Konzeption einmalige und in seiner Bedeutung kaum zu überschätzende Werk dem Grundsatz nach fertig vor. Zahlreiche neue Tabellen sind namentlich bei den Käsesorten, bei Speisefetten und Ölen, bei Fleisch, Würsten und Seefischen, ferner bei Obstkonserven und Konfitüren eingefügt worden. Wie die Tabellenummerierung erkennen

läßt, sind damit noch nicht alle ursprünglich vorgesehenen Lebensmittel aufgenommen worden. Dafür haben einzelne Lebensmittelkategorien eine wesentliche Erweiterung und für die praktischen Bedürfnisse nahezu vollständige Behandlung erfahren. So sind namentlich die verschiedenen Fleischsorten und Innereien von Hammel, Kalb, Rind und Schwein in ihrer Zusammensetzung und in ihrem Nährwert nun sehr schön vergleichbar. In umfassender Weise werden im übrigen die zahlreichen Käsesorten, die verschiedenen Fischarten sowie Obst und Gemüse dargestellt. Auf die interessante Vergleichsmöglichkeit der nur belanglos differierenden Zusammensetzungen von rohem und raffiniertem Rohrzucker sei nur nebenbei hingewiesen. – Wenn auch die zwei Ringhefte nun dem Grundsatz nach abgeschlossen sind, so ist doch vorgesehen, durch fortlaufende Lieferung von korrigierten und Ergänzungsblättern die Sammlung durch weitere Informationen nicht nur fortzusetzen und damit zu bereichern, sondern auch die Einflüsse veränderter Bedingungen sowohl in der Landwirtschaft wie auch in der Industrie korrigierend zu verwerten. Ebenso sollen die Fortschritte der Analytik ständig berücksichtigt werden. Diese Zusicherung verleiht dem wichtigen Tabellenwerk seine bleibende große Bedeutung auch für die Zukunft. – Das Vorwort erwähnt, daß die Tabellen nicht zuletzt als Hilfsmittel der Lebensmittelüberwachung gedacht sind. Für diesen Zweig der Lebensmittelwissenschaft ist die Kenntnis namentlich spezifischer Bestandteile und ihre Anteile vielfach von entscheidender Bedeutung. Es wäre daher wünschbar, wenn solche Komponenten samt ihren Schwankungsbreiten unter «Sonstiges» noch in vermehrtem Maße Aufnahme finden könnten, wie z. B. das Solanin bei den Kartoffeln, die unverseifbaren Komponenten der Speisefette und -öle, u. a. In diesem Sinne würde den Analytiker auch die Fettsäurezusammensetzung der Speisefette und -öle ganz besonders interessieren. Die Beschränkung auf die Angabe der essentiellen Fettsäuren ist zwar für den Diätetiker von erster Bedeutung, doch fallen in der Regel bei der Fettsäureanalyse auch die Anteile der übrigen wichtigen Fettsäuren an, so daß deren Angabe im selben Zuge erfolgen könnte. Dabei wäre die Angabe der statistisch gesicherten Schwankungsbreite, die bei den übrigen Komponenten die angegebenen Mittelwerte erst richtig charakterisiert, auch hier von besonderer Bedeutung. E. Baumgartner

