CHIMIA

HERAUSGEBER: SCHWEIZERISCHER CHEMIKER-VERBAND
ÉDITEUR: ASSOCIATION SUISSE DES CHIMISTES
EDITORE: ASSOCIAZIONE SVIZZERA DEI CHIMICI

Redaktionskommission / Comité de Rédaction / Comitato di Redazione

Prof. Dr. W. BUSER, Bern
Prof. Dr. H. AMMANN, Fribourg
Prof. Dr. E. BRANDENBERGER, Zürich
Prof. E. CHEBBULIEZ, Dr ès sc., Genève
Prof. Dr. W. FEITKNECHT, Bern
Dr. E. JAAG, Biel
Prof. Dr. G. SCHWARZENBACH, Zürich
Prof. Dr. R. SIGNER, Bern
Dr. E. STIRNEMANN, Basel
Dr. P. URECH, Neuhausen

VOL. 11 · 1957

VERLAG H. R. SAUERLÄNDER & CO. AARAU

Buchdruckerei H. R. Sauerländer & Co. Aarau

Originalarbeiten / Liste des publications originales

	Heft Fasc.	Seite Page
Baumgartner W.: Photohalbleiter	4	88
Biétry L.: Warum Substitutionswägung?	4	92
Blom A.V.: Die Automatisierung chemischer Fabriken	1	6
Brühlmann R./L. Piatti: Verbesserte titrimetrische Bestimmung von Bor in Eisenmetallen	7	203
Brunisholz G.: Préparation et utilisation d'un complexonate acide de magnésium	12	363
Brunisholz G.: Sur le fractionnement des terres rares à l'aide de l'acide éthylènediamine-tétraacétique	4	97
Bürer Th./Hs. H. Günthard: Infrarotspektren von Cyclanonen	4	96
Dahn H./Lotte Loewe: Stereospezifität bei der Darzensschen Glycidestersynthese	4	98
Dreiding A.S.: Molekulararchitektur und die lebende Natur	6	152
Egli E.: Gemeinsamer Markt und europäische Freihandelszone	11	329
Erdős P.: Die katalytische Kernreaktion	9	272
Feitknecht W.: Über die γ-Modifikation des Cadmiumhydroxyds	6	166
Freiesleben W./F. Grün: Diamagnetische Nickelkomplexe mit Koordinationszahl 3	9	276
Geiss J.: Über die Geschichte der Meteorite aus Isotopenmessungen	12	349
Goldstein S.: Probleme der Brotmehluntersuchung	6	141
Graf P.: Die Transuranelemente	3	57
Gremminger J./L. Piatti: Betriebsanalytische Schnellbestimmung von Silicium in Gußeisen	2	48, 84
Griessbach R.: Anomale Reaktionen an Ionenaustauschern	2	29
Grob E.C.: Die Mevalonsäure als Vorstufe in der Biosynthese der Carotinoide bei *Mucor hiemalis*	11	338
Grüne A.: Papierchromatographie und Papierelektrophorese 1. Teil	7	173
2. Teil	8	213
Grütter A./W. Buser: Untersuchungen an Mangansedimenten	5	132
Hopff H./P. Jaeger/H. H. Kuhn: Über aromatische Di- und Triepoxyde	4	98
Hopff H./P. Mühlethaler: Zur Kenntnis der N-Vinylimide	11	336
Hopff H./H. R. Schweizer: Über Carbonsäuren des Coronens	4	97
Iberg R.: Zur Kenntnis von Böhmit und Diaspor im Bauxit	1	13
Isler O./H. Gutmann/G. Ryser/P. Zeller/B. Pellmont: Substituierte Propargylcarbinole und ihre hypnotische Wirkung	11	339
Isler O./R. Rüegg/J. Würsch/K. F. Gey/A. Pletscher: Zur Biosynthese des Cholesterins aus β-Hydroxy-β-methyl-δ-valerolacton	6	167
Jacottet C.M.: Arthur Stoll, Begründer des pharmazeutischen Departements der Sandoz AG	4	85
Jaunin R.: La liaison hydrogène et son aspect stéréochimique	3	71
Jaunin R./R. Holl: Sur un nouveau mode d'obtention de composés macrocycliques	10	312
Kistiakowsky G.B.: Stoß- und Detonationswellen	5	124
Krutzsch J.: Die Messung der Dichte poröser und pulveriger Stoffe	11	333
Leuthardt F.: Die Atmungskette	1	1
Loss R.: Viskosimetrischer Verlauf des enzymatischen Stärkeabbaus	9	277
Lüscher E.: Elektronische Geräte in chemischen Laboratorien	2	41
Monnier D.: Le dosage de l'alcool dans le sang et dans l'haleine et les problèmes qu'il pose	1	16
Monnin J.: Recherche sur quelques énolacétates et énoléthers d'esters pyruviques dans les réactions de Diels-Alder	11	337
Nitschmann Hs./H. Wissmann/R. Henzi: Über ein Glyko-Makropeptid, ein Spaltprodukt des Caseins, erhalten durch Einwirkung von Lab	3	76

	Heft Fasc.	Seite Page
Pallmann H.: Wirtschaft und Hochschulen	10	304
Primas H./Hs. H. Günthard: Hochauflösender Kernresonanzspektrograph	5	130
Rickenbacher H. R./M. Brenner: Zur Verbesserung des Nährwertes von Broteiweiß durch Lysin-Beigabe	10	293
Schindler P.: Das Löslichkeitsprodukt des Thallium(III)-oxydes	6	164
Schubert J.: Einige medizinische und biologische Anwendungen von Chelatkomplexen	5	113
Schubert J./A. Lindenbaum/W. Westfall: A Rapid, Quantitative Separation of Traces of Beryllium	2	50
Schwyzer R./B. Iselin/H. Kappeler/B. Riniker/W. Rittel/H. Zuber: Synthese von Hypertensin-Peptiden. Über die partielle Hydrolyse von Hypertensin-Asp-β-amiden zu den entsprechenden Dicarbonsäuren. Hypertensin-II-Analoge	11	335
Scott F. L.: Nitrogen Systems. Part VII: The Kinetics of Ethanolysis of 1-Acylpyrazoles	6	163
Segers J./A. Bruylants: Méthode spectrographique de détection des méthylènes actifs et synthèses de quelques dérivés styryliques et stilbéniques	3	77
Solms J./H. Deuel: Ionenaustauschharze mit Borsäuregruppen	10	311
Testa E./F. Fava: Eine neue Pyridoxaminsynthese	10	310
Testa E./F. Fava: Pyridoxin-Synthese. Herstellung von 2-Methyl-3-Acetoxy-4-Acetoxymethyl-5-Oxymethylpyridin	10	307
Weil K.: Die Viskosität der Hyaluronsäure	6	161
Wibaut J. P.: Über Ozonisierung und Ozonolyse von Aromaten und Heterozyklen im Hinblick auf die Reaktionsfähigkeit des Ringsystems 1. Teil	10	298
2. Teil	11	321
Wilhelm A.: Zum fünfundsiebzigjährigen Bestehen der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie	9	265

Autorenverzeichnis / Table des auteurs

Autoren von Originalarbeiten, Mitteilungen (M), Versammlungen (V) und von besprochenen Büchern (B)

A

Arnet E. B 315

B

Back G. V 103
Baldwin E. B 285
Bamford C.H. B 172
Baumgartner W. 88
Becher H. B 288
Biétry L. 92
Billiter J. B 372
Billmeyer F.W. B 287
Bion F. V 369
Blom A.V. 6
Bodmer A. V 169, 170
Boissonnas R. V 53
Bradley W. V 370
Breckenridge R.G. B 82
Brenner M. 293; V 342
Brezina M. B 171
Britton H.T.S. B 55
Brühlmann R. 203
Brunisholz G. 97, 363; V 103
Brunklaus J.H. B 373
Brunnschweiler E. V 170
Bruylants A. 77; V 103
Buerger M.J. B 81
Burcik E. B 343
Bürer Th. 96; V 103
Buser W. 132; M 24; V 103

C

Calvet E. B 373
Cartmell E. B 372
Chopard-dit-Jean L. V 103
Comings E.W. B 81
Criegee R. V 104
Czepelak V. B 373

D

Dahn H. 98; V 103
Dainton F.S. B 259
Deuel H. 311
Dolch H. B 288
Dorms H. B 288
Dreiding A.S. 152
Dünkelberg E.A. M 24

E

Eggert J. V 170
Egli J. 329
Eichenberger J. V 368
Eichholtz F. B 373
Eigen M. V 52
Eirich F.R. B 208
Elderfield R.C. B 172, 259
Elliott A. B 172
Emeléus H.J. B 55
Erdős P. 272

F

Fava F. 307, 310; V 342
Feitknecht W. 166
Ferrero A. M 23
Finkelnburg W. B 54
Foerst W. B 286
Fowles G.W.A. B 372
Freiesleben W. 276
Fuchs O. B 258

G

Geiß J. 349
Gey K.F. 167; V 342
Gildemeister E. B 285
Gold V. B 55
Goldstein S. 141
Graf P. 57
Graff S. B 259
Greenstein J.P. B 171
Gremminger J. 48, 84
Grießach R. 29
Grigull U. B 286
Grob C.A. V 104; B 286
Grob E.C. 338; V 342
Grün F. 276
Grüne A. 173, 213
Grünewald H. B 285
Grütter A. 132; V 103
Guex W. V 103
Günthard Hs.H. 96, 130; V 103
Gutmann H. 339; V 343
Guyer A. V 169

H

Haas H. B 316
Haddow A. B 171
Hahn E.E. B 82
Haïssinsky M. B 286, 287
Hanby W.E. B 172
Hasler A. V 370
Hassel O. V 284
Heinrich H.C. B 373
Henzi R. 76; V 103
Hey D.H. V 207
Hoffmann F. B 285
Hoffmann H. V 342
Holl R. 312; V 342
Hölzel S. B 172
Honegger E. V 170
Hopff H. 97, 98, 336; V 103, 169, 342
Horber E. V 369
Houwink R. B 343
Hove H. vom, V 53
Hückel W. B 82

I

Iberg R. 13
Ingold C.K. V 106; B 260
Iselin B. 335
Isler O. 167, 339; V 103, 342

J

Jacottet C.M. 85
Jaeger P. 98; V 103
Jahr K.F. B 171
Jander G. B 171
Jaunin R. 71, 312; V 342
Johnson A.W. V 105

K

Kaindl K. B 172
Kappeler H. 335
Ketelaar J.A.A. V 135
Kinney G.F. B 315
Kirk R.E. B 259
Kistiakowsky G.B. 124
Klemm W. B 135, 288
Kobe K.A. B 287
König R. B 288
Korndorf B.A. B 285
Kratzer A. B 288
Krutzsch J. 333
Kuhn H.H. 98; V 103

L

Leffler J.E. B 172
Leuthardt F. 1
Lichtenberg G.C. B 55
Lindenbaum A. 50
Linser H. B 172
Lipp W. B 259
Loewe Lotte, 99; V 103
Lonsdale Kathleen, V 371
Loß R. 277
Lotze F. B 288
Lüscher E. 41
Lüthi M. M 23

M

Manegold E. B 259
Mauz F. B 288
Maxwell B. B 343
Micheel F. B 288
Mickley H.S. B 316
Mießner H. B 286
Miserez A. V 370
Mohler H. B 258
Monnier D. 16
Monnin J. 337; V 342
Mühlethaler B. 336; V 342
Müller E. B 107
Müller H. B 285
Müller H.R. B 315
Mundinger E. B 258

N

Nachod F.C. B 136
Newman M.S. B 81
Nitschmann Hs. 76; V 103

O

Oster G. B 373
Othmer D.F. B 259

P

Pallmann H. 304
Pellmont B. 339; V 343
Piatti L. 48, 84, 203
Pincus G. B 136
Pletscher A. 167; V 342
Pollister A.W. B 373
Potter E.C. B 82
Prat H. B 373
Prelog V. V 257
Primas H. 130; V 103
Pulver H. V 370
Pupke H. B 55

Q

Quitt P. V 342

R

Rauen H.M. B 82
Reed C.E. B 316
Rensch B. B 288
Rey E. M 367
Rick A.W. B 82
Rickenbacher H.R. 293
Riniker B. 335
Rittel W. 335
Robertson G.R. B 316
Rüegg R. 167; V 342
Russell B.R. B 82
Ryser G. 339; V 103, 343

S

Saucy G. V 103
Schindler P. 164
Schubert J. 50, 113; B 137
Schumacher E. V 103
Schwarz R. B 286
Schwarzenbach G. V 170; B 172

Schweizer H.R. 98; V 103
Schwyzer R. 335
Scott F.L. 163
Seel F. B 288
Segers J. 77; V 103
Seidenfaden W. B 260
Seiffert H. B 288
Selwood P.W. B 107
Sherwood T.K. B 316
Siggia S. B 287
Sirk H. B 372
Smith J.M. B 54
Solms J. 311
Stacey K.A. B 136
Stolten H.J. B 287
Stone K.G. B 82
Strugger S. B 288
Studer M. V 169, 170
Stumpf W. B 171
Style W.G. B 55

T

Testa E. 307, 310; V 342
Theilheimer W. B 107
Thomann O. V 369
Treibs W. B 285

V

Velluz L. V 283
Verschuer O. v. B 288
Vogel H.U.v. B 171

W

Wagner H. B 82
Weil K. 161
Weißberger A. B 54, 172, 285
Westfall W. 50
Westphal Olga, B 285
Westphal Otto, B 285
Wibaut J.P. 298, 321
Wilhelm A. 265
Winterhager H. B 286
Wißmann H. 76; V 103
Würsch J. 167; V 342

Z

Zeller P. 339; V 343, 370
Zernike J. B 286
Zollinger H. V 103
Zuber H. 335
Zuber R. V 370
Zuman P. B 171

Sachverzeichnis / Table des matières

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

Titel ohne Bemerkungen weisen auf Originalarbeiten

A

ABC des Molkereilaboratoriums, B 258
Abwasserbiologischer Kurs, N 101, 367
Abwasserreinigung, Tagungen über Kehrichtverwertung und –, V 79, 80
Achema 1958, N 79
acide éthylènediamine-tétraacétique, Sur le fractionnement des terres rares à l'aide de l'–, 97; V 103
Actions chimiques et biologiques des Radiations, Vol. 2, B 287
1-Acylpyrazoles, The Kinetics of Ethanolysis of – (Nitrogen Systems, Part VII), 163
Adhäsion, N 52
Advances in Cancer Research, Vol. IV, B 171
Aeschimann C. C 99
Akademie der medizinischen Wissenschaften, Schweizerische –, C 78
Akademie der Naturforscher, Deutsche –, C 279
alcool, Le dosage de l'– dans le sang et dans l'haleine et les problèmes qu'il pose, 16
Allenspach H. V 79
Allgemeine und angewandte Kolloidkunde, Band 1, B 259
American Chemical Society, C 100
Aminoacyl-Einlagerungsreaktion, Eine Variante der –, V 342
Ammann A. C 78
Ammann H. C 256
Amstutz E. C 99; N 313
analyse des Sols, Organisation et Rationalisation de l'–, B 260
Analysis, An Introduction to Modern Organic –, B 287
analytische Methoden für die Textilveredlungsindustrie, Neue einfache –, V 170
analytische und angewandte Chemie, Schweizerische Gesellschaft für –, C 313; V 368
Anorganische Chemie, B 135
anorganischen Chemie, Gmelins Handbuch der –, System-Nr. 32: Zink; Ergänzungsband, B 81
Anorganische Pigmente und Röntgenstrahlen, B 288
Anthraquinone and Related Compounds, Chemistry of –, V 370
Applied Chemistry, Reports on the Progress of –, Vol. 40, B 81
Applied Mathematics in Chemical Engineering, B 316
Arbeitsgemeinschaft für Spektralanalyse, Schweizerische –, N 313
Arbeitsplatzgestaltung, Vortragstagung über physiologische –, N 313
Architekten; Register der Ingenieure, – und Techniker, C 99, 313
Aromaten und Heterozyklen, Über Ozonisierung und Ozonolyse von – im Hinblick auf die Reaktionsfähigkeit des Ringsystems, 298, 321
Aromatic Compounds; The Reaction of Free Radicals with –, V 207
aromatische Di- und Triepoxyde, Über –, 98; V 103
Arznei, Spiegel der –, B 316
Ätherischen Öle, Die –, Vol. I, B 285
Atmungskette, Die –, 1
Atom und Molekül, Die physikalischen Grundlagen des lebenden Systems (–); Band I der Grundlagen der allgemeinen Vitalchemie in Einzeldarstellungen, B 172
Atomabkommen mit den USA, C 21
Atomagentur, Internationale –, C 279
Atombau und chemische Bindung, B 288
Atomenergieagentur, Internationale –, C 340
Atomenergiekonferenz, Zweite – in Genf 1958, C 279
Atomic Energy, Peaceful Uses of –, Vol. 1–9: B 54; Vol. 10–16: B 80
Atomforschung, Chemiker-Komitee für Fragen der –, C 78
Atomforschungsprogramm der nordischen Länder, Gemeinsames –, C 100
Atom-Friedenspreis, C 340
Atomiques, Industries –, C 280
Atomphysik, Einführung in die –, B 54
Atomwirtschaft, Die –, C 280
Atom-Zeitschriften, C 280
Aubin A. C 78
Automatisierung chemischer Fabriken, Die –, 6

B

Babaiantz L. C 78, 278
Bailar J.C. C 100
Bakteriologie, Das Membranfilter in der Wasser–, V 369
Barfuss F. V 170
Barmann E. C 279
Basler Chemische Gesellschaft, N 21, 51, 100, 133, 168, 313, 340; C 78, 313; V 104, 207, 257, 284, 370
Bautenschutzes, Taschenbuch des chemischen –, B 82
Bauxit, Zur Kenntnis von Böhmit und Diaspor im –, 13
Benoist-Preis, Marcel–, C 51
Bensing W. C 168
Bernasconi E. C 78
Bernays P. C 134
Berner Chemische Gesellschaft, N 22, 51, 133, 168, 313, 340; V 371
Beryllium; A Rapid, Quantitative Separation of Traces of –, 50
Bessemer-Medaille, C 168
Betriebsanalytische Schnellbestimmung von Silicium in Gußeisen, 48, 84
Bibliography on Applications and Properties of Zirconium, N 169
Bieler A. C 256
Bienaimé R. C 256
Binde- und Knochengewebe, Chemie und Stoffwechsel von –, B 287
Bindung, Atombau und chemische –, B 288
Biochemie, B 285
Biochemie und Pharmazie; Die Polarographie in der Medizin, –, B 171
Biochemisches Taschenbuch, B 82
Biochemische Vereinigung Bern, N 22, 79, 133, 340
Biochemistry, Essays in –, B 259
Biological Research, Physical Techniques in –, Vol. II, B 373
biologiques, Actions chimiques et – des Radiations, Vol. 2, B 287
biologische Anwendungen von Chelatkomplexen, Einige medizinische und –, 113
Biosynthese der Carotinoide bei *Mucor hiemalis*, Die Mevalonsäure als Vorstufe in der –, 338; V 342
Biosynthese des Cholesterins aus β-Hydroxy-β-methyl-δ-valerolacton, Zur –, 167; V 342
Bishydroperoxyde, Steroide –, V 283
Blom A.V. N 79
Böhmit und Diaspor im Bauxit, Zur Kenntnis von –, 13
Bohr Niels, C 134, 340
Bommer M. C 21
Bonhoeffer K.F. C 168
Bor in Eisenmetallen, Verbesserte titrimetrische Bestimmung von –, 203
Borsäuregruppen, Ionenaustauschharze mit –, 311
Bosshard H.H. C 313
Bothe W. C 78
Boulanger G.R. C 134
Bovet D. C 340
Braun R. V 79
Bretscher E. C 21
Bretscher K. C 99