Handbuch der Lebensmittelchemie. Herausgegeben von L. ACKER, K.-G. BERGNER, W. DIEMAIR, W. HEIMANN, F. KIERMEIER, J. SCHÖRMÜLLER und S. W. SOUČI. Band III, Teil 1 und 2: *Tierische Lebensmittel.* Seiten XXXII + 1-877 und XVI + 879-1641. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968. Gebunden DM 490,- (Subskriptionspreis DM 392,-). – Wie sehr der Wissensstoff der Lebensmittelchemie in den letzten dreißig Jahren angewachsen ist, mag am Umstand ersehen werden, daß das Stoffgebiet über die tierischen Lebensmittel, das in der früheren Auflage in einem Band Darstellung finden konnte, in der vorliegenden Auflage auf 2 Bände angewachsen ist. Dabei gewinnt man durchwegs den Eindruck, daß der Sachinhalt wesentlich konzentriert und vertieft wurde, so daß die Fülle des Gebotenen unverhältnismäßig stärker angestiegen ist, als die Seitenzahl allein es auszuweisen scheint. – Die Ausweitung des behandelten Stoffes betrifft nun nicht nur die eigentlich lebensmittelchemischen Aspekte. Gerade am großen Kapitel Milch, das mehr als ein Drittel des ersten Teilbandes füllt, wird es augenfällig, wie viele andere Disziplinen außer der eigentlichen Chemie zur umfassenden Darstellung eines Lebensmittels beansprucht werden müssen. So kommt bei der Beschreibung dieses Lebensmittels neben einem Exkurs über die wirtschaftliche Bedeutung auch die Physiologie der Entstehung und Gewinnung der Milch zur Sprache, ferner die Einflüsse auf die Zusammensetzung, die vom Milchtier selbst ausgehen. Ein besonders wichtiges und ausführliches Kapitel ist der Mikrobiologie der Milch gewidmet. Neben der Besprechung technologischer Probleme der Gewinnung und Verarbeitung nimmt naturgemäß die Analytik einen recht großen Raum ein. Diese vielseitige Beleuchtung, die ein Lebensmittel im Rahmen eines Handbuchs erfahren muß, weist mit Deutlichkeit auf den ersten Band zurück, in welchem dargelegt wird, daß die ganzheitliche Beschreibung der Lebensmittel heute nur noch in der Form einer vielfältigen Disziplin erfolgen kann: der Lebensmittelwissenschaft. In etwa gleichem Umfange wie die Milch werden die geschichtlichen, chemischen, mikrobiologischen, technologischen und analytischen Aspekte des Käses, seiner Herstellung und Prüfung behandelt. Daneben erfahren auch die übrigen Milchprodukte (Butter, Joghurt, UP-Milch usw.) eine ausführliche Beschreibung. – Der zweite Teilband enthält die Hauptkapitel Eier, Fleisch und Fische. Am meisten Information über eigentliche lebensmittelchemische Probleme enthalten die Abschnitte über Fleisch und Fleischwaren. Nicht nur wird der Zusammensetzung in dieser Hinsicht großer Platz

eingeräumt, es kommen auch die chemischen Veränderungen beim Lagern, Reifen und Verarbeiten in ausgedehnter Weise zur Sprache. Wie nicht anders zu erwarten ist, werden die lebensmittelchemischen Probleme von der warenkundlichen, technologischen und mikrobiologischen Seite her in interessanter und umfassender Weise ergänzt. Demgegenüber sind die Ausführungen über Fische, Krebse und Weichtiere vorwiegend systematischer und technologischer Natur, die indessen auf ihre Weise das lebhafteste Interesse des Lebensmittelwissenschaftlers wecken. – Das Kapitel über Eier ist wiederum ein sehr schönes Beispiel für die umfassende monographische Beschreibung eines Lebensmittels mit all seinen physiologischen, anatomischen, chemischen und technologischen Aspekten. Allen erwähnten Abschnitten sind wie üblich wertvolle lebensmittelrechtliche Hinweise angefügt. – Die sachliche und redaktionelle Gestaltung läßt kaum irgendwelche Wünsche offen, insbesondere wenn man bedenkt, wie Literaturzitate den gebotenen Stoff indirekt ganz erheblich erweitern. Der vorliegende Doppelband reiht sich daher in vorbildlicher Weise den bereits erschienenen Teilen an und erhöht die Ungeduld auf die Herausgabe der drei letzten Bände des großen Gesamtwerkes. E. Baumgartner

Physical Methods in Macromolecular Chemistry, Vol. 1. Herausgegeben von B. CARROLL. XII + 385 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Gebunden \$ 17.75. – Der erste Band dieser neuen Reihe enthält sechs Aufsätze: Surface Chemistry and Polymers (M. ROSSOFF), Internal Reflection Spectroscopy (J. K. BARR und P. A. FLUORNAY), Electric Properties of Synthetic Polymers (E. O. FORSTER), Assessing Radiation Effects in Polymers (P. Y. FENG und E. S. FREEMAN), Fluorescence Techniques for Polymer Solutions (D. J. R. LAURENCE), Insoluble Polymers: Molecular Weights and Their Distributions (H. C. CHEUNG). Die Titel zeigen, daß der Herausgeber meist solche Gebiete ausgewählt hat, von denen noch keine zusammenfassenden Darstellungen vorlagen. Der Grund dafür dürfte sein, daß diese Methoden vom Großteil der Makromolekularwissenschaftler nicht oder nur selten verwendet werden. Mit dieser Auswahl der Themen stellt sich aber der Herausgeber gegen seine eigene Richtlinie, nämlich dem Forscher einen leichten Zugang zu besonders wichtigen physikalischen und physikalisch-chemischen Methoden der Makromolekularen Chemie zu verschaffen. Diesem Ideal genügen eigentlich nur zwei der sechs Artikel, nämlich die von BARR/FLUORNAY und LAURENCE. Hier findet man Informationen über das Prinzip der Methode, die Apparate und die möglichen Anwendungen. Der sehr breit (108 Seiten) angelegte Artikel von ROSSOFF ist anregend und gut geschrieben, aber eigentlich fehlt am Platze. Man erfährt nämlich eine Menge über Spreitungen, Adsorption und kritische Oberflächenspannungen, aber praktisch nichts über die Methoden, denen diese Reihe doch gewidmet ist. So fehlt z. B. eine Diskussion der Bestimmung der Rauigkeit der Oberflächen, ohne die ein Vergleich der experimentell bestimmten kritischen Oberflächenspannungen verschiedener Polymerer fragwürdig ist. Die beiden Artikel von FORSTER und FENG/FREEMAN behandeln auf relativ wenigen Seiten (46 bzw. 64) sehr große Gebiete; die Information über diese Methoden erhält man wohl besser aus den einschlägigen Monographien. Im Beitrag von CHEUNG ist die Informationsdichte nicht sehr hoch. Fazit: das Buch ist weniger ein makromolekulares Gegenstück zu solchen bekannten Reihen wie «Physical Methods in Chemical Analysis» (Academic Press) oder «Physical Methods in Organic Chemistry» (Interscience), es ist vielmehr eine Fortsetzung der «Advances in ...», «Reviews in ...», «Progress in ...» usw. unter anderem Titel. Damit sei nichts gegen die Qualität der meisten Artikel gesagt; es decken sich nur halt nicht Titel und Inhalt. Das Buch ist wie alle Bücher von M. Dekker glänzend ausgestattet; der Preis von etwa 20 Rappen pro Seite allerdings sehr hoch. H.-G. Elias

Mineralöle und verwandte Produkte. Herausgegeben von C. ZERBE. 2., neubearbeitete und erweiterte Auflage in 2 Bänden mit 847 bzw. 969 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1969. Gebunden DM 348,-. – Das im deutschen Sprachbereich wohl umfassendste Handbuch über Mineralöle und verwandte Produkte, der «Zerbe», liegt in seiner zweiten Auflage vor. Daß ein Werk, dessen Titel die sachkundige Darstellung eines so überaus großen Gebietes, wie es die Mineralöle sind, beansprucht, nur von einem größeren Verfasserkollegium geschrieben werden kann, ist selbstverständlich. Was vorgestellt wird, ist das Werk von 42 Spezialisten, deren Aufgabe es war, in umfassender Weise die Untersuchung, Kennzeichnung und Bewertung von Mineralöl- und Syntheseprodukten im weitesten Sinne in Form eines Handbuchs darzustellen. Die seit dem Erscheinen der ersten Auflage (1952) auf diesem Gebiet in großer Zahl gemachten neuen Erkenntnisse erforderten eine vollständige Über-