Broteiweiß, Zur Verbesserung des Nährwertes von – durch Lysin-Beigabe, 293
Brotmehluntersuchung, Probleme der –, 141
Brunner A. C 78
Bucher H. C 206
Bücherbesprechungen, B 54, 80, 107, 135, 171, 208, 258, 284, 315, 343, 372
Bücherrezensenten:
Aebi H. 286, 287, 373
Aegler H.U. 372
Allemann K. 82
Ammann H. 136, 259, 285, 287
Arm H. 373
Bachmann P. 286
Baumgartner W. 82
Bieler A. 81, 136, 171, 172, 286, 287, 315, 316, 372, 373
Borth R. 136
Brenner M. 172, 259
Buser W. 54, 80, 107
Dahn H. 81
Ebert A. 82
Feitknecht W. 288
Geiger A. 81
Gisiger L. 260
Gübeli O. 171
Günthard Hs. H. 107, 259
Häberli R. 82
Heilbrunner E. 372
Heß H. 83
Hopff H. 208, 287, 343
Hostettler H. 258
Huber K. 55, 82, 172, 286, 372
Ibl N. 258, 285
Jenny E. 260
Koller P. 135, 171, 373
Marxer A. 171, 172, 259
Minder W. 286, 287
Nitschmann Hs. 287
Nowacki W. 81
Ruf H. 343
Schindler O. 285, 373
Schmid H. 107
Stalder A. 285
Steinmann A. 259
Urech P. 172
Weber R. 259
Wilbrandt W. 316, 373
Wyß R. 55
Yost W. 285
Zollinger H. 54, 82, 260
Bücher, Weitere eingegangene –, 55, 83, 107, 136, 208, 260, 288, 316, 343, 374
Büchi H.G. C 278
Büchner F. C 78

C

Cadmiumhydroxyds, Über die γ-Modifikation des –, 166
Calorimétrie; Micro–, applications physicochimiques et biologiques, B 373
Cancer Research, Advances in –, Vol. IV, B 171
Candardjis G. C 278
carbonate de glycol, Synthèses au départ du –; aspects chimique et pharmacologique, N 102
Carbonsäuren des Coronens, Über –, 97; V 103
Carotinoide, Die Mevalonsäure als Vorstufe in der Biosynthese der – bei *Mucor hiemalis*, 338; V 342
Carotinoide, Pigmentierung und Eidotterfärbung bei Geflügel nach Verfütterung synthetischer –, V 370
Caseins; Über ein Glyko-Makropeptid, ein Spaltprodukt des –, erhalten durch Einwirkung von Lab, 76; V 103
Catalytic Reactions, Photochemical Reactions, Electrolytic Reactions; Band II der Reihe Technique of Organic Chemistry, B 54
Cellulosefabrikation, C 135, N 79
Cement-Fabriken, 75 Jahre Jura–Aarau-Wildegg 1882–1957, B 372
CERN, Genf-Meyrin, C 21, 279
Chain Reactions, B 259
Chelatkomplexen, Einige medizinische und biologische Anwendungen von –, 113
Chemical Engineering, Applied Mathematics in –, B 316
Chemical Engineering Kinetics, B 54
Chemical Engineering Reports, B 287
Chemical Phase Theory, B 286
Chemical Technology, Encyclopedia of –, Vol. 15, B 259
Chemie-Dissertationen, 364
Chemie, Hochdrucktechnik in der –, B 285
Chemie-Ingenieur-Wesen und für Korrosion, Europäische Föderationen für –, C 78, 256
Chemie; XXX. Internationaler Kongreß für Industrielle –, Athen 1957, N 134
Chemie, Internationale Union für reine und angewandte –, C 340; N 341
Chemie, Lehrbuch der –, 2. Teil, B 82
Chemie-Nobelpreis, C 340
Chemie, Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte –, C 313; V 368
Chemie, Schweizerisches Komitee für –, V 314
Chemie, Schweizerische Vereinigung für klinische –, N 100, 168
Chemiestudierender, Vereinigung Ehemaliger – an der ETH, V 283, 371
Chemie, Ullmanns Encyklopädie der technischen –, 8. Band, B 284
Chemie und Anwendungen des 1,4-Dioxans, B 171
Chemie und Stoffwechsel von Binde- und Knochengewebe, B 287
Chemie, 10 Jahre Verlag –, 28
Chemikalien in Luft, Wasser und Nahrung, N 133
Chemiker-Coloristen, Schweizerischer Verein der –, V 169
Chemiker, Gesellschaft Deutscher –, C 279
Chemiker-Kalender, B 171
Chemiker, Mathematik für Naturwissenschaftler und –, B 372
Chemiker schweizerischer Techniken, Vereinigung diplomierter –, V 170, 343
Chemiker-Verband, siehe Schweizerischer Chemiker-Verband
chemischen Bautenschutzes, Taschenbuch des –, B 82
chemische Bindung, Atombau und –, B 288
chemischer Fabriken, Die Automatisierung –, 6
Chemische Gesellschaft, Schweizerische –, C 78, 313; N 51, 168; V 102, 341
Chemische Gesellschaft Zürich, C 340; N 22, 51, 100, 133, 168, 313, 341, 367; V 52, 53, 105, 106, 135, 283
chemische Industrie, Schweizerische –, 25, 83, 136, 208, 289, 344
Chemische Industrie, Zum fünfundsiebzigjährigen Bestehen der Schweizerischen Gesellschaft für –, 265; C 278; V 280
chemischen Laboratorien, Elektronische Geräte in –, 41
chemische Reaktionstechnik, Symposion über –, N 22
chemischen Technik, Grundlagen der –, N 341
chemische Technik, Physikalische Chemie als Einführung in die –; Band 2 der Grundlagen der chemischen Technik, B 258
Chemische Verfahrenstechnik in der Textilchemie, V 169
Chemistry of Anthraquinone and Related Compounds, V 370
Chemistry for the Engineer and Scientist, Modern –, B 316
Cherbuliez E. V 102, 341
Cheronis W.D. N 169
Chimia, N 79
Chimia, Redaktionskommission, C 51
Chimica dei Composti di Coordinazione, Simposio sulla –, Rom 1957, N 169
Chimie Clinique, Société Suisse de –, N 100, 168
Chimie, Comité Suisse de la –, V 314
Chimie nucléaire et ses Applications, La –, B 286
Chimie Pure et Appliquée, XVIe Congrès International de –, N 100
chimiques et biologiques, Actions – des Radiations, Vol. 2, B 287
Cholesterins, Zur Biosynthese des – aus β-Hydroxy-β-methyl-δ-valerolacton, 167; V 342

Chromatography, Journal of –, N 341
Chronik, C 21, 51, 78, 99, 134, 168, 205, 256, 278, 313, 340, 366
Ciba AG, Basel, C 21, 78, 134
Clinique, Société Suisse de Chimie –, N 100, 168
Comité Suisse de la Chimie, V 314
complexonate acide de magnésium, Préparation et utilisation d'un –, 363
composés macrocycliques, Sur un nouveau mode d'obtention de –, 312; V 342
Congrès International de Chimie Pure et Appliquée, XVIe –, N 100
Congrès International de l'organisation scientifique; XIe –, Paris 1957, N 134
Congresso Internazionale sul Latte e Derivati, XIV° –, N 101
Coordinazione, Simposia sulla Chimica dei Composti di –, Rom 1957, N 169
Coronens, Über Carbonsäuren des –, 97; V 103
Corrigendum 84
Corrosion Convention and Exhibition, London 1957, N 257
corrosion, XIes Journées Internationales d'études des eaux industrielles et de la –, Brüssel 1958, N 341
Crystallography, Elementary –, B 81
Crystallography, a Borderline Science, V 371
Cyclanonen, Infrarotspektren von –, 96; V 103
Cyclotron, C 367

D

Dahn H. C 313
Darzensschen Glycidestersynthese, Stereospezifität bei der –, 98; V 103
Dechema-Kolloquien, N 52
Dechema, Tätigkeitsberichte 1956, N 257
Delaby R. N 51; V 102
Demole V. C 256
Demoll R. N 101, 367
détection des méthylènes actifs, Méthode spectrographique de – et synthèse de quelques dérivés styryliques et stilbéniques, 77; V 103
Determination of Organic Compounds, B 82
Detonationswellen, Stoß- und –, 124
Deutsche Akademie der Naturforscher, C 279
Deutscher Chemiker, Gesellschaft –, C 279
Deutsche Kunststoff-Tagung, N 22
Diamagnetische Nickelkomplexe mit Koordinationszahl 3, 276
Diaspor im Bauxit, Zur Kenntnis von Böhmit und –, 13
Dicarbonsäure, Über die partielle Hydrolyse von Hypertensin-Asp-β-amiden zu den entsprechenden –, 335
Dichte poröser und pulveriger Stoffe, Die Messung der –, 333
Dien-Addukten, Epoxyde aus –, V 342
1,4-Dioxans, Chemie und Anwendungen des –, B 171
Dissertationen, Chemie-–, 364
Donnan F.G. C 100
Dreihundert Jahre Papierfabrik Cham 1657 bis 1957, B 315
Drupa, Düsseldorf 1958, C 280
Dubach M. C 206
Dunitz J.D. C 313
Durrer R. C 168

E

eaux industrielles, XIes Journées Internationales d'études des – et de la corrosion, Brüssel 1958, N 341
Eggert J. C 206
Egloff H.C. C 78, 99, 313
Eidgenössische Technische Hochschule, 365; C 78, 134, 206, 256, 313, 366; N 134; V 207
Abteilung für Chemie, Die – im Studienjahr 1955/56, V 207
Beitrag der Sandoz AG, Basel, für den Neubau des Instituts für physikalische Chemie, C 134
Photographisches Kolloquium, N 22, 51, 133, 168, 341, 367
Vereinigung Ehemaliger Chemiestudierender an der ETH, V 283, 371
Vortragstagung über physiologische Arbeitsplatzgestaltung, N 313
Eidotterfärbung, Pigmentierung und – bei Geflügel nach Verfütterung synthetischer Carotinoide, V 370
Einführung in die Atomphysik, B 54
Einlagerungsreaktion, Eine Variante der Aminoacyl-–, V 342
Eisenmetallen, Verbesserte titrimetrische Bestimmung von Bor in –, 203
Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie, B 343
Electrochemistry, Principles and Applications, B 82
Electrolytic Reactions; Catalytic Reactions, Photochemical Reactions, –; Band II der Reihe Technique of Organic Chemistry, B 54
elektrischen Materie; Über eine neue Methode, die Natur und die Bewegung der – zu erforschen, B 55
Elektronische Geräte in chemischen Laboratorien, 41
Elektrostatische Effekte in der organischen Chemie, V 104
Elektrowärme, Jahrbuch der –, B 285
Elementary Crystallography, B 81
Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 15, B 259
Encyklopädie der technischen Chemie, Ullmanns –, 8. Band, B 284
Energiekonsumentenverband, Schweizerischer –, C 99
Energie Nucléaire, C 280
Energy, Peaceful Uses of Atomic –, Vol. 1–9: B 54; Vol. 10–16: B 80
Engineer and Scientist, Modern Chemistry for the –, B 316
Engineering, Applied Mathematics in Chemical –, B 316
Engineering, Chemical – Kinetics, B 54
Engineering, Laboratory –; Vol. III/2 der Reihe Technique of Organic Chemistry, B 285
Engineering Properties and Applications of Plastics, B 315
Engineering Reports, Chemical –, B 287
Engström A. N 257
énolacétates et énoléthers d'esters pyruviques, Recherche sur quelques – dans les réactions de Diels-Alder, 327; V 342
Entwässerung von Schlämmen aus Kläranlagen, V 369
enzymatischen Stärkeabbaus, Viskosimetrischer Verlauf des –, 277
Epoxyde aus Dien-Addukten, 342
Epoxyde, Über aromatische Di- und Tri-–, 98; V 103
Erb M. V 371
Erforschung neuer Wege zur Darstellung von Titan, B 287
Ernährung, Die toxische Gesamtsituation auf dem Gebiete der menschlichen –, B 373
Ernst W. V 169
Essays in Biochemistry, B 259
Ethanolysis of 1-Acylpyrazoles, The Kinetics of – (Nitrogen Systems, Part VII), 163
Euler Leonhard, C 168
Euratom, C 100
Europäische Föderationen für Chemie-Ingenieur-Wesen und für Korrosion, C 78, 256
europäische Freihandelszone, Gemeinsamer Markt und –, 329

F

Fabriken, Die Automatisierung chemischer –, 6
Fachbuchschau, 12. – Deutscher Verleger, N 101
Fanchamps A. C 21
Farbe, Etwas über Licht und –, V 170
Farbenchemikerkongreß, Luzern 1957; Internationaler Lack- und –, C 313
Farbstoffe, Künstliche Organische – und ihre Anwendungen, B 260
Farbstoffe und Musterkarten, Neue –, 111, 212, 264, 292, 320, 348
Farbstoffgebiet, Ausblicke in das Faser- und –, V 169
Fasern, Probleme der Spinnerei und Weberei unter besonderer Berücksichtigung der vollsynthetischen –, V 170
Faser- und Farbstoffgebiet, Ausblick in das –, V 169

Fatipec-Kongreß, Luzern 1957, N 79
Feldbau, Schädlingsbekämpfung und Qualitätsproduktion im –, V 369
Festschrift Prof. Dr. Arthur Stoll, zum siebzigsten Geburtstag, 8. Januar 1957, B 107
Feuchtigkeitswanderung durch die Außenwände von Bauten, Wärme- und –, N 313
Five-Membered Heterocycles Containing Two Hetero Atoms and Their Benzo Derivatives; Vol. 5 der Heterocyclic Compounds, B 172
Flaschenträger B. C 279
Flatt R. C 205
Fleisch A. C 21
Flüssigkeiten; Das Infrarotspektrum von komprimierten Gasen und –. Stoßkomplexe, V 135
Föderationen für Chemie-Ingenieur-Wesen und für Korrosion, Europäische –, C 78, 256
fokussierenden Ionenaustausch, Über –, V 103
Form W. C 256
Forschung, Förderung der wissenschaftlichen und technischen –, C 51
Forschung, Kommission zur Förderung der wissenschaftlichen –, C 51
Forschung, Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen –, C 206
Fortschritte der Verfahrenstechnik 1954/55, Band 2, B 286
fractionnement des terres rares à l'aide de l'acide éthylènediamine-tétraacétique, Sur le –, 97; V 103
Freihandelszone, Gemeinsamer Markt und europäische –, 329
Frey-Wyssling A. C 206; N 257
Fröhlich W. C 366
Fuchs O. N 341
Fünfundsiebzig Jahre Jura-Cement-Fabriken Aarau-Wildegg 1882–1957, B 372
Fust B. C 256
Futterpflanzen, Mangan und andere Spurenelemente in Wiesenfutter und –, V 370

G

Galvanotechnik, B 372
Gansser A. C 313
Gasen und Flüssigkeiten; Das Infrarotspektrum von komprimierten –. Stoßkomplexe, V 135
Geflügel, Pigmentierung und Eidotterfärbung bei – nach Verfütterung synthetischer Carotinoide, V 370
J.R. Geigy AG, Basel, C 279
Gelatine-Leim-Klebstoff-Patentberichte 1956, B 287
Gemeinsamer Markt und europäische Freihandelszone, 329
Gentner W. C 279
Gérard J. C 21, 256
Geräte in chemischen Laboratorien, Elektronische –, 41
Gesellschaft Deutscher Chemiker, C 279
Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, Schweizerische –, C 313; V 368
Gesellschaft für Chemische Industrie, Zum fünfundsiebzigjährigen Bestehen der Schweizerischen –, 265; C 278; V 280
Gesellschaft für Präventivmedizin und Gesellschaft Schweizerischer Schulärzte, Schweizerische –, N 133
Getreidechemiker-Tagung, N 134
Gewässer in der Nordwestschweiz, Verband zum Schutz der –, C 168
Gewicht, Kommission für Maß und –, C 99
Glycidestersynthese, Stereospezifität bei der Darzensschen –, 98; V 103
Glyko-Makropeptid; Über ein –, ein Spaltprodukt des Caseins, erhalten durch Einwirkung von Lab, 76; V 103
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System-Nr. 32: Zink; Ergänzungsband, B 81
Goldstein H. C 278
Gonseth F. C 256
Gränacher Ch. C 51
Grandjean E. N 313
Grassmann P. N 52
Grob C. C 313
Grundlagen der allgemeinen Vitalchemie in Einzeldarstellungen, Bände I und II, B 172
Grundlagen der chemischen Technik, N 341
Grundlagen der chemischen Technik, Band 2: Physikalische Chemie als Einführung in die chemische Technik, B 258
Gübeli O. V 371
Guggenbühl G. C 21
Gußeisen, Betriebsanalytische Schnellbestimmung von Silicium in –, 48, 84
Guyer A. C 206, 313; V 102, 341

H

Hadert H. N 52
Hägglund E. C 206
haleine, Le dosage de l'alcool dans le sang et dans l'– et les problèmes qu'il pose, 16
Haller P. N 313
Handbuch der Schweizerischen Produktion, B 83
Handel, Mitteilungen aus Industrie und –, 28, 111, 140, 212, 264, 292, 320, 348
Handelshochschule St. Gallen, C 168
Hardegger E. C 256
Harvey Lectures, The –, Series 51 (1955/56), B 286
Heberlein G. C 51
Heizöl-Tagung des Schweizerischen Verbandes für die Materialprüfungen in der Technik, N 133
Helferich B. C 206
Hellwege K.H. C 256
Helvetica Chimica Acta, V 102
Heterocyclic Compounds, Vol. 5: B 172; Vol. 6: B 259
High Pressure Technology, B 81
Hilger-Spekker-Absorptiometer, 212
Hinterberger H. N 52
Histochemische Methoden, Lfg. 11, B 259
Hochdrucktechnik in der Chemie, B 285
Hochschulen, Wirtschaft und –, 304
Holzer M. C 51
Holzmann M. C 51
hormonaler Peptide, Synthese –, V 53
Hormone Research, Recent Progress in –, Vol. 12, B 136
Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie (–), Band IX, B 107
Huber K. C 168
Huber O. C 256
Hügi Th. C 313
Hummler F. C 51
Hyaluronsäure, Die Viskosität der –, 161
Hydrogen Ions, Vol. 2, B 55
hydrogène, La liaison – et son aspect stéréochimique, 71
Hydrolyse, Über die partielle – von Hypertensin-Asp-β-amiden zu den entsprechenden Dicarbonsäure, 335
β-Hydroxy-β-methyl-δ-valerolacton, Zur Biosynthese des Cholesterins aus –, 167; V 342
Hygiene, Aktuelle Probleme der Schul–, N 134
Hypertensin-Peptiden, Synthese von –. Über die partielle Hydrolyse von Hypertensin-Asp-β-amiden zu den entsprechenden Dicarbonsäuren. Hypertensin-II-Analoge, 335
hypnotische Wirkung, Substituierte Propargylcarbinole und ihre –, 339; V 343