arbeitung und Erweiterung des ganzen Stoffgebietes. – Der erste Band enthält im wesentlichen folgende Kapitel: Bestimmung der physikalischen Kenngrößen von Mineralölprodukten, wie Dichte, Viskosität, optische, elektrische und kalorische Eigenschaften (108 S.), die chemischen Prüfungen, die gebräuchlichsten Methoden der Elementaranalyse, Asche-, Wasser- und Asphaltgehalt, Kohlenwasserstoff-Gruppenanalyse (47 S.) sowie Teil I der spektroskopischen Methoden: Infrarot- und Ramanspektroskopie (121 S.). Es folgt Erdöl, dessen Vorkommen, seine chemische Zusammensetzung sowie die Verarbeitung und Verwendung eingeschlossen die Beschreibung der daraus gewonnenen Produkte, deren Eigenschaften, Prüfung und Normung (246 S.). Die Kraftstoffe für Otto-, Diesel- und Flugmotoren werden zudem noch separat behandelt (213 S.). Im zweiten Band wird zum Teil detailliert in die Problematik der Anwendung und Prüfung der gebräuchlichsten Schmierstoffarten eingegangen, mit Einschluß der synthetischen Öle und Fette (387 S.). Auch die Produkte und Verfahren der Erdöl verarbeitenden Industrie finden Erwähnung (Teer, Erdöl- und Montanwache, Hydrierung, Hydroformylierung). Kürzere Kapitel sind den natürlichen, pflanzlichen und tierischen Ölen, Fetten, Harzen und Wachsen gewidmet (138 S.). Teil II der physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden befaßt sich mit UV-Emissionsspektroskopie, Gaschromatographie, Kernresonanz und Massenspektrometrie (142 S.). – Die Gliederung des Stoffes wurde größtenteils von der 1. Auflage übernommen. Einige überholte Kapitel (Torf, Putzöle, Rennkraftstoffe usw.) wurden gestrichen. Andererseits beansprucht die Besprechung der Kraft- und Schmierstoffe, besonders solcher für die Flugindustrie, in der neuen Ausgabe wesentlich mehr Raum. Für den Praktiker besonders wertvoll sind die Übersichtstabellen der physikalisch-chemischen Kenndaten und Eigenschaften, der Flug- und Fahrzeugbetriebsstoffe sowie die konzentrierte, aber meist genügend ausführliche Darstellung einer großen Zahl bewährter Prüf- und Nachweisverfahren. Vermißt wird hier und da ein detaillierteres Eingehen in die prinzipielle Zusammensetzung (Additivierung) dieser Produkte; der Leser muß sich oft mit allgemeinen Hinweisen auf Oxydationsinhibitoren, Detergentien usw. begnügen. Anscheinend divergierten die Auffassungen der Autoren, wie weit der Rahmen dieses Handbuches gefaßt werden soll, beträchtlich. Sonst wäre es kaum verständlich, daß z. B. die Behandlung der Otto- und Dieselmotorenstoffe 115 Seiten beansprucht, währenddessen die Fahrzeugmotorenöle, die in den letzten Jahren ganz entscheidende Entwicklungen verzeichneten, sehr summarisch in knapp 17 Seiten besprochen werden. Andererseits geht die ausführliche und detaillierte Behandlung der Spektroskopie (IR, NMR, MS) eindeutig über den Rahmen eines Mineralöl-Handbuches hinaus. Zur Orientierung auf diesen Gebieten existieren heute genügend gute Spezialwerke, die in den meisten Fällen ja ohnehin beigezogen werden. Eine kurze Zusammenfassung der Methodik mit entsprechenden Literaturangaben hätte hier vollauf genügt. – Das Gesamtsachverzeichnis im zweiten Band ist zwar ziemlich umfangreich, weist aber noch Lücken auf, die eine rasche Orientierung erschweren. (Weshalb finden sich z. B. unter dem Stichwort «Additive» nur solche für Heizöle?) Außer der seltsamen Gliederung der physikalisch-chemischen Analyseverfahren in zwei separaten Teilen, ist der Aufbau und die Ausstattung des Werkes gut. Besonders wertvoll sind die jedem Abschnitt beigelegten zahlreichen, teilweise bis 1968 nachgeführten Literaturangaben. Zu wünschen wäre, daß die Herausgeber künftige Neubearbeitungen nach kürzerer Zeit vornehmen würden, um das Werk up to date zu halten; dem steht