I

IKAMA 1957, Düsseldorf, N 22
Industries Atomiques, C 280
industrie chimique en Europe, L'O.E.C.E. analyse la situation de l'–, 26
Industriemesse; Deutsche –, Hannover 1957, Fachbuchschau, N 101
Industrie, Mitteilungen aus – und Handel, 28, 111, 140, 212, 264, 292, 320, 348
Industrieofenbau, B 373
Industrie, Schweizerische chemische –, 25, 83, 136, 208, 289, 344
Industrie, Zum fünfundsiebzigjährigen Bestehen der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische –, 265; C 278; V 280
Industrielle Chemie; XXX. Internationaler Kongreß für –, Athen 1957, N 134
Informationen, N 21, 51, 79, 100, 133, 168, 256, 279, 313, 340, 367
Infrarotspektren von Cyclanonen, 96; V 103
Infrarotspektrum; Das – von komprimierten Gasen und Flüssigkeiten. Stoßkomplexe, V 135

Ingenieure, Architekten und Techniker; Register der –, C 99, 313
Inorganic Chemistry, Division of – der American Chemical Society, C 100
Instrumentenkurse auf der Interkama 1957, N 314
Interkama 1957, Düsseldorf, N 52, 314
Internationaler Kongreß für physikalische und organische Chemie, V 102
Internationaler Kongreß für Vakuumtechnik, Erster –, N 341
4. Internationaler Kristallographenkongreß, Montreal 1957, V 314
Internationale Kunststoffausstellung 1957, London, N 52
Internationaler Lack- und Farbenchemikerkongreß, Luzern 1957, C 313
International Symposium on Isotope Separation, N 52
Internationale Union für reine und angewandte Chemie, C 340; N 341
Internationale Union für reine und angewandte Physik, C 340
Internationale Vereinigung für Kybernetik, C 134
Interpack, Düsseldorf 1958, C 280
Interpas Monthly Patent Data, N 314
Intrinsic-Factor, Vitamin B_{12} und –, B 373
Introduction to Modern Organic Analysis, An –, B 287
Introduction to Structure in Organic Chemistry, B 260
Ionenaustausch, Über fokussierenden –, V 103
Ionenaustauschern, Anomale Reaktionen an –, 29
Ionenaustauschharze mit Borsäuregruppen, 311
Ion Exchange Technology, B 136
Ions, Hydrogen –, Vol. 2, B 55
Isler O. C 313
Isotopeneffekt als Vorlesungsversuch, Ein kinetischer –, V 103
Isotopenmessungen, Über die Geschichte der Meteorite aus –, 349
Isotopenproduktion und Versand in Oak Ridge, 10 Jahre –, C 100
Isotope Separation, International Symposium on –, N 52
Isotopen, Untersuchungen von transanularen Reaktionen mit Hilfe von –, V 257

J

Jaag E. C 313
Jaag O. C 134; V 79, 80
Jacottet C.M. C 134
Jahrbuch der Elektrowärme, B 285
Jeger O. C 256
Jenckel C. N 52
Journal of Chromatography, N 341
Journal of Molecular Spectroscopy, N 101
Journal of Ultrastructure Research, N 257
XIes Journées Internationales d'études des eaux industrielles et de la corrosion, Brüssel 1958, N 341
Jura-Cement-Fabriken, 75 Jahre – Aarau-Wildegg 1882–1957, B 372

K

Kalium-Symposium 1956, B 287
Karrer P. C 21; V 314
Karrer W. C 340
katalytische Kernreaktion, Die –, 272
Kehrichtverwertung und Abwasserreinigung, Tagungen über –, V 79
Kernreaktion, Die katalytische –, 272
Kernresonanz in der Chemie, Magnetische –, M 280, 312
Kernresonanzspektrograph, Hochauflösender –, 130; V 103
Ketelaar J.A.A. N 52
Kinetics, Chemical Engineering –, B 54
Kinetics of Ethanolysis of 1-Acylpyrazoles, The – (Nitrogen Systems, Part VII), 163
Kinetik, Die – sehr schnell verlaufender Lösungsreaktionen, V 52
Kistiakowsky C.B. N 51
Kläranlagen, Entwässerung von Schlämmen aus –, V 369
Klebstoff-Patentberichte, Gelatine-Leim– 1956, B 287
Klenk E. V 80
klinische Chemie, Schweizerische Vereinigung für –, N 100, 168
Klotter H.E. C 168
Knochengewebe, Chemie und Stoffwechsel von Binde- und –, B 287
Kobaltquelle, Neue –, C 78
Kölbel H. N 52
Koller P. M 101
Kolloidkunde, Allgemeine und angewandte –, Band 1, B 259
Kolorimeter, Welche Ansprüche soll man an ein modernes – stellen? 212
Kombinierter Widerstands- und Lichtbogen-Vakuumofen zur Verarbeitung von Titanschwamm, B 286
Komitee für Chemie, Schweizerisches –, V 314
Kommission für die Überwachung der Radioaktivität, C 256
Komplexfarbstoffe, Verteilungsgleichgewichte neutralziehender – zwischen Polyamiden und Wasser, V 103
komplexometrische Titration, Die –, B 172
Kongreß für Industrielle Chemie; XXX. Internationaler –, Athen 1957, N 134
Kongreß für physikalische und organische Chemie, Internationaler –, V 102
Kongreß für Vakuumtechnik, Erster Internationaler –, N 341
Kongresse; Versammlungen, –, V 52, 79, 102, 135, 169, 207, 257, 280, 314, 341, 368
Koordinationszahl 3, Diamagnetische Nickelkomplexe mit –, 276
Korrosion, Europäische Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen und für –, C 78, 256
Krauer A. V 371
Kristallographenkongreß, Montreal 1957; 4. Internationaler –, V 314
Kristallographisches Kolloquium, Bern, N 340; V 371
Kuhn W. 78
Künstliche Organische Farbstoffe und ihre Anwendungen, B 260
Kunststoffausstellung 1957; Internationale –, London, N 52
Kunststoffinstitut in Darmstadt, C 256
Kunststoff-Tagung, Deutsche –, N 22
Kybernetik, Internationale Vereinigung für –, C 134

L

Lab; Über ein Glyko-Makropeptid, ein Spaltprodukt des Caseins, erhalten durch Einwirkung von –, 76; V 103
Laboratory Engineering; Vol. III/2 der Reihe Technique of Organic Chemistry, B 285
Lack- und Farbenchemikerkongreß, Luzern 1957; Internationaler –, C 313
lait; Le Strontium 90, son identification et son dosage spécialement dans le –, V 370
Landolt M. C 99
Langmuir I. C 279
Latte e Derivati, XIV° Congresso Internazionale sul –, N 101
Lawrence E. C 367
lebenden Systems, Die physikalischen Grundlagen des – (Atom und Molekül); Band I der Grundlagen der allgemeinen Vitalchemie in Einzeldarstellungen, B 172
Lebendigen, Vom Unbelebten zum –, B 288
Lebensmittelkontrolle, Nachweis und Bestimmung der Spritzmittelrückstände als Aufgabe der –, V 368
Lederer M. N 341
Lederindustrie, Die Trane in der –, B 373
Leemann H. C 134
Lehrbuch der Chemie, 2. Teil, B 82
Leim-Klebstoff-Patentberichte, Gelatine– 1956, B 287
Leitfähigkeitsmesser, Neuer – Type LBR bzw. LBR/B, 140
Lerch P. C 367
liaison hydrogène, La – et son aspect stéréochimique, 71
Licht und Farbe, Etwas über –, V 170
Liebmann H. N 101, 367
Light Scattering in Physical Chemistry, B 136
Linder A. C 134
Löslichkeitsprodukt des Thallium-(III)-oxydes, Das –, 164

Lösungsreaktionen, Die Kinetik sehr schnell verlaufender –, V 52
Lüthi Max, C 206
Lysin-Beigabe, Zur Verbesserung des Nährwertes von Broteiweiß durch –, 293

M

macrocycliques, Sur un nouveau mode d'obtention de composés –, 312; V 342
magnésium, Préparation et utilisation d'un complexonate acide de –, 363
Magnetische Kernresonanz in der Chemie, M 280, 312
Magnetochemistry, B 107
Makropeptid; Über ein Glyko-–, ein Spaltprodukt des Caseins, erhalten durch Einwirkung von Lab, 76; V 103
Malet G. C 51
Mangan und andere Spurenelemente in Wiesenfutter und Futterpflanzen, V 370
Mangansedimenten, Untersuchungen an –, 132; V 103
Margarine, La –, N 101
Markt, Gemeinsamer – und europäische Freihandelszone, 329
Marmier P. C 313
Marxer A. C 313
Maß und Gewicht, Kommission für –, C 99
Maßanalyse, B 171
Maßanalytische Methoden, Neuere –, B 171
Materialprüfungen der Technik, Schweizerischer Verband für die –, N 133, 256, 313; V 106
Materie; Elastizität, Plastizität und Struktur der –, B 343
Materie; Über eine neue Methode, die Natur und die Bewegung der elektrischen – zu erforschen, B 55
Mathematics, Applied – in Chemical Engineering, B 316
Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker, B 372
mathematischen Statistik, Methoden der – und ihre Anwendung auf chemische Probleme, M 23
Maurice F. C 51
Medizin, Biochemie und Pharmazie; Die Polarographie in der –, B 171
Medizin-Nobelpreis, C 340
medizinische und biologische Anwendungen von Chelatkomplexen, Einige –, 113
medizinischen Wissenschaften, Schweizerische Akademie der –, C 78
Meier R. C 134, 366
Membranfilter in der Wasserbakteriologie, Das –, V 369
menschlichen Ernährung, Die toxische Gesamtsituation auf dem Gebiete der –, B 373
Messung der Dichte poröser und pulveriger Stoffe, Die –, 333
Meteorite, Über die Geschichte der – aus Isotopenmessungen, 349
Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Band IX, B 107
2-Methyl-3-Acetoxy-4-Acetoxymethyl-5-Oxymethylpyridin. Pyridoxin-Synthese, 307; V 342
méthylènes actifs, Méthode spectrographique de détection des – et synthèse de quelques dérivés styryliques et stilbéniques, 77; V 103
Mevalonsäure als Vorstufe in der Biosynthese der Carotinoide bei *Mucor hiemalis*, Die –, 338; V 342
Microcalorimétrie, applications physico-chimiques et biologiques, B 373
Microchemical Journal, N 169
Miescher K. C 21
Mikusch J. D. v. C 313
Mitteilungen aus Industrie und Handel, 28, 111, 140, 212, 264, 292, 320, 348
Modern Chemistry for the Engineer and Scientist, B 316
Mohler H. N 341
Molecular Spectroscopy, Journal of –, N 101
Molecular Structure, Valency and –, B 372
Molekül, Die physikalischen Grundlagen des lebenden Systems (Atom und –); Band I der Grundlagen der allgemeinen Vitalchemie in Einzeldarstellungen, B 172
Molekulararchitektur und die lebende Natur, 152
Molekülen zu Ordnungszuständen, Die Vereinigung von –; Band II der Grundlagen der allgemeinen Vitalchemie in Einzeldarstellungen, B 172
Molkereilaboratoriums, ABC des –, B 258
Mucor hiemalis, Die Mevalonsäure als Vorstufe in der Biosynthese der Carotinoide bei –, 338; V 342
Mühlethaler K. C 134
Müller Ernst, C 367
Müller R. C 313
Müllkompost im Weinbau, V 80
Muralt A. von, C 21, 51
Musterkarten, Neue Farbstoffe und –, 111, 212, 264, 292, 320, 348
Mustermesse; Schweizer –, Basel 1957, N 79; 1956: Wirtschaft 84

N

Nabholz W. C 313
Nährwertes, Zur Verbesserung des – von Broteiweiß durch Lysin-Beigabe, 293
Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, C 206
Natur, Molekulararchitektur und die lebende –, 152
Naturforscher, Deutsche Akademie der –, C 279
Naturwissenschaftler und Chemiker, Mathematik für –, B 372
Neuere Maßanalytische Methoden, B 171
Nickelkomplexe mit Koordinationszahl 3, Diamagnetische –, 276
Nicolaidis, C 100
Nielsen H. H. N 101
nitrile phénylacétique, Les homologues du –, 77; V 103
Nitrogen Systems. Part VII: The Kinetics of Ethanolysis of 1-Acylpyrazoles, 163
N-Vinylimide, Zur Kenntnis der –, 336; V 342
Nobelium, C 279
Nobelpreise für Chemie, Physik und Medizin, C 340
Nucléaire, Energie –, C 280
nucléaire, La Chimie – et ses Applications, B 286

O

O. E. C. E. analyse la situation de l'industrie chimique en Europe, L'–, Wirtschaft 26
OECE, Reaktorprogramm der –, C 100
Oesterle K. M. C 313
Ofenbau, Industrie-–, B 373
Öle, Die Ätherischen –, Vol. I, B 285
Olefinen, Verlauf der Ozonspaltung von –, V 104
Ordnungszuständen, Die Vereinigung von Molekülen zu –; Band II der Grundlagen der allgemeinen Vitalchemie in Einzeldarstellungen, B 172
Organic Analysis, An Introduction to Modern –, B 287
Organic Chemistry, Introduction to Structure in –, B 260
Organic Chemistry, Steric Effects in –, B 81
Organic Chemistry, Synthetic Methods of –, Vol. 10, B 107
Organic Chemistry, Technique of –, Vol. II, B 54; Vol. III, Part 1: B 172, Part 2: B 285
Organic Chemistry, The Reactive Intermediates of –, B 172
Organic Compounds, Determinations of –, B 82
Organisation et Rationalisation de l'analyse des Sols, B 260
organisation scientifique; XIe Congrès International de l'–, Paris 1957, N 134
Organische Chemie; 2. Teil des Lehrbuchs der Chemie, B 82
organischen Chemie, Die salpetrige Säure in der –, V 106
organischen Chemie, Elektrostatische Effekte in der –, V 104
organischen Chemie, Methoden der – (Houben-Weyl), Band IX, B 107
Organische Farbstoffe und ihre Anwendungen, Künstliche –, B 260
Ozonisierung und Ozonolyse von Aromaten und Heterozyklen im Hinblick auf die Reaktionsfähigkeit des Ringsystems, Über –, 298, 321

Ozonspaltung von Olefinen, Verlauf der –, V 104

P

PALLMANN H. C 51, 278
PANETH F.A. C 279
Papierchromatographie und Papierelektrophorese, 173, 213
Papierfabrik Cham, Dreihundert Jahre – 1657–1957, B 315
Patente, Neue Schweizer –, 26, 56, 84, 108, 137, 209, 261, 290, 291, 316, 346, 374
– Bearbeiter der Patent-Rubrik:
Halter A. 56, 290
Hemmeler W. 26, 209, 261, 374
Marmier M. 208, 316
Meyer E. 137, 346
Tschudi W. 84, 291
Patent Data, Interpas Monthly –, N 314
PAULI W. C 78
Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol. 1–9: B 54; Vol. 10–16: B 80
Peptide, Synthese hormonaler –, V 53
Peptiden, Synthese von Hypertensin-–, 335
Peroxyde, Steroide Bishydro-–, V 283
Petroleum Reservoir Fluids, Properties of –, B 343
pharmazeutischen Departements der Sandoz AG; ARTHUR STOLL, Begründer des –, 85
Pharmazie; Die Polarographie in der Medizin, Biochemie und –, B 171
Phase Theory, Chemical –, B 286
*p*H Measurements, Their Theory and Practice, B 55
Photochemical Reactions; Catalytic Reactions, –, Electrolytic Reactions; Band II der Reihe Technique of Organic Chemistry, B 54
Photoconductivity Conference, B 82
Photographisches Kolloquium ETH, N 22, 51, 133, 168, 341, 367
Photohalbleiter, 88
Physical-Chemical Techniques, Vol. II der Reihe Physical Techniques in Biological Research, B 373
Physical Chemistry, Vol. V: Synthetic Polypeptides, B 172
Physical Chemistry, Light Scattering in –, B 136
Physical Techniques in Biological Research, Vol. II, B 373
Physikalische Chemie als Einführung in die chemische Technik; Band 2 der Grundlagen der chemischen Technik, B 258
physikalischen Grundlagen des lebenden Systems, Die – (Atom und Molekül); Band I der Grundlagen der allgemeinen Vitalchemie in Einzeldarstellungen, B 172
Physik, Internationale Union für reine und angewandte –, C 340
Physik-Nobelpreis, C 340
physiologische Arbeitsplatzgestaltung, Vortragstagung über –, N 313
Pigmente und Röntgenstrahlen, Anorganische –, B 288
Pigmentierung und Eidotterfärbung bei Geflügel nach Verfütterung synthetischer Carotinoide, V 370
Plastics, Engineering Properties and Applications of –, B 315
Plastizität und Struktur der Materie; Elastizität, –, B 343
Polarographie in der Medizin, Biochemie und Pharmazie, Die –, B 171
Polyamiden, Über neuartige Endgruppenreaktionen an –, V 53
Polymer Chemistry, Textbook of –, B 287
Polypeptides, Synthetic –, Vol. V der Physical Chemistry, B 172
«Polytagung», V 169
poröser und pulveriger Stoffe, Die Messung der Dichte –, 333
Präventivmedizin, Schweizerische Gesellschaft für – und Gesellschaft Schweizerischer Schulärzte, N 133
PRELOG V. C 256
Produktion, Handbuch der Schweizerischen –, B 83
Progress in Hormone Research, Recent –, Vol. 12, B 136
Progress of Applied Chemistry, Reports on the –, Vol. 40, B 81
Propargylcarbinole und ihre hypnotische Wirkung, Substituierte –, 339; V 343
Properties of Petroleum Reservoir Fluids, B 343
Pseudojononsynthese von KIMEL und SAX, Zur Kenntnis der –, V 103
pulveriger Stoffe, Die Messung der Dichte poröser und –, 333
Purification, Separation and –; Vol. III der Reihe Technique of Organic Chemistry, B 172
Pyridoxaminsynthese, Eine neue –, 310; V 342
Pyridoxin-Synthese. Herstellung von 2-Methyl-3-Acetoxy-4-Acetoxymethyl-5-Oxymethylpyridin, 307; V 342

Q

Qualitätsproduktion im Feldbau, Schädlingsbekämpfung und –, V 369

R

Radiations, Actions chimiques et biologiques des –, Vol. 2, B 287
Radicals; The Reaction of Free – with Aromatic Compounds, V 207
RAPPARD W. C 278
Rationalisation, Organisation et – de l'analyse des Sols, B 260
Reaction of Free Radicals with Aromatic Compounds; The –, V 207
Reactions, Chain –, B 259
réactions de Diels-Alder, Recherche sur quelques énolacétates et énoléthers d'esters pyruviques dans les –, 337; V 342
Reactive Intermediates of Organic Chemistry, The –, B 172
Reaktionen an Ionenaustauschern, Anomale –, 29
Reaktionen mit Hilfe von Isotopen, Untersuchungen von transanularen –, V 257
Reaktionsfähigkeit des Ringsystems, Über Ozonisierung und Ozonolyse von Aromaten und Heterozyklen im Hinblick auf die –, 298, 321
Reaktionstechnik, Symposion über chemische –, N 22
Reaktor AG Würenlingen, C 168; V 371
Reaktorprogramm der OECE, C 100
Recent Progress in Hormone Research, Vol. 12, B 136
Register der Ingenieure, Architekten und Techniker, C 99, 313
REICHSTEIN T. C 205
Report, Chemical Engineering –, B 287
Reports on the Progress of Applied Chemistry, Vol. 40, B 81
RHAM G. DE, C 51
RHEINER A. C 134
Rheology, Vol. I, B 208
Rheology, Transactions of the Society of –, Vol. I, B 343
Ringsystems, Über Ozonisierung und Ozonolyse von Aromaten und Heterozyklen im Hinblick auf die Reaktionsfähigkeit des –, 298, 321
RINTELEN F. C 78
Rockefeller-Stiftung, C 78
Röntgenstrahlen, Anorganische Pigmente und –, B 288
RUCH F. C 134
RUTISHAUSER M. C 206
RUZICKA L. C 78, 278
Ruzicka-Preis für Chemie, C 278

S

salpetrige Säure in der organischen Chemie, Die –, V 106
Samson-Apparatebau AG, Frankfurt am Main; 50 Jahre –, 112
Sandoz AG; ARTHUR STOLL, Begründer des pharmazeutischen Departements der –, 85
Sandoz AG, Basel, C 21, 134
sang, Le dosage de l'alcool dans le – et dans l'haleine et les problèmes qu'il pose, 16
SANZ M. N 100
Schädlingsbekämpfung und Qualitätsproduktion im Feldbau, V 369
SCHALCH W. C 21
SCHERRER P. C 168
Schlämmen aus Kläranlagen, Entwässerung von –, V 369
SCHMID H. V 170

Schmid K. C 279
Schrödinger E. C 279
Schulärzte, Schweizerische Gesellschaft für Präventivmedizin und Gesellschaft Schweizerischer –, N 133
Schwefel-, Selen-, Tellur-Verbindungen; Band IX der Methoden der organischen Chemie, B 107
Schweizerische Arbeitsgemeinschaft für Spektralanalyse, N 313

Schweizerischer Chemiker-Verband:
Chambre suisse des Chimistes, Rapport du Président de la –, M 23
Chimia, Bericht über die – im Jahre 1956, M 24
Exkursion nach Süddeutschland, M 367
Generalversammlung 1957, M 101
– Protokoll der 38. –, M 101
Geschäftsstelle, Bericht der – über das Jahr 1956, M 24
Hauptversammlung 1957, M 23
Herbsttagung: «Magnetische Kernresonanz in der Chemie», M 280, 312
Mitglieder, Neue –, M 25, 52, 79, 102, 134, 206, 280
Mitgliederverzeichnis 1957, N 257
Mitteilungen, M 22, 52, 79, 101, 134, 206, 280, 312, 367
Präsidenten, Bericht des –, M 22
Sommertagung: «Cellulosefabrikation», C 135, 206; N 79

Schweizerische Chemische Gesellschaft, C 78, 313; N 51, 168; V 102, 341
Schweizerischer Energiekonsumentenverband, C 99
Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, C 313; V 368
Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie, Zum fünfundsiebzigjährigen Bestehen der –, 265; C 278; V 280
Schweizerische Gesellschaft für Präventivmedizin und Gesellschaft Schweizerischer Schulärzte, N 133
Schweizerisches Komitee für Chemie, V 314
Schweizerischen Produktion, Handbuch der –, B 83
Schweizerischer Verband für die Materialprüfungen der Technik, N 133, 256, 313; V 106
Schweizerischer Verein der Chemiker-Coloristen, V 169
Schweizerische Vereinigung für klinische Chemie, N 100, 168
Schweizer Patente, Neue –, 26, 56, 84, 108, 137, 209, 261, 290, 316, 346, 374
Schwyzer R. C 78; V 102
Scientist, Modern Chemistry for the Engineer and –, B 316
Sechsringen, Die Stereochemie von gesättigten –, V 284
Selen-, Tellur-Verbindungen; Schwefel-, –; Band IX der Methoden der organischen Chemie, B 107
Separation and Purification; Vol. III der Reihe Technique of Organic Chemistry, B 172
Silicium in Gußeisen, Betriebsanalytische Schnellbestimmung von –, 48, 84
Sjöstrand F.S. N 257
Slevogt K. und P. Dörffel, Weilheim (Oberbayern), 140
Société Suisse de Chimie Clinique, N 100, 168
Society of Rheology, Transactions of the –, Vol. 1, B 343
Sols, Organisation et Rationalisation de l'analyse des –, B 260
spectrographique, Méthode – de détection des méthylènes actifs et synthèse de quelques dérivés styryliques et stilbéniques, 77; V 103
Spectroscopy, Journal of Molecular –, N 101
Speiser A. C 168, 367
Spektralanalyse, Schweizerische Arbeitsgemeinschaft für –, N 313
Spektrograph, Hochauflösender Kernresonanz–, 130; V 103
Spiegel der Arznei, B 316
Spritzmittelrückstände, Nachweis und Bestimmung der – als Aufgabe der Lebensmittelkontrolle, V 368
Spurenelemente, Mangan und andere – in Wiesenfutter und Futterpflanzen, V 370
Stark J. C 206
Stärkeabbaus, Viskosimetrischer Verlauf des enzymatischen –, 277
Statistik, Methoden der mathematischen – und ihre Anwendung auf chemische Probleme, M 23
Staub M. C 313
Staub R. C 134
Steiger K. C 134
Steinegger E. C 256
Stereochemie von gesättigten Sechsringen, Die –, V 284
stéréochimique, La liaison hydrogène et son aspect –, 71
Stereospezifität bei der Darzensschen Glycidestersynthese, 98; V 103
Steric Effects in Organic Chemistry, B 81
Steroide, Bishydroperoxyde, V 283
Stiefel E. C 168
Stipendien auf dem Gebiete der Chemie, Stiftung für –, V 314
Stoffe, Die Messung der Dichte poröser und pulveriger –, 333
Stoffwechsel, Chemie und – von Binde- und Knochengewebe, B 287
Stoll A. C 21, 206; V 102
Stoll; Arthur –, Begründer des pharmazeutischen Departements der Sandoz AG, 85
Stoll; Festschrift Prof. Dr. Arthur –, zum siebzigsten Geburtstag, 8. Januar 1957, B 107
Stoßkomplexe; Das Infrarotspektrum von komprimierten Gasen und Flüssigkeiten, V 135
Stoß- und Detonationswellen, 124
Streckeisen A. C 256
Strontium 90; Le –, son identification et son dosage spécialement dans le lait, V 370
Structure in Organic Chemistry, Introduction to –, B 260
Struktur der Materie; Elastizität, Plastizität und –, B 343
substances macrocycliques, Sur un nouveau mode d'obtention de –, 312; V 342
Substituierte Propargylcarbinole und ihre hypnotische Wirkung, 339; V 343
Substitutionswägung, Warum –? 92
Surface Activity, Congress on –, London 1957, N 79
Synthese hormonaler Peptide, V 53
Synthese von Hypertensin-Peptiden. Über die partielle Hydrolyse von Hypertensin-Asp-β-amiden zu den entsprechenden Dicarbonsäuren. Hypertensin-II-Analoge, 335
Synthetic Methods of Organic Chemistry, Vol. 10, B 107
Synthetic Polypeptides; Vol. V der Physical Chemistry, B 172
synthetischer Carotinoide, Pigmentierung und Eidotterfärbung bei Geflügel nach Verfütterung –, V 370

T

Taschenbuch des chemischen Bautenschutzes, B 82
Technik, Grundlagen der chemischen –, N 341
Technik, Physikalische Chemie als Einführung in die chemische –; Band 2 der Grundlagen der chemischen Technik, B 258
Technik, Schweizerischer Verband für die Materialprüfungen der –, N 133, 256, 313; V 106
Techniken, Vereinigung diplomierter Chemiker schweizerischer –, V 170, 343
Techniker; Register der Ingenieure, Architekten und –, C 99, 313
Technikum; Zentralschweizerisches –, Luzern, C 340
Technique of Organic Chemistry, Vol. II, B 54; Vol. III, Part 1: B 172; Part 2: B 285
technischen Chemie, Ullmanns Encyklopädie der –, 8. Band, B 284
Technology, Encyclopedia of Chemical –, Vol. 15, B 259
Technology, High Pressure –, B 81
Technology, Ion Exchange –, B 136

Tellur-Verbindungen; Schwefel-, Selen-, –; Band IX der Methoden der organischen Chemie, B 107
terres rares, Sur le fractionnement des – à l'aide de l'acide éthylènediamine-tétra-acétique, 97; V 103
Textbook of Polymer Chemistry, B 287
Textilchemie, Spezielle Methoden der –, V 169
Textilchemische Untersuchungen; Verteilungsgleichgewichte neutralziehender Komplexfarbstoffe zwischen Polyamiden und Wasser, V 103
Textilgebiet, Rückblicke und Ausblicke im –, V 170
Textilveredlungsindustrie, Neue einfache analytische Methoden für die –, V 170
Thallium(III)-oxydes, Das Löslichkeitsprodukt des –, 164
The First One Hundred and Fifty Years, B 259
Titan, Erforschung neuer Wege zur Darstellung von –, B 286
Titanschwamm, Kombinierter Widerstands- und Lichtbogen-Vakuumofen zur Verarbeitung von –, B 286
Titration, Die komplexometrische –, B 172
titrimetrische Bestimmung von Bor in Eisenmetallen, Verbesserte –, 203
Todd A. C 340
toxische Gesamtsituation auf dem Gebiete der menschlichen Ernährung, Die –, B 373
Trane in der Lederindustrie, Die –, B 373
Transactions of the Society of Rheology, Vol. I, B 343
transanularen Reaktionen, Untersuchungen von – mit Hilfe von Isotopen, V 257
Transuranelemente, Die –, 57
Truesduell C. C 168
Tschen Ning-yang, C 340
Tsung Dao-li, C 340

U

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 8. Band: Gefrierschutzmittel bis Iridium, B 284
Ultrastructure Research, Journal of –, N 257
Umbricht V.H. C 51
Unbelebten zum Lebendigen, Vom –, B 288
Union für reine und angewandte Chemie, Internationale –, C 340; N 341
Union für reine und angewandte Physik, Internationale –, C 340
Universität Basel, 364
– Farbenchemisches Kolloquium, V 53
Universität Bern, 364; C 256, 313, 366
Universität Brüssel, C 21
Universität Freiburg im Üchtland, 365
Universität Genf, 365
Universität Lausanne, 365; C 256, 278, 367
Universität Neuenburg, 365
Universität Turin, C 206
Universität Zürich, 365; C 206, 313

V

Vakuumtechnik, Erster Internationaler Kongreß für –, N 341
Valency and Molecular Structure, B 372
Vereinigung von Molekülen zu Ordnungszuständen, Die –; Band II der Grundlagen der allgemeinen Vitalchemie in Einzeldarstellungen, B 172
Vereinigung diplomierter Chemiker schweizerischer Techniken, V 170, 343
Vereinigung Ehemaliger Chemiestudierender an der ETH, V 283
Verfahrenstechnik, Fortschritte der – 1954/55, Band 2, B 286
Verfahrenstechnik in der Textilchemie, Chemische –, V 169
Verlag Chemie, 10 Jahre –, 28
Versammlungen, Kongresse, V 52, 79, 102, 135, 169, 207, 257, 280, 314, 341, 368
– Rezensenten der Versammlungsreferate:
Back G. 53, 103
Bieler A. 102, 169, 207, 283, 314, 341, 371
Bion F. 369
Brenner M. 342
Ebert A. 280
Eichenberger J. 368
Grob C.A. 104
Hasler A. 370
Hopff H. 342
Horber E. 369
Ibl N. 52, 53, 105, 106, 135
Isler O. 103, 342
Miserez A. 370
Nowacki W. 314, 371
Pulver H. 370
Thoma G. 106
Thomann O. 369
Trefzer R. 170, 343
Wirz Roswitha 104, 207, 257, 283, 370
Zehender F. 79
Zeller P. 370
Zollinger H. 103
Zuber R. 370
Vinylimide, Zur Kenntnis der N-–, 336; V 342
Viskosimetrischer Verlauf des enzymatischen Stärkeabbaus, 277
Viskosität der Hyaluronsäure, Die –, 161
Vitalchemie in Einzeldarstellungen, Grundlagen der allgemeinen –, Bände I und II, B 172
Vitamin B_{12} und Intrinsic-Factor, B 373
Vitamins B_{12}, Die Chemie des –, V 105
Vorträge, N 21, 51, 100, 133, 168, 313, 340, 367

W

Wäffler H. C 206
Wagner H. C 21
Wägung, Warum Substitutions-–? 92
Wald G. C 256
Walden P. C 100
Wärme- und Feuchtigkeitswanderung durch die Außenwände von Bauten, N 313
Wasserbakteriologie, Das Membranfilter in der –, V 369
Wegenstetten M. V 80
Weidemanns Buchhandlung, Hannover; Fr. –, N 101
Wenger P.E. N 341
Werner-Preis, C 78; V 102
Wettstein A. C 78; V 102, 341
Widerstands- und Lichtbogen-Vakuumofen zur Verarbeitung von Titanschwamm, B 286
Widmer G. C 313
Wieland H. C 279
Wiesemann R. C 367
Wiesenfutter und Futterpflanzen, Mangan und andere Spurenelemente in –, V 370
Wiley and Sons; A History of John –, Incorporated, 1807–1957, B 259
Wilhelm A. C 278; V 280
Windaus A. C 21
Winiger A. C 366
Wirtschaft 25, 83, 136, 208, 289, 344
Wirtschaft und Hochschulen, 304
wissenschaftlichen Forschung, Nationalfonds zur Förderung der –, C 206
Wissenschaftlich-Technische Doz. Dr. hab. K. Slevogt und Peter Dörffel, Weilheim (Oberbayern), 140

Z

Zeerleder A. von, C 78
Zentralschweizerisches Technikum, Luzern, C 340
Zink; Ergänzungsband von Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, B 81
Zirconium, Bibliography on Applications and Properties of –, N 169
Zollikofer E. C 78

CHIMIA

Volumen 11 Fasc. 1 1957 Pag. 1 – 28

Die Atmungskette*

Von Prof. Dr. F. LEUTHARDT

Physiologisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

Das Problem der biologischen Oxydation hat die Chemiker und Physiologen beschäftigt, seitdem LAVOISIER am Ende des 18. Jahrhunderts gefunden hatte, daß in den Organismen Verbrennungsvorgänge stattfinden, durch welche Sauerstoff verbraucht und Kohlensäure freigesetzt wird. Es sind im Laufe der Zeit eine Reihe von Atmungstheorien aufgestellt worden. SCHÖNBEIN in Basel, der sich eingehend mit dem Problem der biologischen Oxydation befaßt hat und auf ihre Ähnlichkeit mit den durch Ozon bewirkten Oxydationen aufmerksam wurde, nahm an, daß sich im Organismus eine ozonähnliche Modifikation des Sauerstoffs bildet. Spätere Theorien von TRAUBE, ENGLER und BACH, BACH und CHODAT u. a. postulierten die Bildung von Peroxyden als Zwischenprodukte. Alle diese Theorien haben aber heute nur noch historisches Interesse. Ein tieferer Einblick in die Vorgänge, die sich in den Organismen tatsächlich abspielen, wurde erst durch die Entdeckung der verschiedenen Oxydationsfermente und Cofermente ermöglicht[1].

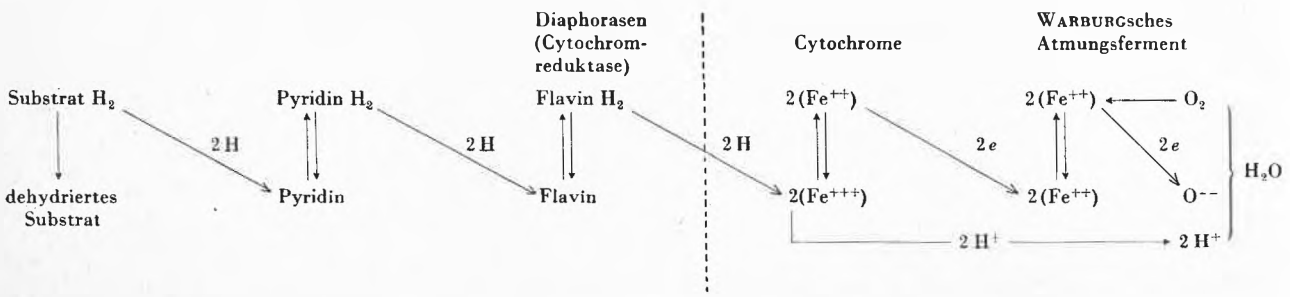
Eine Tatsache, die schon den älteren Physiologen aufgefallen war, liegt darin, daß die Atmung eng mit der Zellstruktur verknüpft ist. Seitdem es BUCHNER zu Beginn dieses Jahrhunderts zum erstenmal gelungen war, gärfähige, zellfreie Preßsäfte aus Hefe herzustellen, konnten zahlreiche Fermente aus den Geweben extrahiert und in lösliche Form gebracht werden. Es hat sich aber gezeigt, daß die Atmungsfermente irgendwie in der Zellstruktur verankert sein müssen. BATELLI und STERN haben auf die Tatsache hingewiesen, daß sich verschiedene Oxydationsfermente, welche sie als «Oxydone» bezeichneten, nicht von der Zellstruktur ablösen lassen, sondern mit dem zentrifugierbaren Teil des Gewebebreis verbunden bleiben. WARBURG hat dann im Anschluß an diese Versuche den Nachweis erbracht, daß ein beträchtlicher Teil der Zellatmung an Körnchen (Granula) gebunden ist, die sich aus den Organen isolieren lassen[2].