allerdings der dem Umfang nach zwar angemessene, aber für kurzfristige Neuanschaffungen doch hohe Preis gegenüber. Es besteht kein Zweifel, daß die Neubearbeitung des «Zerbes» einem wirklichen Bedürfnis entsprach und daß in beiden Bänden in konzentrierter Form eine imponierende Fülle nützlicher technischer Informationen vereinigt ist.

K. Banholzer

Weitere eingegangene und angekündigte 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. Gesamtedaktion: J. SCHORMÜLLER. Band IV: *Fette und Lipide*. XXIV + 1111 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1969. Gebunden DM 340,- (Subskriptionspreis DM 222,-).
- Praktikum der Physiologischen Chemie für Mediziner und Naturwissenschaftler.* Von P. SIEGMUND, E. SCHÜTTE und F. KÖRBER. 2., erweiterte und neubearbeitete Auflage. XI + 314 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1970. Broschiert DM 19,80.
- Electronic Structure and Chemical Binding (with special reference to inorganic chemistry).* Von O. K. RICE. XVIII + 511 Seiten. Verlag Dover, New York 1969. Paperback \$ 3,75.
- Physikalische Chemie. Teil I: Einführung in die Gastheorie, Quantentheorie, Thermodynamik.* Von G. M. BARROW. Aus dem Amerikanischen. uni-text, Lehrbuch für Chemiker, Verfahrenstechniker und Physiker ab 3. Semester. 257 Seiten. Verlag Bohmann, Heidelberg/Wien, und Vieweg, Braunschweig 1969. Paperback DM 19,80.
- Advances in Chemical Physics*, Vol. XVI. Herausgegeben von I. PRIGOCINE und S. A. RICE. X + 419 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1969. Gebunden 150 s.
- Die chemische Bindung.* Von C. A. COULSON. XII + 382 Seiten. Verlag Hirzel, Stuttgart 1969. Gebunden DM 32,-.
- The Atlas of Mass Spectral Data.* Herausgegeben von E. STENHAGEN, S. ABRAHAMSSON und F. W. McLAFFERTY. Drei Bände von total 2266 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1969. Alle drei Bände zusammen 1400 s.
- Röntgenspektroskopische Bestimmungen der Atomladungen in Molekülen.* Von R. L. BARINSKI und W. I. NEFEDOW. Übersetzt aus dem Russischen. 273 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1969. Gebunden MDN 38,50.
- An Introduction to Thermogravimetry.* Von C. J. KEATCHE. 59 Seiten. Verlag Heyden, London 1969. Broschiert \$ 4,50.
- Annual Survey of Photochemistry*, Vol. 1. Survey of 1967 Literature. Herausgegeben von N. J. TURRO, G. S. HAMMOND, J. N. PITTS jr. und D. VALENTINE jr. XIV + 588 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1969. Gebunden 190 s.
- Classics in Coordination Chemistry, Part I: The Selected Papers of Alfred Werner.* Translated, edited, and with commentary by G. KAUFFMAN. Classics of Science, Vol. IV. XIII + 190 Seiten. Verlag Dover, New York 1969. Paperback \$ 2,50.
- International Compendium of Numerical Data Projects. A Survey and Analysis.* Produced by CODATA, The Committee on Data for Science and Technology of the International Council of Scientific Unions. XXIII + 295 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1969. Gebunden DM 48,-.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

50 Jahre Sandoz Inc.

Im Juli 1969 beging die SANDOZ INC., Hanover (USA), den 50. Jahrestag ihres Bestehens. Bei einem zur Feier dieses Tages veranstalteten Empfang äußerte sich der Sprecher der Firma wie folgt: «Freude und Dankbarkeit erfüllen uns beim Rückblick auf die Leistungen und das Wachstum unserer Firma in den vergangenen fünfzig Jahren. Gleichzeitig sehen wir mit Genugtuung die fortschreitende Verwirklichung unserer Pläne, die es uns ermöglichen, auf der Schwelle zum nächsten halben Jahrhundert eine noch leistungsfähigere und vielseitigere Organisation zu schaffen.»