Wir wissen heute, daß die Oxydationsfermente im wesentlichen an den sogenannten *Mitochondrien* lokalisiert sind. Als solche bezeichnet man mikroskopische körnchen- oder auch fadenartige Gebilde, die sich in allen Zellen finden und durch bestimmte Färbemethoden dargestellt werden können. Sie lassen sich aus verschiedenen Organen nach Zerstörung der Zellstruktur vom übrigen Zellinhalt durch fraktionierte Zentrifugation abtrennen. Auf diese Weise ist es möglich, ihre Stoffwechselaktivität getrennt zu untersuchen.

Die elektronenmikroskopische Untersuchung der Mitochondrien hat ergeben, daß es sich um sehr kompliziert gebaute Zellorganellen handelt. Sie stellen Hohlkörper dar, in deren Innerem zahlreiche Leisten und Falten vorspringen, und man vermutet, daß die Atmungsfermente in die Wand dieser Gebilde eingebaut sind. Die Mitochondrien stellen also den Schauplatz der Vorgänge dar, die wir nun im folgenden etwas genauer besprechen wollen.

In welcher Weise die verschiedenen Cofermente miteinander reagieren, hat VISCONTINI bereits angedeutet[1]. Er hat auch darauf hingewiesen, daß erst durch Verbindung der Cofermente mit den spezifischen Fermentproteinen die aktiven Enzyme entstehen. Wenn im folgenden von den Reaktionen der Coenzyme die Rede ist, so wird als selbstverständlich vorausgesetzt, daß dieselben mit ihren Proteinen verbunden sind.

Wenn man annimmt, daß in der intakten Zelle die oben besprochenen Enzyme in gleicher Weise miteinander reagieren wie *in vitro*, so gelangt man zu folgender Reaktionskette: Der Wasserstoff des Substrats wird auf ein Pyridinnukleotid übertragen; dasselbe gibt ihn an ein Flavin weiter; das reduzierte Flavin wird durch das Cytochrom wieder oxydiert, wobei das Elektron des Wasserstoffs vom Eisen aufgenommen wird und der Wasserstoff in ein Wasserstoffion übergeht; das reduzierte Cytochrom wird durch das WARBURGsche Atmungsferment (Cytochromoxydase) und dieses schließlich durch den Luftsauerstoff oxydiert. Diese Reaktionsfolge, die «klassische» Atmungskette, läßt sich durch das folgende Schema darstellen; die Pfeile deuten in Richtung der Wasserstoff- bzw. Elektronenübertragung. Die Cytochrome sind in eine einzige Stufe zusammengefaßt.



* 2. Vortrag im Rahmen der Tagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes vom 23. Juni 1956 über biologische Oxydation. Auf die Chemie der im folgenden genannten Cofermente hat Professor VISCONTINI im 1. Vortrag hingewiesen[1].

[1] M. VISCONTINI, *Chimia 10* (1956) 247.

[2] O. WARBURG, *Pflügers Arch. 154* (1913) 599.

Man kann äußerlich diese Reaktionsfolge in zwei Teilfolgen zerlegen (im Schema durch die senkrechte punktierte Linie getrennt): Die erste umfaßt die Stufen, bei welchen Wasserstoffatome von einem Donator auf einen Akzeptor übertragen werden; bei der zweiten besteht der Oxydationsvorgang in einer Elektronenverschiebung zwischen Metallatomen. Ein prinzipieller Unterschied besteht aber nicht. Das Wesen des Oxydo-Reduktionsvorgangs besteht immer in einer Elektronenübertragung. Man kann daher auch sagen, daß in den ersten Reaktionsstufen das Elektron zusammen mit einem Proton, d. h. als Wasserstoffatom, transportiert wird, während die letzten Stufen einen reinen Elektronentransport repräsentieren. Die Untersuchungen D. E. GREENS und seiner Schule (MAHLER[3,4] haben gezeigt, daß verschiedene gelbe Fermente ihrerseits Metallkomplexe bilden, und es ist daher möglich, daß auch diese flavin-gebundenen Metalle (im Falle der Cytochrome-*c*-Reduktase Eisen) am Elektronentransport beteiligt sind.

Die obige Reihenfolge der verschiedenen Oxydo-Reduktionen entspricht deren Redoxpotentialen: Pyridincofermente: – 0,28 Volt; Flavincofermente: – 0,08 Volt; Cytochrome: – 0,04 bis + 0,29 Volt.

Die Untersuchungen der jüngsten Zeit haben ergeben, daß die obige Darstellung der Atmungskette in mancher Hinsicht unvollständig ist. Wir müssen daher im folgenden verschiedene Einzelheiten etwas eingehender diskutieren.

Zunächst ist zu erwähnen, daß die Oxydation des hydrierten Pyridincoferments durch gelbe Fermente wahrscheinlich nur einen der möglichen Wege darstellt. MARTIUS hat gezeigt, daß der Wasserstoff vom hydrierten Pyridin auf das *Phyllochinon* übertragen werden kann, welches ein wichtiger Faktor der Atmungskette zu sein scheint. Bevor wir aber weiter auf seine Bedeutung eingehen, müssen wir eine andere Frage besprechen, nämlich die Beziehung der Atmungskette zur *Phosphorylierung*.

Eine der wichtigsten Erkenntnisse liegt darin, daß der Ablauf der Atmungskette aufs engste mit der Synthese organischer Phosphorsäureverbindungen aus anorganischem Phosphat verknüpft ist. Die ersten Beobachtungen über den Zusammenhang von Atmung und Phosphatveresterung gehen auf KALCKAR[5] und auf BELITZER[6] zurück. Sie stellten fest, daß pro Atom veratmeten Sauerstoffs 2 bis 3 Moleküle Phosphat gebunden werden können. Wir können hier die weitere Entwicklung nicht in allen ihren Phasen schildern. LEHNINGER erbrachte 1951 schließlich den eindeutigen Beweis, daß die Phosphorylierung im wesentlichen mit der Oxydation der reduzierten Pyridincofermente, d. h. mit der Atmungskette verknüpft ist[7]. Die freie Energie der Oxydation des Wasserstoffs wird zur Bildung von Phosphatbindungen benutzt, und zwar dient sie, wie wir später zeigen werden, in erster Linie zum Aufbau der Anhydridbindungen der Adenosinpolyphosphate. Man bezeichnet diesen Vorgang als *oxydative Phosphorylierung*, oder, weil er mit der Atmungskette verknüpft ist, als *Atmungskettenphosphorylierung*. Es handelt sich hier um einen der grundlegenden Prozesse des Zellstoffwechsels, durch den der Abfall der chemischen potentiellen Energie, der die Oxydation des Wasserstoffs begleitet, überhaupt erst nutzbar gemacht werden kann.

Die Phosphorylierungsvorgänge stellen aber keinen integrierenden Teil der Atmungskette selbst dar. Dies ergibt sich aus der Tatsache, daß sie ausgeschaltet werden können, ohne daß der Ablauf der Oxydationsvorgänge dadurch verhindert wird; die Phosphorylierung läßt sich also von der Atmung trennen («Entkoppelung» der oxydativen Phosphorylierung). Auch auf dieses wichtige Problem werden wir später kurz zurückkommen.

Die meisten organischen Substrate der Zelle geben bei der Dehydrierung ihren Wasserstoff zuerst an die Pyridinnukleotide DPN oder TPN ab. Es sind heute eine große Zahl derartiger Dehydrasen bekannt; viele sind als reine Proteine dargestellt worden. Es handelt sich meist um lösliche Enzyme, die leicht aus den Geweben extrahiert werden können. In der Regel sind die Dehydrierungen durch die Pyridincofermente reversibel. Die Gleichgewichtsreaktion verläuft nach dem folgenden allgemeinen Schema

$$AH_2 + PN^+ \rightleftarrows A + PNH + H^+$$

(AH_2 = Substrat, A = dehydriertes Substrat, PN^+ = eine der beiden Codehydrasen). Dies bedeutet, daß die primäre Dehydrierung der Substrate meistens nicht von einem großen Abfall der freien Energie begleitet ist.

Die Dehydrierung der verschiedenartigsten Substrate führt primär zum gleichen Produkt: einem hydrierten Pyridincoferment. Dieses ist als das eigentliche Anfangsglied der Atmungskette zu betrachten. Der Wasserstoff aller Substrate, welche mit einem der Pyridinnukleotide reagieren, wird somit durch ein einziges, allerdings sehr komplexes Fermentsystem zu Wasser oxydiert.

Dieses Fermentsystem ist, im Gegensatz zu den meisten Dehydrasen, fest mit gewissen Zellstrukturen verbunden. Die neuere Forschung zeigt immer deutlicher, daß die Enzyme der Atmungskette und der oxydativen Phosphorylierung nicht nur eine funktionelle, sondern auch eine morphologische Einheit bilden. Man kann aus Muskel oder Niere kolloidale Fermentlösungen herstellen, in welchen das komplette respiratorische System an ultramikroskopischen Teilchen gebunden ist (D. E. GREEN[8]). Die Enzyme sind hier zu hochmolekularen Komplexen zusammengeschlossen, in welchen wahr-

[3] H. R. MAHLER, *Advances in Enzymol. 17* (1956) 233.
[4] H. R. MAHLER und D. E. GREEN, *Science 120* (1954) 7.
[5] H. KALCKAR, *Enzymologia 2* (1937) 47; *Biochem. J. 33* (1939) 631.
[6] V. A. BELITZER, *Enzymologia 6* (1939) 1. V. A. BELITZER und E. T. TSIBAKOWA, *Biokkimiya 4* (1939) 516.
[7] A. L. LEHNINGER, *J. Biol. Chem. 190* (1951) 345, Zusammenfassg. vgl. *Harvey Lectures 1953/54*, Series XLIX, New York 1955, S. 176.
[8] D. E. GREEN, *Biol. Rev. 26* (1951) 410; D. E. GREEN, *Conférences et Rapports le la 3e Congrès international de Biochimie, Bruxelles 1955*, Liège 1956, S. 281.

scheinlich die einzelnen Komponenten in bestimmter räumlicher Beziehung zueinander stehen. Das komplexe Fermentsystem ist also nicht einfach ein Gemisch der beteiligten Fermente, sondern ein Gebilde mit bestimmter Architektur, über dessen Aufbau im einzelnen man sich allerdings noch kein Bild machen kann.

Diese Fermentkomplexe sind ihrerseits in die Mitochondrien (in den Muskeln meist als «Sarkosomen» bezeichnet) eingebaut, welche noch andere Enzymsysteme der Zelle, nämlich die Fermente der Fettsäureoxydation und des Zitronensäurezyklus, einschließen. Der Zitronensäurezyklus stellt die Endstufe der Oxydation fast aller wichtiger Betriebsstoffe (Kohlehydrate, Fettsäuren) dar.

Eine wichtige Ausnahme von der Regel, wonach die Substratdehydrierung durch ein Pyridincoferment erfolgt, bildet die Oxydation der Bernsteinsäure zu Fumarsäure durch die Succinodehydrase (Bernsteinsäuredehydrase). Dieses Enzym ist schon früh (z.B. von Batelli und Stern 1912) im Zusammenhang mit der Respiration der Gewebe studiert worden. Im Gegensatz zu den meisten anderen Dehydrasen läßt sich die Succinodehydrase nicht von der Zellstruktur abtrennen. Alle bisher aus den Geweben hergestellten Enzymlösungen enthalten die Succinodehydrase in Form von hochmolekularen Komplexen, welche noch Cytochrom *b* oder, je nach der Darstellungsart, auch die andern Cytochrome und die Cytochromoxydase einschließen (Keilin und Hartree[9], Slater[10]). Solche Präparate vermögen den Wasserstoff des Succinats auf Farbstoffe wie Methylenblau und andere Akzeptoren zu übertragen, oder sie bewirken, wenn sie die Cytochromoxydase enthalten, die Oxydation des Succinats durch den Luftsauerstoff. Das Enzym, das unmittelbar mit dem Substrat reagiert, die eigentliche Dehydrase, ist in diesem Komplex als Komponente enthalten. Es ist neuerdings gelungen, dieselbe als flavinhaltiges, lösliches Protein abzutrennen (Singer und Kerney[11]). Die kolloidalen Teilchen, welche das Succinoxydasesystem enthalten, stellen wahrscheinlich Bruchstücke der oben erwähnten, die Gesamtheit der respiratorischen Enzyme einschließenden Komplexe dar. In der Tat vermögen die letzteren neben den reduzierten Pyridincofermenten stets auch das Succinat zu oxydieren.

Bis vor kurzem war außer der Bernsteinsäure kein Substrat bekannt, welches durch Vermittlung des Cytochroms *b* oxydiert wird.

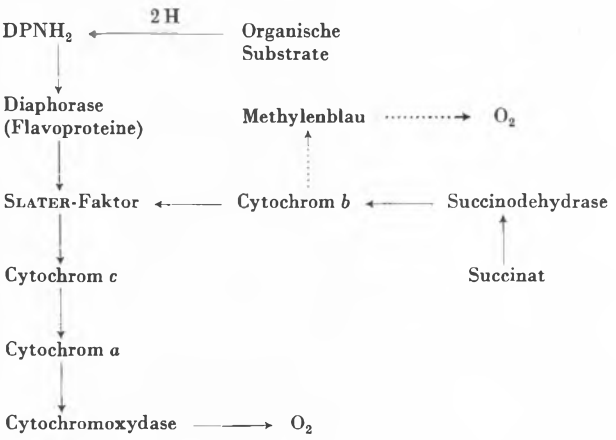
Neuere Untersuchungen haben aber ergeben, daß dem Cytochrom *b* wahrscheinlich allgemeinere Funktionen zukommen als die Oxydation des Succinats. Cytochrom *b* wird nämlich durch ein Coferment reduziert, dessen Beteiligung an der Atmungskette bisher unbekannt war, das oben bereits erwähnte *Phyllochinon,* das seinerseits den Wasserstoff von der reduzierten Cozymase übernimmt (Martius). Wir werden weiter unten auf diese Frage zurückkommen.

Nach Untersuchungen Slaters[10, 12] scheint in den oben genannten Fermentpräparaten ein weiterer Faktor vorhanden zu sein, welcher an der Reduktion des Cytochroms *c* durch die Diaphorase sowie auch an der Oxydation des Succinats beteiligt ist.

Der neue Faktor wird durch reduzierende Stoffe, wie Ascorbinsäure, reduziertes Glutathion, 2,3-Dimercaptopropanol, bei Gegenwart von Sauerstoff zerstört, während die übrigen Komponenten des Systems unter diesen Bedingungen nicht verändert werden. Es zeigte sich, daß durch die genannten Stoffe sowohl die Oxydation der reduzierten Cozymase als auch des Succinats gehemmt wird. Man muß also annehmen, daß der Faktor gleichzeitig in die Atmungskette und den Succinoxydasekomplex eingeschaltet ist.

Man kann mit dem Spektroskop direkt feststellen, daß bei Zusatz von Dihydrocozymase zu Herzmuskelpräparaten die Bande des reduzierten Cytochroms *a* und *c* erscheinen, während Zusatz von Succinat gleichzeitig auch die Bande des Cytochroms *b* hervorruft. Das letztere scheint also spezifisch mit der Oxydation der Bernsteinsäure verknüpft zu sein.

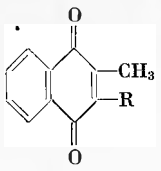
Man ist auf Grund der gegenwärtigen Kenntnisse zum folgenden Schema der Atmungskette gelangt (Slater[10]). Die Pfeile zeigen in Richtung des Elektronentransportes:



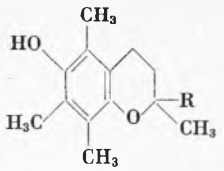
Durch die gestrichelten Pfeile ist im obigen Schema die nichtphysiologische Oxydation des Succinats durch Vermittlung des Methylenblaus angedeutet.

Wie erwähnt, ist die obige Darstellung der Atmungskette noch nicht vollständig. Wir haben bereits mehrfach auf die Arbeiten von Martius hingewiesen, welche zeigen, daß noch weitere Wasserstoffakzeptoren eingeschaltet sind, und zwar handelt es sich um fettlösliche Vitamine, die Redoxsysteme bilden: das Phyllochinon (Vitamin K) und das α-Tocopherol (Vitamin E). Das erste ist ein Naphtochinon-, das zweite ein Chromonderivat. Die Konstitution (unter Weglassung der Seitenkette) ist die folgende

[9] D. Keilin und E. F. Hartree, *Biochem. J. 41* (1947) 503.
[10] C. Slater, *Biochem. J. 45* (1949) 1, 8, 14, *46* (1950) 484.
[11] T. P. Singer und E. B. Kerney, *Biochim. Biophys. Acta 15* (1954) 151.
[12] D. Keilin und E. C. Slater, *Brit. Med. Bull. 9* (1953) 89.



Phyllochinon



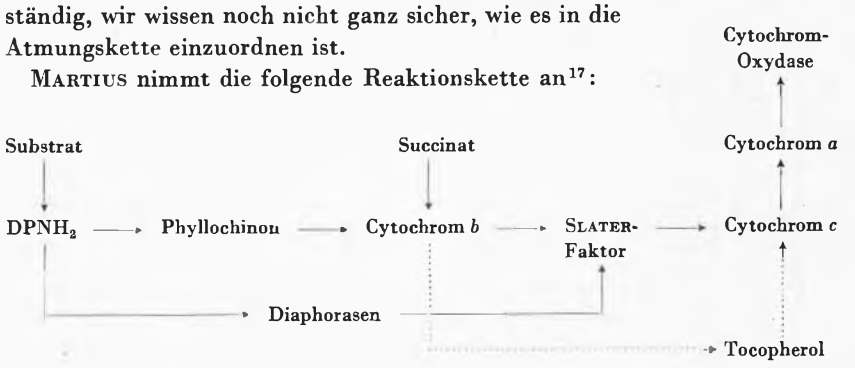
a-Tocopherol

MARTIUS hat in den Mitochondrien der Leber ein Enzym nachgewiesen, welches den Wasserstoff der hydrierten Cozymase auf das Phyllochinon überträgt (*Phyllochinonreduktes*[13]); ähnliche Fermente sind in Pflanzen sowie in Bakterien gefunden worden (WOSILAIT und NASON[14]). Das reduzierte Phyllochinon scheint, wie die spektroskopische Beobachtung ergibt, durch das Cytochrom *b* wieder oxydiert zu werden. Auf die Beteiligung des Phyllochinons an der Atmungskette deutet vor allem die Beobachtung hin, daß die mit der Atmung verknüpfte Phosphorylierung durch solche Stoffe gehemmt wird, welche auch dem Vitamin entgegenwirken, wie z. B. Dicumarin.

Wahrscheinlich spielt auch das Vitamin E bei der Oxydation des Wasserstoffs eine Rolle. Nach Versuchen von NASON und LEHMANN[15] beschleunigt das Vitamin die Oxydation der Dihydrocozymase durch Cytochrom *c*. Nach der Lage seines Redoxpotentials, das zwischen den Potentialen der Cytochrome *b* und *c* liegt, wäre durchaus möglich, daß das Tocopherol dabei als Wasserstoffüberträger wirkt. Auch scheint beim Vitamin-E-frei ernährten Tier die oxydative Phosphorylierung vermindert zu sein (MARTIUS[16]).

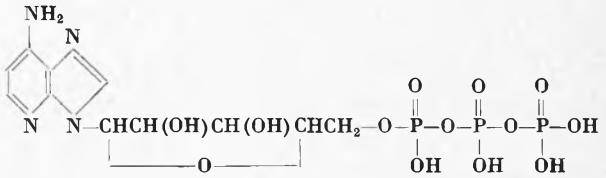
MARTIUS hat auf Grund dieser Befunde eine modifizierte Atmungskette vorgeschlagen. Darin reagiert das hydrierte Pyridincoferment durch Vermittlung des Phyllochinons mit dem Cytochrom *b*, während im oben dargestellten Schema einzig das Succinat über das Cytochrom *b* oxydiert wird. Auf diese Weise werden die Flavoproteine (Diaphorasen) überbrückt. Unsere Kenntnisse über die Rolle des Tocopherols sind noch unvollständig, wir wissen noch nicht ganz sicher, wie es in die Atmungskette einzuordnen ist.

MARTIUS nimmt die folgende Reaktionskette an[17]:



[13] C. MARTIUS, *Biochem. Z. 326* (1954) 24, 26.
[14] W. D. WOSILAIT und A. NASON, *J. Biol. Chem. 208* (1954) 785.
[15] A. NASON und I. R. LEHMANN, *Science 122* (1955) 19.
[16] C. MARTIUS, *5. Colloquium der Gesellschaft für Physiologische Chemie in Mosbach/Baden*, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955, S. 143. *Conférences et Rapports de la 3e Congrès international de Biochimie, Bruxelles 1955*, Liège 1956, S. 1.
[17] M. FRIEDKIN und A. L. LEHNINGER, *J. Biol. Chem. 178* (1949) 611.

Es sind vor allem zwei Vorgänge, welche den Wasserstoff für die Atmungskette liefern. Das eine ist der sogenannte Zitronensäurezyklus oder Tricarbonsäurezyklus, der andere die sogenannte β-Oxydation der Fettsäuren. Beide bestehen in einer Reihe aufeinanderfolgender Dehydrierungen, bei denen der Wasserstoff von den Pyridincofermenten Diphosphopyridinnukleotid oder Triphosphopyridinnukleotid aufgenommen wird. Wir können auf diese wichtigen Reaktionsreihen hier nicht weiter eingehen, sondern müssen uns nun mit den oben bereits erwähnten Vorgängen befassen, durch welche anorganisches Phosphat in organische Bindung übergeführt wird. Das erste faßbare Produkt der oxydativen Phosphorylierung ist das Adenosintriphosphat.



Die Substanz ist dadurch charakterisiert, daß sie eine Kette von drei Phosphatresten enthält, die anhydridartig miteinander verbunden sind. Es hat sich gezeigt, daß das ATP im intermediären Stoffwechsel eine zentrale Stellung einnimmt; es ist an zahlreichen biochemischen Sythesen beteiligt. Die Anhydridbindung stellt offenbar eine Form potentioneller chemischer Energie dar, welche die Zelle unmittelbar verwerten kann. Es hat sich gezeigt, daß das ATP das eigentliche Bindeglied zwischen den Energie liefernden und den Energie verbrauchenden Vorgängen darstellt. Es reagiert bei den biochemischen Synthesen unter Abspaltung von Phosphat oder Pyrophosphat und wird auf Kosten der Atmungsenergie ständig regeneriert.

Bei einzelnen Substraten wird auch der eigentliche Dehydrierungsvorgang und nicht erst die Oxydation des Wasserstoffs zur Phosphorylierung ausgenützt. Das bekannteste Beispiel ist die Dehydrierung des Phosphoglycerinaldehyds im Verlaufe des glycolytischen Kohlehydratabbaus. Unter den Reaktionen des Zitronensäurezyklus ist die oxydative Decarboxylierung des α-Ketoglutarats mit der Aufnahme von Phosphat verbunden. Nach einem Vorschlag von LYNEN bezeichnen wir die mit Substratdehydrierung verknüpfte Phosphataufnahme als *Substratphosphorylierung*, die mit der Oxydation der hydrierten Pyridincofermente verknüpfte als *Atmungskettenphosphorylierung*.

Als Maß für die Wirksamkeit der oxydativen Phosphorylierung kann man das Verhältnis zwischen der Zahl der aufgenommenen Phosphatmoleküle und der Zahl der verbrauchten Sauerstoffatome nehmen (sogenannter Phosphorlierungs-

quotient *P*:*O*). Dieser Quotient kann den maximalen Wert 3 annehmen, d.h. beim Durchlaufen der Atmungskette (pro zwei Atome oxydierten Wasserstoff) können drei Moleküle Phosphat in organische Bindung übergeführt werden.

Bei der Oxydation des Wasserstoffs durch die Atmungskette fällt, wie sich aus der Hintereinanderschaltung verschiedener Redoxsysteme ergibt, die freie Energie stufenweise ab; die Annahme liegt nahe, daß jede Stufe (Pyridin–Flavin, Flavin–Cytochrom *c*, Cytochrom *c*–Sauerstoff) mit einer Phosphorylierung verknüpft ist. Ob diese Annahme aber zutrifft und wie die Aufnahme der drei Moleküle Phosphat tatsächlich auf die einzelnen Oxydationsstufen verteilt ist, kann nur durch das Experiment entschieden werden.

Es ist möglich gewesen, bei Verwendung geeigneter Fermentpräparate und Versuchsbedingungen einzelne Teilreaktionen getrennt zu untersuchen (LEHNINGER[7,17,18], LARDY[19], SLATER[20] u. a.). So hat sich gezeigt, daß bei der Oxydation von reduziertem Cytochrom *c* pro Atom Sauerstoff ein Molekül Phosphat gebunden wird. (Das Cytochrom wird bei diesen Versuchen auf nicht enzymatischem Weg durch Ascorbinsäure reduziert.) Andererseits werden bei der Oxydation von β-Oxybuttersäure durch die Ferriform des Cytochroms *c* zwei Moleküle Phosphat aufgenommen. Im großen und ganzen dürfte also die Hypothese einer mit den einzelnen Oxydationsstufen gekoppelten Phosphorylierung richtig sein.

Außer den oben angeführten Stufen der Atmungskette ist nach neueren Arbeiten von MARTIUS noch eine weitere Reaktion wesentlich an der oxydativen Phosphorylierung beteiligt, nämlich die schon mehrfach erwähnte über das Phyllochinon führende Oxydation des Diphosphopyridinnucleotids. Das Phyllochinon bildet einen Bestandteil des Fermentkomplexes der Atmungskette. Der Wasserstoff des DPNH wird, wie das oben mitgeteilte Schema zeigt, auf das Phyllochinon übertragen, dessen reduzierte Stufe durch das Cytochrom *b* wieder oxydiert wird. Die Hinweise dafür, daß diese Reaktion mit einer Phosphorylierung verbunden ist, ergeben sich aus folgenden Beobachtungen: In den Lebermitochondrien K-avitaminotischer junger Hühnchen ist die Phosphataufnahme (gemessen am *P*/*O*-Quotienten) herabgesetzt; sie kann durch Zusatz von Vitamin K *in vitro* wieder gesteigert werden. Ferner wird die Phosphorylierung durch solche Stoffe herabgesetzt, welche die Vitamin-K-Wirkung hemmen. Dazu gehören gewisse Antikoagulantien vom Typus des Dicumarins. MARTIUS kommt zur Auffassung, daß eines der drei pro Mol oxydierten Wasserstoffs aufgenommenen Phosphatmoleküle auf der Reaktionsstufe des Phyllochinons aufgenommen wird. Die Erhöhung des *P*/*O*-Quotienten bei Zusatz von Vitamin K zu Lebermitochondrien von Mangeltieren entspricht größenmäßig dieser Annahme.

[18] S.O. NIELSEN und A.L. LEHNINGER, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 3860.

[19] S.H. COPENHAVEN und H.A. LARDY, *J. Biol. Chem. 195* (1952) 225.

[20] C. SLATER, *Nature 166* (1950) 982.

Wie das Schema zeigt, werden durch das Phyllochinon die Flavinfermente der Atmungskette überbrückt. Es bestehen demnach zwischen den Pyridincofermenten und den Cytochromen zwei parallele Wege des Wasserstofftransportes. MARTIUS nimmt nun weiter an, daß nur der über Phyllochinon führende Weg mit einer Phosphorylierung gekoppelt ist, nicht aber der «klassische» Weg, der über die Flavine zum Cytochrom *c* führt. Die Reduktion des Phyllochinons durch DPNH wird nämlich durch solche Stoffe gehemmt, welche Atmung und Phosphorylierung «entkoppeln», d. h. die Phosphorylierung unterbinden, trotzdem die Oxydation des Wasserstoffs weitergeht. Man kann daher annehmen, daß diese Stoffe, indem sie die Reduktion des Phyllochinons blockieren, den Wasserstoff auf die Flavine ableiten.

Wir haben bei Besprechung der Atmungskette erwähnt, daß möglicherweise ein weiteres fettlösliches Vitamin, das Tocopherol (Vitamin E), am Wasserstofftransport beteiligt ist. Nach MARTIUS läßt sich in Lebermitochondrien und Zwerchfell von E-avitaminotischen Tieren eine Erniedrigung des *P*/*O*-Quotienten feststellen, was auf eine Beteiligung auch dieses Faktors an der oxydativen Phosphorylierung hindeutet.

Im Zusammenhang mit der Frage des Mechanismus der Phosphataufnahme müssen wir hier auf die sogenannte «Entkoppelung» der oxydativen Phosphorylierung zu sprechen kommen. Wie wir aber bereits bei verschiedenen Gelegenheiten erwähnt haben, können Oxydation und Phosphorylierung durch gewisse Stoffe «entkoppelt» werden. In ihrer Gegenwart geht die Oxydation des Wasserstoffs weiter, aber es wird kein Phosphat mehr in organische Bindung übergeführt. Diese Hemmstoffe blockieren also nicht die Oxydation selbst, sondern unterbrechen nur ihre Verbindung mit den phosphorylierenden Prozessen.

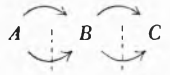
Wir kennen eine ganze Reihe von entkoppelten Stoffen von chemisch sehr verschiedenartiger Natur. Zu den wichtigsten gehört das 2,4-Dinitrophenol (DPN). Ähnlich wirken Halogenphenole, Azide, verschiedene Farbstoffe, wie Methylenblau, Brilliantcresylblau, Janusgrün u. a., das Antibiotikum Gramicidin, das Malariamittel Atebrin, das Antikoagulans Dicumarin, das wir früher schon genannt haben. Zu erwähnen sind ferner Arsenat und Arsenit sowie gewisse SH-Reagenzien (Jodacetamid, *p*-Chloromercuribenzoat). Wahrscheinlich greifen diese Stoffe an verschiedenen Stellen in die Reaktion ein.

Für die Erklärung der Tatsache, daß die Oxydation des Wasserstoffs auch ohne gleichzeitige Aufnahme von Phosphat vor sich gehen kann, bieten sich im wesentlichen zwei Möglichkeiten dar:

1. Die phosphorylierende und die nichtphosphorylierende Oxydation des Wasserstoffs werden durch die gleichen Wasserstoff- und Elektronenüberträger vermittelt; aber die Oxydo-Reduktion zwischen den aufeinanderfolgenden Stufen kann auf zwei Arten vor sich

gehen. Sie wird im ersten Fall so geleitet, daß eine «energiereiche» Bindung entsteht, welche die Aufnahme von anorganischem Phosphat ermöglicht. Die entkoppelnden Reagenzien interferieren mit der Bildung dieser Bindung oder mit einer anschließenden Transphosphorylierung (die punktierte Linie im Schema bedeutet Entkoppelung):

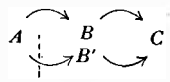
keine Phosphorylierung



Phosphorylierung

2. Die phosphorylierende und die nichtphosphorylierende Oxydation werden durch verschiedene Überträge vermittelt. Die Phosphataufnahme könnte in diesem Fall den Charakter einer Substratphosphorylierung haben, d. h. unlösbar mit der Oxydo-Reduktion verknüpft sein. Die Blockierung der letzteren durch irgendwelche Reagenzien müßte als Entkoppelung in Erscheinung treten:

keine Phosphorylierung



Phosphorylierung

Was die erste Möglichkeit betrifft, so lassen sich zurzeit nur hypothetische Reaktionsmechanismen diskutieren.

LEHNINGER[7] erwägt z. B. – allerdings ohne eine genauere Formulierung zu geben – die Bindung des DPNH an eine Sulfhydrylgruppe, derart, daß bei der Dehydrierung eine «energiereiche» Bindung entsteht, die phosphorolytisch gespalten würde.

Für die zweite Möglichkeit dagegen bietet die obenerwähnte, experimentell gestützte Anschauung von MARTIUS ein Beispiel, nach welchem die durch Phyllochinon vermittelte, phosphorylierende Oxydation des DPN im Falle der Blockierung dieses Weges durch Flavin überbrückt wird. Es ist allerdings noch völlig unbekannt, welche Faktoren unter normalen Bedingungen den Wasserstoff auf den einen oder anderen Weg lenken, wie überhaupt noch viele Fragen der Klärung bedürfen. Die mit den einzelnen Stufen der Atmungskette verknüpften Phosphorylierungen verlaufen möglicherweise nach einem verschiedenen Mechanismus, je nach der Natur der beteiligten Enzyme und Coenzyme. Man wird sich auch von der Wirkungsweise der verschiedenen entkoppelnden Reagenzien keine zutreffende Vorstellung machen können, bevor man nicht über den Phosphorylierungsvorgang selbst genauer orientiert ist. Die Wirkung des Arsenats läßt sich in Anlehnung an andere bekannte Reaktionen wahrscheinlich dadurch erklären, daß es an Stelle des Phosphats in die Reaktion einbezogen wird, wobei aber die Arsenatverbindung spontan zerfällt, weil sie viel labiler ist als die Phosphatverbindung.

Die oxydative Phosphorylierung stellt heute noch eines der wichtigsten ungelösten Probleme der Biochemie dar.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich eine weitere wichtige Erkenntnis. Wir haben gesehen, daß bei der Oxydation des Substratwasserstoffs der wesentliche Teil der Energie also erst dann verfügbar wird, wenn der Wasserstoff auf den ersten Akzeptor übergegangen ist. Da die Pyridincofermente (Cozymase I und II) bei sehr vielen Dehydrierungen als Wasserstoffakzeptoren funktionieren, genügt ein einziger Mechanismus, um die Energie einer großen Zahl verschiedenartiger Substrate nutzbar zu machen. Mit Hilfe der spezifischen Dehydrasen wird der Substratwasserstoff zunächst, meist ohne großen Energieabfall, auf das Pyridin der Codehydrase übertragen. Der Wasserstoff des hydrierten Pyridins stellt somit die wichtigste unmittelbare Energiequelle der oxydativen Phosphorylierung dar. Die Fähigkeit der Zelle, die verschiedenartigsten Substrate mit dem gleichen Wirkungsgrad zum Zwecke der Energiegewinnung auszunützen, beruht im wesentlichen darauf, daß sie in den spezifischen Fermentproteinen der Dehydrasen über die Mittel verfügt, den Wasserstoff dieser Substrate auf die gleichen Pyridincofermente (in verschiedenen Fällen auch auf gewisse Flavincofermente) zu übertragen und durch die Atmungskette zu oxydieren.

Die Automatisierung chemischer Fabriken

Von Dr. A. V. BLOM, Locarno-Monti

Allem Anschein nach tritt die Technik in eine neue Epoche ein. Auf wissenschaftlicher Basis entfalten sich Gebiete, die unsere gesamte Kultur grundlegend verändern könnten. Automatik, Elektronik und Nuklear-technik erschließen Möglichkeiten, die noch vor kurzer Zeit für utopisch gehalten wurden. Das Gespenst der Arbeitslosigkeit, die mit fortschreitender Automatisierung unser Wirtschaftsgefüge bedrohe, wird heraufbeschworen. Eine Roboterherrschaft soll uns zu Sklaven der Maschine machen. Derartige Schlagworte kann man nur durch nüchterne Tatsachen entkräften.

Ein dramatischer Konflikt zwischen Mensch und Maschine brach nach der Einführung der Dampfmaschine aus und führte zur industriellen Revolution, weil man die Konsequenzen nicht rechtzeitig erkannte. In England hat sie damals große Verheerungen angerichtet; daher überwacht man gerade in angelsächsischen Ländern sorgfältig die Vorgänge auf dem Arbeitsmarkt im

Zusammenhang mit der Automatisierung. Die Konferenz von Margate[1] und die Aussprachen im amerikanischen Kongreß[2] bieten darüber wertvolles dokumentarisches Material. Auf diesen Fragenkomplex gehen wir nicht ein, sondern beschränken uns auf technische Probleme der Chemieproduktion.

1. Was ist Automatik?

Man versteht unter Automatik den Ersatz menschlicher Arbeit durch selbsttätig und zwangsläufig wirkende technische Mittel. Als Arbeit im weitesten Sinne des Wortes gelten Folgen von Vorgängen, die nach einem bestimmten Schema ablaufen. Nicht Muskelarbeit allein, sondern bis zu einem gewissen Grade auch geistige Arbeit ist also darunter zu verstehen. Schöpferische Tätigkeit hingegen bleibt von der Automatik ausgeschlossen – und das wird oft übersehen. Sie verläuft nicht nach bestimmtem Schema! Die technischen Mittel zur Verwirklichung der Automatik faßt man unter dem Begriff Regelungstechnik zusammen. Jede Regelung beruht ihrem Wesen nach in einer Weitergabe von Informationen innerhalb eines geschlossenen Wirkungskreises, die den Zustand des Systems verändern.

Die Automatik ist auf dem Wege, eine universelle Macht zu werden; unsere Aufgabe besteht darin, sie in gewollte Bahnen zu lenken. Hierzu muß man über ihr Wesen im klaren sein. Nur dann kann man drohende Gefahren rechtzeitig erkennen und abwenden.

Der Ersatz von Muskelarbeit durch technische Mittel läßt sich bis ins früheste Altertum zurückverfolgen. Ein Schüler von Lao Tse berichtet von einem Gärtner, der mühselig seine Pflanzen mit der Wasserkanne begoß. Er wurde gefragt, ob er denn die überaus praktischen, von Tieren betriebenen Pumpvorrichtungen nicht kenne, die ihm diese Arbeit abnehmen. Darauf antwortete er: «Ich kenne diese Einrichtungen wohl, die Arbeit sparen und gute Ergebnisse erzielen; aber ich würde mich schämen, sie zu gebrauchen.» Hier ist die typische Weltanschauung des Taoismus als kontradiktorischer Gegensatz zum Konfuzianismus, der ganz im modernen Sinne lehrte, man soll versuchen, mit möglichst geringem Arbeitsaufwand die höchste Leistung zu erzielen.