Die SANDOZ INC. wurde am 16. Juli 1919 als Tochtergesellschaft der SANDOZ AG, Basel (Schweiz), gegründet. Sie besaß damals in Manhattan 2 Büros und 4 Angestellte.

Als erstes stellte sich die neue Firma die Aufgabe, den amerikanischen Seiden- und Wollfabrikanten Farbstoffe hoher und erprobter Qualität anzubieten. Zu jener Zeit hatte sich Paterson schon lange den Ruf der «Seidenstadt» erworben, weshalb sie natürlich auch einen der Hauptmärkte für solche Erzeugnisse bildete. Die Fabrikanten von Stoffen, Kleidern, Wirkwaren und anderen Modeartikeln aus Seide akzeptierten denn auch rasch die SANDOZ-Farbstoffe, die sich durch außerordentliche Lebhaftigkeit und Echtheiten auszeichneten.

Auch New-England, ein anerkanntes Wollzentrum, wurde ein sehr wichtiges Absatzgebiet für SANDOZ-Produkte. Infolge der rasch wachsenden Nachfrage für Farbstoffe unserer Firma drängte sich die Gründung einer ersten Zweigstelle in Boston auf, zur Beratung der dort ansässigen Wollverarbeiter. Auch ließ die ständig zunehmende

Verwendung unserer Farbstoffe bald einmal deren Fabrikation in den USA zweckmäßiger erscheinen als den Import aus der Schweiz.

Mit der Produktion verbunden ist eine rege Tätigkeit auf dem Gebiet der Forschung und Entwicklung von Farbstoffen und Pigmenten, um den steigenden Anforderungen der sich rasch entfaltenden Textilindustrie gerecht zu werden.

Die Grundlagenchemie wurde demzufolge eine Stärke der Firma SANDOZ; mit zunehmender Größe der Gesellschaft wurde der chemischen Forschung eine bevorzugte Stellung zuteil. Diese Erfahrungen und fundierten Kenntnisse der Chemie bewogen die Firma, ihre Tätigkeit auch auf andere Gebiete auszudehnen. So wurde 1925 – aufbauend auf den Erfolgen und der anerkannten Stellung der SANDOZ auf dem textilen Sektor – zunächst die Pharma-Abteilung gegründet. Beide Gebiete entwickelten sich zur vollen Zufriedenheit, so daß im Jahre 1929 – wiederum basierend auf der intensiven chemischen Forschungstätigkeit – der Entschluß gefaßt wurde, die Fabrikation von Industriechemikalien mit Schwerpunkt auf der Textilindustrie aufzunehmen. Heute ist SANDOZ INC. ein Unternehmen, dessen Haupttätigkeitsgebiete Farbstoffe, Textilchemikalien und Pharmazeutika umfassen.

Der zunehmenden Bedeutung der Firma in Größe und Tätigkeitsbereich entsprachen die Gebäulichkeiten in New York City nicht mehr. Außerdem verlangte auch die Zukunftsplanung neue und geräumigere Bauten. Nach umfassendem Suchen und Abwägen wurde in East Hanover (New Jersey) Land gefunden, welches den Anforderungen der SANDOZ auch für die Zukunft voll entsprach. Gleichzeitig bot diese Gegend gute Lebensbedingungen für die Firmenangehörigen. 1950 begann man mit dem Umzug nach East Hanover, der sich über einige Jahre hinzog. Als erste nahm die Pharma-Abteilung Besitz von der neuen Arbeitsstätte, dann folgten Geschäftsleitung sowie Farbstoff- und Chemikalien-Abteilung. Heute befinden sich in East Hanover die Geschäftsleitung, die Forschungs- und Entwicklungslaboratorien sowie die Fässonierung der Pharma-Abteilung, die Büros der Administration; dann die Leitung, Forschungs- und Entwicklungslaboratorien sowie ein Teil der Einstellbetriebe der Farbstoff- und Chemikalienabteilung. Weitere Fabrikationsbetriebe dieser Sparte stehen in Fair Lawn (Paterson) und Toms River (New Jersey). Die Toms River Corporation ist ein großer Farbstoff-Produktionskomplex, der den Firmen CIBA, GEIGY und SANDOZ gemeinsam gehört.