Ähnliche gegensätzliche Auffassungen bestehen nach 2400 Jahren immer noch. So hörte man an der Tagung für Regelungstechnik in Heidelberg[3] über die Bedeutung der Automatik für unsere Lebensführung diametral entgegengesetzte Meinungen. Ein Ingenieur aus der Praxis betrachtete sie einfach als logische Weiterentwicklung der Technik, die keinerlei Besonderheit aufzuweisen habe. Diese Auffassung könnte jedoch letzten Endes dazu führen, zwischen Mensch und Automat keinen grundsätzlichen Unterschied zu machen. Dem widersprach aber ein Gelehrter mit der Feststellung, daß die Artmerkmale der Organismen völlig außerhalb jeder physikalischen und chemischen Konstellation liegen, so daß niemals die Gesamtheit menschlicher Tätigkeiten durch technische Mittel ersetzbar ist.

Die Automatik umfaßt von der selbsttätigen Produktion am laufenden Band bis zur elektronischen Regelung chemischer Prozesse unabsehbare Möglichkeiten. Diese neuartige Produktionstechnik ersetzt weitgehend menschliche Arbeitskraft bei der Überwachung und Steuerung von Maschinen aller Art. Sie setzt uns in den Stand, chemische Prozesse von besonderer Gefährlichkeit oder von außergewöhnlicher Empfindlichkeit gegen äußere Störungseinflüsse durchzuführen. Außerdem steigert sie die Produktivität und erhöht die Qualität der Endprodukte.

2. Begriffsbestimmungen

Wissenschaftliche und technische Gemeinschaftsarbeit zwischen Chemiker und Regelungsingenieur bedingt eine klare und eindeutige Terminologie, damit man sich gegenseitig gut verständigen kann. Begriffliche, logische und linguistische Problemkreise sind auf diesem Grenzgebiet zwischen Mathematik, Physik, Chemie und Technik vielfach miteinander verkoppelt, weshalb es nicht immer leicht ist, eine gemeinsame Sprache zu formen. Sind aber einmal die wesentlichen Grundbegriffe festgelegt, dann dürfen sie nicht mehr willkürlich angewendet werden. Sonst entsteht bald ein wüstes Durcheinander, das die Entwicklung hemmt. Eine Klärung der Begriffe und eine Sanierung der Nomenklatur kann gar nicht früh genug in Angriff genommen werden. Der Schweizerische Elektrotechnische Verein hat Leitsätze *Nomenklatur der Regelungstechnik* herausgegeben, die hier maßgebend sind. Daneben finden auch die DIN-Normen 19226 *Regelungstechnik* und das *Glossary of Terms Used in Automatic Controlling and Regulating Systems, British Standard 1552:1949* Berücksichtigung.

Als Regelung bezeichnet man die Aufrechterhaltung einer vorbestimmten Größe (Sollwert) durch fortlaufende, vom Prozeß selber auf Grund von Messungen gelieferte Informationen (Istwerte). Der Wirkungsablauf vollzieht sich in einem Regelkreis, den man schematisch in Form eines Blockschemas darstellt. Die Regelstrecke ist der Bereich einer Anlage, beispielsweise eine chemische Apparatur oder eine ganze Fabrik, innerhalb welcher einregulierte Sollwerte gelten. Man unterscheidet zwischen stationären und dynamischen Regelstrecken. Die Differenzen zwischen Sollwert und Istwert nennt man Regelabweichungen; sie bilden das stochastische Material für die wahrscheinlichkeitsmathematische Bearbeitung.

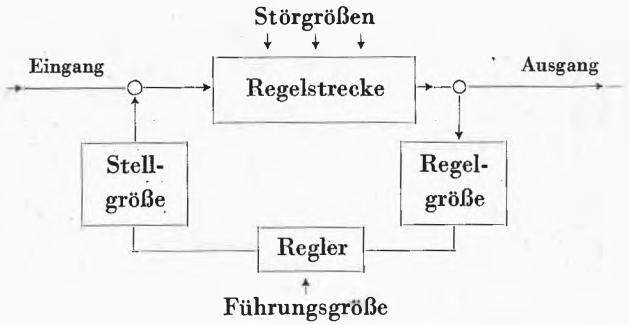
Stellgröße ist die Ausgangsgröße des Reglers. Störgrößen sind die von außen auf den Regelkreis wirkenden

[1] Margate Conference: *The Automatic Factory. What does it mean?* London 1955.

[2] 84th Congress United States: *Automation and Technological Change.* Hearings before the Subcommittee on Economic Stabilization. Washington D.C. 1955.

[3] Tagung «Regelungstechnik» in Heidelberg vom 25. bis 29. September 1956. Berichtswerk erscheint 1957.

Größen, die innerhalb des Störbereiches liegen. Modulation bedeutet eine Verlagerung von Informationen in eine andere Schwingungslage. Das Blockschema 1 zeigt den Zusammenhang dieser verschiedenen Elemente.



Blockschema 1. Regelkreis mit Rückkopplung

Der Kraftstrom verläuft über den Regler in umgekehrter Richtung wie durch die Regelstrecke. Diese Rückkopplung ermöglicht die Selbstregulierung des Systems. Sie kommt nicht nur in der Technik, sondern auch in Organismen vor und spielt bei verschiedenen Funktionen eine große Rolle. Um irgendeine Zweckhandlung richtig durchführen zu können, müssen Muskeln aus einem Rückkopplungssystem ständig in Aktionsbereitschaft erhalten bleiben, damit sie im gegebenen Augenblick richtig reagieren. Beim Tennisspiel holt der Arm auf Grund direkter Beobachtung und bewußter Befehle zum Schlag aus. Aber die Führung des Armes bei der Schlagbewegung ist nur möglich infolge unbewußter Regelung des Systems durch Impulse aus einem Rückkopplungssystem an die unzähligen beteiligten Muskeln. Informationen aus der Umwelt, hier die Beobachtung der Flugbahn des Balles, werden dem Organismus zugeleitet und seinen Funktionen dienstbar gemacht. Das Reguliersystem wandelt sie in Impulse um, die durch Rückkopplung auf die Eingangsgröße einzuwirken vermögen. Das ist auch die Erklärung für viele Reflexbewegungen.

Eine besondere Gruppe bilden die Systeme, gekennzeichnet durch eine modulierte Folge von Impulsen, deren Modulationsparameter (Höhe, Länge, Lage, Codegruppe usw.) von Meßwerten in diskreten Zeitpunkten abhängen. Synthesen und Analysen derartiger Impulssysteme sowie die Kenntnis ihrer Stabilitätsbedingungen verdanken wir besonders J.Z.Cypkin[4]. Solche Regelungssysteme bestehen aus einem dynamischen Element, das die Eingangsgröße in eine Serie von Impulsen verwandelt, und einem statischen Teil, dessen Übertragungsfunktionspole bekannt sein müssen.

Schließlich seien noch die elektronischen Rechengeräte kurz charakterisiert. Die programmgesteuerten Ziffernrechner *(digital computer)* lösen Probleme, die sich in eine Folge der vier arithmetischen Grundoperationen zergliedern und in eine explizit numerisch auswertbare Form bringen lassen. Sie liefern also ihre Ergebnisse als Folge von Zählvorgängen.

Die Stetigrechner *(analogue computer)* dienen zur Lösung von Gleichungen und liefern die Ergebnisse in Form von Kurven. Bei ihnen besteht somit eine Analogie zwischen mathematischen Größen der Gleichung und modellmäßiger Nachbildung in Form physikalischer Größen im Rechner. Unter Modell ist lediglich die äußere Ordnung von Elementen zu verstehen und niemals ihre innere Natur. Eine Weiterentwicklung der Stetigrechner sind die Integratoren, mit denen man sogar nichtlineare Differentialgleichungen löst. Wo derartige Rechenmaschinen zur Verfügung stehen, braucht man sich nicht mehr bei der mathematischen Behandlung komplizierter Probleme der Praxis mit linearisierten und idealisierten Modellen zufriedenzugeben, bei denen oft genug wichtige Effekte vernachlässigt werden müssen. Man kann im Stetigrechner erhaltene Kurven in einem Umwandler für einen programmgesteuerten Ziffernrechner zurechtformen. Für Einzelheiten auf diesem Gebiete sei auf die Bücher von W.W.Soroka[5] und von C.A.A.Wass[6] verwiesen.

3. Mathematische Grundlagen der Regelungstechnik

Gewöhnlich beschäftigt sich der Chemiker nicht gern mit Problemen der höheren Mathematik. Das Vordringen der Automatik wird ihn aber dazu zwingen, auch dieses Wissensgebiet zu beachten. Das Grundprinzip des Reglers besteht darin, alle Abweichungen von einem vorbestimmten Parameter (Sollwert) als stellvertretendes Maß für Vergleichszwecke festzuhalten. Die Meßwerte der Regelgröße (Istwerte) bilden eine statisch erfaßbare Mannigfaltigkeit und unterliegen daher stochastischen Gesetzmäßigkeiten.

Das Ergebnis einzelner Messungen stellt eine Stichprobe aus der Grundgesamtheit dar. Die statistische Methode besteht ihrem Wesen nach darin, aus Stichproben auf die Grundgesamtheit zu schließen. Statistische Verfahren wenden wir an, wenn eine oder mehrere Veränderliche vorliegen. Im ersten Falle wollen wir wissen, mit welcher Wahrscheinlichkeit die verschiedenen Werte für die Veränderliche eintreten; wir suchen dazu den Mittelwert, die Streuung und die Form ihrer Verteilung. Die Stichproben ordnet man, nachdem ein zweckentsprechendes Klassenintervall gewählt ist. Die Zahl der Stichproben in jeder Klasse bezeichnet man als Häufigkeit; ihre Anordnung innerhalb des Klassenintervalls heißt Häufigkeitsverteilung.

Das Streuungsmaß gibt den Unterschied zwischen dem kleinsten und dem größten Einzelwert an. Mittelwerte und Streuungsmaße bilden zusammen die statistische Maßzahl. Sie ist *passend*, wenn sie mit wachsendem Umfang der Stichprobe gegen die entsprechende Maß-

[4] J.Z.Cypkin, *Avtomatika i Telemechanika*, Moskau 1956.

[5] W.W.Soroka, *Analog Methods in Computation and Simulation*, New York 1954.

[6] C.A.A.Wass, *An Introduction to Electronic Analogue Computers*, London 1955.

zahl für die Grundgesamtheit zustrebt. Als *wirksam* bezeichnen wir jene Maßzahlen, deren Verteilung in Stichproben gleichen Umfanges die kleinste Streuung besitzen. Wenn wir durch das Berechnen einer weiteren Maßzahl gleicher Art aus der Stichprobe keine zusätzlichen Erkenntnisse mehr herausholen können, heißt die statistische Maßzahl *erschöpfend*. Der Durchschnitt und die mittlere quadratische Abweichung gehorchen allen drei Kriterien.

Die Streuung ist übrigens identisch mit dem mittleren Fehler. Bekanntlich sinkt er mit zunehmender Zahl der Beobachtungen proportional zur Quadratwurzel aus der Zahl der Einzelbeobachtungen. Den wahrscheinlichsten Wert W für den Fehler einer Beobachtungsreihe berechnet man, wenn δ die Abweichung vom arithmetischen Mittel und N die Anzahl der Beobachtungen bezeichnen, aus der Formel

$$W = 0{,}67 \sqrt{\frac{\Sigma \delta^2}{N(N-1)}}.$$

Eine wichtige Frage lautet, ob Durchschnittswerte der einen Veränderlichen die Tendenz besitzen, in Verbindung mit hohen oder mit besonders niedrigen Werten der anderen Veränderlichen aufzutreten. Man kann diesen Sachverhalt auch so ausdrücken, daß eine Korrelation vorliegt, sobald die Abweichung der einen Veränderlichen von ihrem Mittelwert irgendwie verbunden erscheint mit den Abweichungen der anderen Veränderlichen von ihrem Mittelwert, ohne daß eine funktionale Beziehung besteht.

Die Summe aller Abweichungen kann durch Regelung auf ein Minimum reduziert werden, sofern die Übergangsfunktion des Systems explizit von den Augenblickswerten der Steuersignale und von der Korrelationsfunktion der Störgrößen abhängt. Das Korrelationsprinzip zur Vervollkommnung der chemischen Verfahrenstechnik heranzuziehen, hat der Autor[7] schon vor vierzig Jahren vorgeschlagen. Damals fehlten nur elektronische Vorrichtungen, um die theoretischen Erkenntnisse in die Praxis umzusetzen. Aus der zitierten Arbeit sei, da heute noch gültig, der einleitende Passus hier wiedergegeben:

«Bei der Durchführung chemischer Prozesse erhält man stets schwankende Ausbeuten. Die Reaktionsbedingungen lassen sich nicht identisch reproduzieren. Wegen der Überlagerung mehrerer Effekte ist es oft unmöglich, den Zusammenhang verschiedener Einflüsse zu erkennen. Durch geeignete Bearbeitung der Fabrikationsjournale ist es häufig möglich, mittels der neuen Methode (d. h. Korrelationsmethode) einen verschleierten Zusammenhang zwischen irgendeiner Reaktionsbedingung und dem quantitativen oder qualitativen Erfolg des Prozesses aufzudecken ...»

Seitdem man die Bearbeitung der Fabrikationsjournale durch elektronische Regelungstechnik und Kybernetik[8] ersetzen kann, wird die stochastische Behandlung der Messungsergebnisse erst durchführbar. Zudem hat man inzwischen automatische Analysenmethoden entwickelt, die Rohmaterialien, Zwischenprodukte und Endprodukte fortlaufend überwachen und bei Abweichungen vom Sollwert regulierende Impulse auslösen.

Der stochastische Prozeß der Abweichungen vom Sollwert beschäftigt sich mit dem durch Wahrscheinlichkeitsbeziehungen geregelten Verhalten. Er verläuft analog einem monotonen dynamischen System, wie H. M. PAYNTER[9] auf der Heidelberger Tagung ausgeführt hat, und kann mit normalen statistischen Methoden bearbeitet werden.

Automatische Regelungssysteme lassen sich annäherungsweise durch eine Differentialgleichung darstellen von der Form:

$$y = k_1 x + k_2 \int x \cdot dt + k_3 \frac{dx}{dt}.$$

Der erste Term liegt als Proportionalglied den sogenannten *P*-Reglern zugrunde. Der Integralterm bedingt das Verhalten der *I*-Regler. Der dritte Term drückt eine Differentialwirkung aus und führt zu den *D*-Reglern. In der Praxis ist es gewöhnlich so, daß Stabilität des Systems mit dem *P*-Regler erzielt wird. Um gewisse Störfunktionen besser überwinden zu können, schaltet man einen *I*-Regler zu. Derartige *PI*-Regelungssysteme sind manchmal in ihrer Stabilität gefährdet, und man fügt noch einen *D*-Regler zu, damit die Integralwirkung rascher ausgeübt werden kann. Alle diese verschiedenen Möglichkeiten fassen wir als *PID*-Gesetz zusammen.

Die oben angegebene Gleichung gilt für lineare Systeme. Damit keine Schwingungszustände auftreten, sind nur Lösungen mit negativem Realteil zulässig, d. h. die Koeffizienten müssen den HURWITZschen Kriterien[10] gehorchen. Mit Hilfe der harmonischen Balance nach KRYLOW-BOGOLJUBOW hat K. MAGNUS[11] das HURWITZ-ROUTH-Kriterium in ein allgemein anwendbares Näherungskriterium verwandelt. Noch weiter ist man nach A. M. LETOV[12] im Moskauer Institut für Automatik und Telemechanik durch Anwendung der direkten Methode von LJAPUNOV gekommen. Man vermag nunmehr über die asymptotische Stabilität einer Ruhelage bestimmte Aussagen zu machen, selbst wenn die Parameterwerte *a priori* gar kein Stabilitätsgebiet aufweisen.

Beim Entwurf automatischer Regelungssysteme arbeitet man meist mit Modellen, die mit Hilfe eines analogen physikalischen Systems die mathematischen Beziehungen wiedergeben. Nach W. A. TRAPEZNIKOV und B. J. KOGAN[13] lassen sich drei Aufgabengruppen mittels elektronischer Modelle lösen:

[7] A. V. BLOM, *Das Korrelationsprinzip als Hilfsmittel der Betriebskontrolle*, in *Z. angew. Chem. 29* (1916) 409.

[8] I. M. PESTARINI, *Some Remarks on Cybernetics*, Beitrag 73 der Zit. [3].

[9] H. M. PAYNTER, *On an Analogy between Stochastic Processes and Monotone Dynamic Systems*, Beitrag 37 der Zit. [3].

[10] H. W. BODE, *Network Analysis and Feedback Amplifiers Design*, New York 1945.

[11] K. MAGNUS, *Näherungskriterien für Stabilität und Gefährlichkeit in nicht-linearen Regelkreisen*, Beitrag 71 der Zit. [3].

[12] A. M. LETOV, *Die Stabilität von Regelsystemen mit nachgebender Rückführung*, Beitrag 88 der Zit. [3].

[13] W. A. TRAPEZNIKOV und B. J. KOGAN, *Elektronische Modelle und ihre Anwendung bei der Untersuchung und beim Entwurf selbsttätiger Regelungssysteme*, Übersichtsvortrag in Zit. [3].

a) Auswahl von Kenngrößen und Bestimmung der Struktur des Regelungssystems bei der Projektierung;

b) Funktionsüberprüfung und Justierung des fertiggestellten Reglers an einer Modellstrecke, wobei von der Dynamik des Systems als Ganzes ausgegangen wird;

c) Aufsuchen von Störungen, die beim Ablauf eines Regelungsvorganges eingewirkt haben.

Schließlich sei noch kurz eine mathematische Methode erwähnt, die in der Regelungstechnik eine immer größere Rolle spielt, nämlich die Frequenzgangmethode. Man wendet sie an, wo eine exakte mathematische Analyse wegen Unbestimmtheit des Systems versagt oder wo Regelungsvorgänge als nichtlineare Differentialgleichungen hoher Ordnung erscheinen. Die experimentelle Ermittlung von Frequenzgängen liefert Konstanten, die eine näherungsweise Lösung des gestellten Problemes ermöglichen.