Heute beliefert die SANDOZ INC. einen wesentlichen Teil der amerikanischen Industrie und hilft mit bei der Erhaltung der Volksgesundheit. SANDOZ-Chemikalien, -Pigmente und -Farbstoffe werden in der Textil-, Papier-, Leder-, Kunststoff-, Metallindustrie und in verwandten Zweigen verarbeitet.

Um den Anforderungen dieser Märkte entsprechen zu können, besitzt die SANDOZ INC. Niederlagen in Hudson (Massachusetts), Charlotte (North Carolina), Cincinnati (Ohio), Los Angeles (California) und in Portland (Oregon). In Anbetracht des Wachstums und der Konzentration der Textilindustrie im Süden wird zur Zeit eine weitere Niederlage in Atlanta (Georgia) erstellt. Warenlager befinden sich in Fair Lawn (New Jersey) und in Appleton (Wisconsin).

Die pharmazeutischen Präparate der SANDOZ werden von den Ärzten in ganz USA verschrieben. Die Pharma-Abteilung hat ein zentrales Auslieferungslager in Chicago (Illinois) und zusätzliche Verteilstellen für Ärzte in allen Landesteilen.

Dies alles ist die SANDOZ INC. heute – eine Gesellschaft, die vor fünfzig Jahren ihre Tätigkeit mit dem Verkauf einer kleinen Gamme von Produkten für die Seiden- und Wollfabrikanten aufgenommen und sich zu einer nationalen Gesellschaft mit vielseitigen Interessen und breiter kaufmännischer Aktivität entwickelt hat, die mit 4 Angestellten ihre Arbeit aufnahm und heute mehr als 1700 beschäftigt.

«Spall Gard» entfernt den Kesselstein aus dem Doppelmantel emaillierter Behälter

Die Kesselsteinbildung vermindert den Wärmedurchgang und verlängert die Reaktionszeit. Oft ist jedoch die Reinigung des Doppelmantels ziemlich problematisch, weil Email und Stahl durch die herkömmlichen, besonders aber durch stark saure Erzeugnisse der Beschädigungsgefahr ausgesetzt sind. Abplatzungen und Schuppenbildungen auf der Innenseite des Apparates sind die Folge. Säure wirkt über Wasserstoffdiffusion durch den Stahl hindurch und zerstört die feste Verbindung zwischen Email und Stahl.

Pfaudler hat deshalb unter dem Markenzeichen «Ionac-Spall Gard» ein Mittel entwickelt, welches bei sachgemäßer Anwendung unge-

fährlich für Email und Stahl ist. Dieses hochwirksame Reinigungsmittel enthält ausgezeichnete Inhibitoren und entfernt bei rechtzeitiger Verwendung sowohl calcium- als auch eisenoxydhaltigen Kesselstein aus dem Doppelmantel.

Die Wirksamkeit von «Spall Gard» ist verblüffend. Sechs Stunden genügen, um mehr als 2 kg Calciumcarbonat (CaCO_3) je m^2 Mantelfläche zu entfernen, was einer geschlossenen Kalksteinschicht von 0,8 mm Dicke entspricht. Auch gegen Rost ist «Spall Gard» gut geeignet. Und seine Reaktionsprodukte sind in Wasser leicht löslich.

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® Cartasoltürkis B-GL flüssig Cartasoltürkis B-GL Granulat

Cartasoltürkis B-GL ist nach Cartasolgelb 3GF und RF der dritte Vertreter einer neuartigen Reihe spezieller SANDOZ-Papierfarbstoffe. Das neue Produkt, zur Klasse der Phthalocyanine zählend, zeichnet sich durch die Reinheit seiner Nuance und die hohe Substantivität zur Cellulose aus.

Es liefert licht- und naßechte Färbungen, ist unempfindlich gegen pH-Schwankungen und Vorleimung bzw. Vorfixierung. Auf ungeleimten Stoffen gefärbt, ergibt Cartasoltürkis B-GL farblose Abwässer.

Die neue Marke wird – wie die anderen Cartasol-Farbstoffe – für Masse- und Tauchfärbungen sowie für die kontinuierliche Färbeweise – in erster Linie für holzfreie, ungeleimte «Tissue»-Papiere – empfohlen. Neben Cartasolgelb 3GF eingesetzt, lassen sich auf geleimten und ungeleimten Papieren lebhafte Grüntöne erzielen.

Die flüssige Handelsform der Cartasolfarbstoffe ist in bezug auf ihre Handhabung in der Papierfabrikation besonders vorteilhaft. Sie erlaubt bei einfacher Anwendung ein sauberes, rationelles Arbeiten. Besonders empfehlenswert ist ihre Verwendung in der Continue-Färberei, wo sie sich ohne Schwierigkeiten durch Volumenmessung dosieren läßt.

Die Granulate verfügen über eine hervorragende Benetzbarkeit und Kaltwasserlöslichkeit, so daß die Farbstofflösungen einfach und rationell zubereitet werden können. (Musterkarte 1482)

® Phobotex FTC neu und Phobotex FTN neu, Originalprodukte der CIBA, sind Hydrophobiermittel auf Basis fettmodifizierter Melaminharze für Cellulose- sowie Synthesetextilien und deren Mischungen. Die beiden Produkte ersetzen die bisherigen Phobotex-FT-Marken und zeichnen sich durch eine Reihe applikatorischer Vorteile aus. Die damit erzielten Ausrüsteffekte sind gekennzeichnet durch den vorzüglichen Abperleffekt, die gute Wasserdichtigkeit, die Luftdurchlässigkeit und die allgemein gute Beständigkeit. Neben dem hervorragenden Wasserabweisend-Effekt wird auch eine Verbesserung der Nähbarkeit und eine gewisse schmutzabweisende Wirkung auf den mit Phobotex FTC neu oder FTN neu ausgerüsteten Textilien erreicht. Phobotex FTC neu eignet sich zudem als Extender in Kombination mit Fluorchemikalien (Zirkular 2302).

® Migafar FS, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein neues Produkt für die Synthesefaserappretur, mit dem gleichzeitig mehrere Ausrüstziele erreicht werden. Die Substrate werden hydrophil, antistatisch und zeigen besonders im Falle von Polyester ein gutes Soil-Release-Verhalten. Die Ausrüstung mit Migafar FS ist wasch- und trockenreinigungsbeständig und besitzt einen angenehmen Griffcharakter. Das Produkt selbst, eine niedrigviskose, klare, praktisch farblose Flüssigkeit mit anionaktiver Reaktion, ist gut lagerbeständig und mit vielen anderen Appreturkomponenten, wie z.B. Uvitex EBF konz., ERN konz. P oder EFT, einbadig kombinierbar (Zirkular 2304).

® = Registrierte Marke.

Erratum

In der Buchbesprechung *Lösungsmittel-Effekte in der organischen Chemie* (s. *Chimia* 23 [1969] 340) soll der Schlußsatz heißen: Wenn im Vorwort hervorgehoben wird, daß das Buch sich nicht nur an den Organiker, sondern ebenso sehr an den Anorganiker wendet, so wäre eine vermehrte Berücksichtigung der Donorzahlen von V. GUTMANN angezeigt gewesen.

O. Schindler