4. Verfahrenstechnische Voraussetzungen

In der chemischen Industrie liegen die Verhältnisse, soweit sie für eine automatische Kontrolle wichtig sind, ganz anders als in der Maschinenindustrie. Betrachten wir kurz die Bedingungen, die bei einem chemischen Prozeß grundsätzlich eine Anwendung der Regelungstechnik ermöglichen. Die Reaktionsgeschwindigkeit und die Temperatur des Prozesses müssen innerhalb der Grenzen liegen, die eine Verwendung normaler Meßinstrumente gestatten. Aus demselben Grunde sollten die Reaktionskomponenten nicht außergewöhnlich korrosiv sein. Natürlich sind diese Bedingungen nicht absolut bindend; für sehr kostbare Produkte lassen sich Spezialgeräte schaffen.

Die Reaktionsmasse muß ein Fließvermögen aufweisen, das die kontinuierliche Bewegung durch Rohrleitungen gestattet und in den Meßvorrichtungen keine zu große Verzögerungen verursacht. Die Fließgeschwindigkeit sollte aber im Meßbereich nie so groß werden, daß turbulente Strömungen entstehen.

Hinreichende Mengen Energie müssen verfügbar sein, damit man den Prozeß jederzeit völlig beherrscht. Fortlaufende und selbsttätige analytische Kontrolle der Rohstoffe und Endprodukte verschafft, in Verbindung mit der kontinuierlichen Überwachung des Prozesses, die Unterlagen für die Automatisierung des Betriebes. Sämtliche notwendigen Informationen über die Vorgänge innerhalb der Fabrik lassen sich in fünf Stufen zusammenfassen:

a) *Messung* aller Parameter, die den Fabrikationsvorgang beeinflussen, wie Temperatur, Druck, Fließgeschwindigkeit, *p*H-Wert, Niveauhöhe in Behältern, Konzentration von Lösungen, Viskosität, Gewicht, Volumen, Dichte, Farbton usw.

b) *Fixierung* der Messungsergebnisse durch Schreibgeräte, Zählwerke, Integratoren, Spektrographen, elektronische Kompensatoren für Mittelwertbildung, magnetische Meßwertspeicher für Fernmeßanlagen.

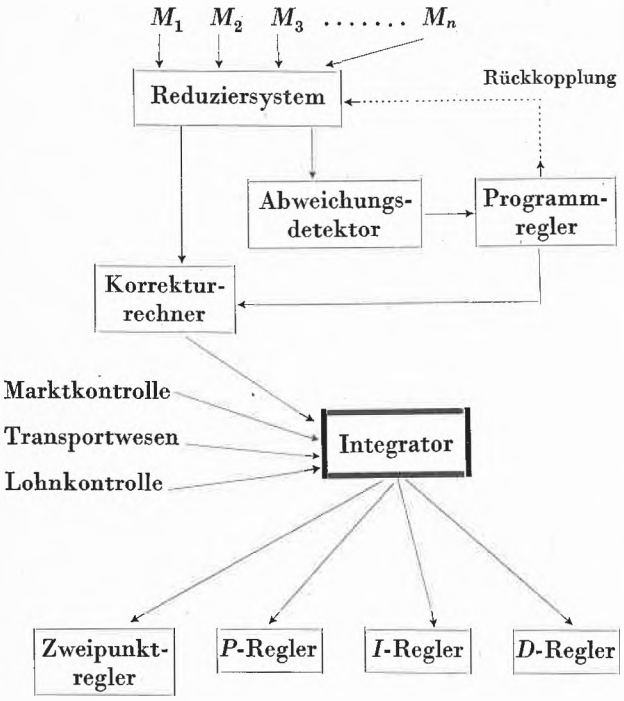
c) *Übertragung* der in Impulse umgewandelten Meßwerte auf die Regler, sei es als Wirkungen auslösende Signalimpulse oder als Reflexe zwischen Signalen und beabsichtigten Korrekturen. Modulatoren dienen zur Stabilisierung der Übertragungsvorgänge, die durch pneumatische, hydraulische, elektrische, optische, akustische oder neuerdings durch elektronische Mittel verwirklicht werden.

d) *Umsetzung* in *Entschlüsse* geschieht, nachdem die eingehenden Informationen ein Reduziersystem durchlaufen haben, das ausmerzt, was keine wesentliche Bedeutung für den Arbeitsprozeß besitzt. Aus den Meßwerten sucht es die innerhalb der Sollwerttoleranz liegenden heraus und leitet sie direkt in den Rechner. Außerhalb liegende Meßwerte gehen über den Abweichungsdetektor in einen Programmregler, der durch ein Rückkopplungssystem mit dem Reduziersystem verbunden ist. Die korrigierten Impulse werden dem Integrator zugeführt, der die Entschlüsse faßt, wie der Regulierungsprozeß abzuwickeln ist.

Das Blockschema 2 zeigt schematisch eine derartige Betriebskontrolle. Die Meßwerte M_n beziehen sich auf die maßgebenden Parameter des Prozesses. Der Zeitfaktor im zweiten und dritten Term der Grundgleichung (siehe Abschnitt 3) setzt sich aus verschiedenen Verzögerungsaktionen zusammen, die im Betriebe selber und in der apparativen Ausrüstung auftreten, wie Anlaufzeiten und Reaktionsverzögerungen; Wege des Rohmaterials von Regelventil zum Reaktionsraum und des Endproduktes vom Reaktionsraum zum Meßgerät; kapazitive Effekte, wie etwa die Aufheizzeit und die Förderzeit der Reaktionsteilnehmer innerhalb der Regelstrecke; Ansprechzeit der Meßinstrumente und Übertragungsdauer bis zum Regelgerät; schließlich die Zeit zur Umsetzung der Information in einen Steuerimpuls und Übertragungsdauer vom Regler in den Korrekturmechanismus. Das Zeitverhalten ermittelt man entweder aus dem Frequenzgang oder aus der Übergangsfunktion. Seit der Einführung elektronischer Meß-,.Verstärkungs- und Übertragungssysteme sind viele Zeitfaktoren fast völlig ausgeschaltet worden. *Hierin liegt die umwälzende Wirkung der Elektronik.* Der Integrator, der die korrigierten Informationen aus dem Betrieb, aus den übrigen Fabrikabteilungen und aus der Umwelt verarbeitet, ist das Kernstück der Automatik. Alle Kontroll- und Steuermaßnahmen haben sich den speziellen Erfordernissen des chemischen Prozesses sowie der Natur der Fabrikationsanlage und dem Grade der Kontrollierbarkeit anzupassen.

Das Blockschema 2 beschreibt die Beziehungen zwischen Eingangs- und Ausgangsgrößen und kennzeichnet somit ein bestimmtes physikalisches Verhalten

des Systems. Daraus ergibt sich die Wahl des Reglers. Der Zweipunktregler, der auf die Impulse bloß mit Ein- oder Ausschalten reagiert, wird angewendet, wenn sich die Regelgröße aus der Meßgröße verzögerungsfrei und mit höchster Feinfühligkeit bildet. Die Transportverzögerung darf nur klein sein gegenüber der Kapazitätsverzögerung im Prozeß. Der Proportionalregler, bei dem zwischen Sollwert und Regelfunktion innerhalb der Toleranzgrenze eine fixierte Beziehung besteht, besitzt einen weiten Drosselbereich. Er eignet sich dort, wo Belastungsänderungen im Betrieb gering sind und man mit Transportverzögerung innerhalb weiter Grenzen



Blockschema 2
Aufbau eines Regelsystems für automatische Betriebskontrolle

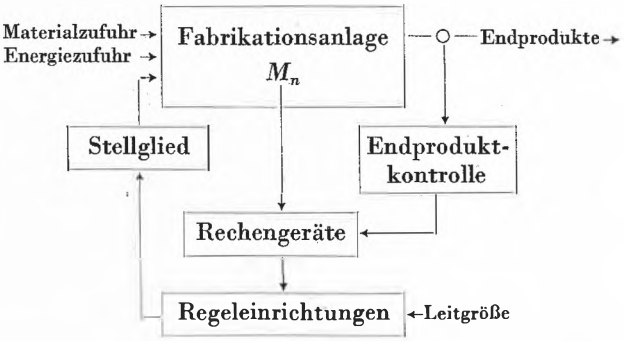
rechnen muß. Der Integralregler ist dadurch gekennzeichnet, daß die Korrektur der Istwert-Abweichungen abhängig von ihrer Zeitdauer erfolgt. Man muß diesen Reglertyp aber behutsam einsetzen, weil sonst die Stabität des Systems gefährdet wird. *I*-Regler verwendet man mit Vorteil dort, wo häufige Belastungsschwankungen nicht zu vermeiden sind. Der Differentialregler besitzt die Eigenheit, gewissermaßen vorauszuahnen, was im Betrieb geschehen wird, indem er den Verlauf der Schwankungen der Variablen berücksichtigt. Diese Reglertätigkeit setzt aus, sobald die kontrollierte Variable mit dem Sollwert übereinstimmt.

Bei kombinierten Reglersystemen kommt logischerweise zuerst der *D*-Regler, damit die vorausschauende Aktion rechtzeitig wirksam wird. Verzögerungsaktionen im Verlauf des Produktionsprozesses, Belastungsschwankungen und kapazitive Speicherungsvorgänge sind beim Aufbau des Reglersystems aus den vier Grundtypen zu berücksichtigen. Der Chemiker muß eine Idee haben, welche Anwendungsgebiete für die verschiedenen Reglersysteme vorwiegend in Frage kommen, worüber Tab. 1 einige Hinweise gibt.

Tab. 1. Eignung verschiedener Reglertypen für bestimmte Parameter

Parameter	*P*-Prinzip	*I*-Prinzip	*D*-Prinzip	*PID*
Druck	ja	nein	ja	–
Strömung	ja	nein	ja	–
Spezifisches Gewicht	nein	nein	ja	–
*p*H-Wert	nein	nein	ja	ja
Polymerisations-temperatur . . .	nein	ja	nein	–
Mischtemperatur .	nein	nein	ja	ja
Chargentemperatur	ja	nein	nein	–

Über Meßumwandler gelangen die Meßwerte in den Regler. Die Impulse müssen durch Verstärker so kräftig gemacht werden, daß Schwankungen des Störpegels stets sicher übertönt werden; nur dann kann man eine sinnvolle Änderung der Stellgröße bewirken. Das Blockschema 3 gibt eine Idee von der Methodik einer automatisch geregelten Fabrik.



Blockschema 3. Automatische Regelung einer Fabrikationsanlage

Elektronische Rechner lassen sich nur dann in einem Betriebe voll ausnützen, wenn man die Informationen sachgemäß einspeist. Bevor man sich für einen Maschinentyp entscheidet, muß der Betrieb genau auf den gesamten Arbeitsanfall hin analysiert werden. Ursprung, Anzahl und Zuverlässigkeit der Betriebsinformationen, Art und zeitliche Folgen der zu treffenden Entscheidungen, Ursprung und Auswertung der von außen her (Rohmaterial- und Absatzmarkt) eintreffenden Informationen spielen dabei eine entscheidende Rolle. Nur eine gründliche Untersuchung aller dieser Probleme liefert sichere Grundlagen für die Planung der Automatik.

5. Einige Beispiele aus der Praxis

In chemischen Betrieben benützt man bereits automatische Betriebskontrollen. Die feinmechanische Industrie hat für diese Zwecke viele nützliche Instrumente entwickelt, wie man an der Mustermesse in Basel sehen

konnte. Bei der rapiden Entwicklung der Automatik tauchen fortgesetzt neue Typen auf.

Die Kontrolle und Steuerung der Viskosität ist beispielsweise in der Polymerisationstechnik von großer Bedeutung. Durch Anwendung von Ultraschall eröffnen sich da neue Möglichkeiten. Die Viskosität ist nämlich eine Funktion der Abklinggeschwindigkeit von Ultraschallpulsationen eines Piezo-Quarzgenerators. Das Regelgerät besitzt eine Sonde, die in die Flüssigkeit eintaucht und alternierend als Sender und als Empfänger der Ultraschallimpulse dient. Die Meßgröße durchläuft einen Schwingungsbegrenzer, einen Detektor für Abweichungen, ein Verstärkersystem und endigt in einem Rechengerät, das die Stromkreise für die Dosierung der Heizölzufuhr und die Produktionsgeschwindigkeit regelt.

Für die Trennung nahe verwandter Stoffe, sofern sie flüssig sind, ist die von der Petrolindustrie entwickelte Methodik der automatisch gesteuerten fraktionierten Kondensation weiterentwickelt worden. Die Glockenböden der Kondensationskolonne ersetzt man durch eine poröse Füllung, an der eine nichtflüchtige Hilfssubstanz adsorbiert ist. Im Gegenstrom wird ein inertes Gas durch die Kolonne geleitet. Unter derartigen Bedingungen lassen sich Flüssigkeitsgemische durch Destillation trennen, die allen bisherigen Trennmethoden widerstunden. Gegenüber der normalen Fraktionierung hat die neue wesentliche Vorteile. Die hohe Diffusionsgeschwindigkeit der flüssigen Phase im Gas erlaubt eine rasche Einstellung des Gleichgewichtes. Eine Trennung von Dämpfen aus permanenten Gasen ist leichter durchführbar als diejenige von Gelöstem in Lösungsmitteln. Die neuen Kolonnen arbeiten mit höchstem Nutzeffekt sogar bei sehr hoher Strömungsgeschwindigkeit und erzielen eine erstaunliche Trennschärfe. Die Regelung geschieht durch einen elektronischen Detektor, der automatisch den Gehalt an Flüssigkeitsdampf im austretenden permanenten Gas mißt und in entsprechende Impulse umsetzt. Für die Anwendung derartiger Gas-Flüssigkeits-Chromatogramme sei auf eine Arbeit von A.T. James[14] verwiesen. Die Identifizierung einzelner Bestandteile geschieht durch Anwendung optischer Methoden, die kontinuierlich und mit höchster Empfindlichkeit arbeiten. Die Wellenlängen des Röntgengebietes, der ultravioletten und der infraroten Spektren sowie der Elektronenstrahlung nützt man aus. Untersuchungen, die früher Tage oder Wochen in Anspruch nahmen, sind heute in wenigen Minuten erledigt. Qualitative und quantitative Analysen komplexer Mischungen sind möglich geworden, denen man früher hilflos gegenüberstand.

Zur Durchführung von Sequenzanalysen werden immer neue Geräte entwickelt. Aus der Praxis der Dow Chemical Co. hat kürzlich Porter Hart[15] einige Neukonstruktionen beschrieben. Ein kontinuierliches Titriergerät, das in einer Suspension fortlaufend die Alkalinität kontrolliert, sei erwähnt. Da es unmöglich war, zuverlässige Durchschnittsmuster laufend dem Betrieb zu entnehmen, behalf man sich mit einem Aggregat von drei Pumpen. Die erste dosiert den Zufluß von soviel Wasser zu jeder Probe, daß die suspendierten Kristalle gerade gelöst werden; die zweite befördert die abgemessene Menge der Lösung ins Titriergefäß und die dritte besorgt den Zufluß von Normalsalzsäure, geregelt durch ein pneumatisch gesteuertes *p*H-Kontrollgerät.

Geringe Mengen von Chlor in Abgasen kontrolliert man durch Ultraviolett-Absorptionsmessungen. Zwei Photozellen, die eine in reiner Luft, die andere im fraglichen Abgas, bilden aus der Differenz der beiden Photoströme die Impulse für das Registriergerät.

Zum Nachweis chlorierter Kohlenwasserstoffe in Abwässern ist eine kleine Krackanlage geschaffen worden, die fortlaufend die Proben behandelt. Die geringsten Spuren von abgespaltenem Chlor machen die Probe leitend, was in einer Leitfähigkeitszelle automatisch festgestellt und durch ein Alarmsignal bekanntgemacht wird.

Den Gefrierpunkt eines Stoffes als Kriterium seiner Reinheit bestimmt man in einem Kristalldetektor mit automatischem Regler. Das Kontrollgerät mit Temperaturregistrierung ermöglicht eine zuverlässige Steuerung des Prozesses, aus dem die Proben kontinuierlich entnommen werden.

Derartige automatisierte Analysenmethoden liefern dem Chemiker erschreckende Mengen Daten, die ohne mechanisierte und elektronische Hilfsmittel überhaupt nicht zu bewältigen wären. Die einlaufenden Informationen registriert man auf Lochkarten oder Magnetbändern, und Rechenmaschinen besorgen die Auswertung. Je nach der vorliegenden Aufgabe verwandelt man die Meßwerte in Steuerimpulse oder benützt sie auf andere Weise.

Welche gewaltige Bedeutung die Automatik für die Chemieproduktion besitzt, erkennt man besonders aus der Erdölverarbeitung. Fraktionierung des Rohöls, Krackung der Zwischenfraktionen, Aufarbeitung der Krackgase in petrochemischen Fabriken, alle diese Betriebe werden von einigen Technikern in sauberen und lärmfreien Kontrollräumen überwacht und gesteuert. Zunächst benützte man meist pneumatisch getätigte Regelsysteme. Seitdem man nach der Frequenzgangmethode die größten regelungstechnischen Probleme mit hoher Präzision vorausberechnen kann, sind weitere Fortschritte auf diesem Gebiete gemacht worden. Als Beispiel sei die neue Platformeranlage einer amerikanischen Raffinerie erwähnt, die D.M. Boyd[16] berechnet und konstruiert hat. Sie wird durch elektronische Regelung vollständig automatisch betrieben und hat sich gegenüber dem pneumatischen Übertragungssystem außerordentlich gut bewährt.

[14] A.T. James, *Chem. Process Ing. J. 36* (1955) 95.

[15] Porter Hart, *Analytical Instrumentation for Continuous Chemical Processing*, Beitrag 70 der Zit. [3].

[16] D.M. Boyd, *Why Electronic Process Control?* in *J. Instr. Soc. Amer. 1* (1954) 16–9.

Derartige apparative Verbesserungen wirken auf die chemische Verfahrenstechnik umwälzend. Wir stehen ja in den ersten Anfängen dieser neuen Epoche. In kurzer Zeit wird man außer gewaltiger Steigerung der Produktivität bisher für unmöglich gehaltene Reinheitsgrade der Fabrikate erreichen. Was das für Ausgangsprodukte der Makromolekularchemie bedeutet, ist evident. Chemiefasern, Kunststoffe und Synthesekautschuk werden davon profitieren. Aus der anorganischen Chemie sei an Germanium erinnert, das nicht mehr als ein einziges Fremdatom auf 1 Million Ge-Atome für die Anwendung in Transistoren haben darf. Auch Silicium, Titan und andere Grundstoffe finden immer weitere Anwendungsgebiete, je höhere Reinheitsgrade man in automatisierten Betrieben erreicht.

Der Chemiker muß sich also mit den Erfordernissen der Automatik vertraut machen, so daß er seinen Betrieb der neuen Verfahrenstechnik anpassen kann, wo es sich bei der Planung als wirtschaftlich und vorteilhaft erweist.

Zur Kenntnis von Böhmit und Diaspor im Bauxit[1]

Von Dr. Rolf Iberg

Forschungsinstitut der Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft,
Neuhausen am Rheinfall

1. Allgemeines

Bauxit stellt ein kompliziertes Gemisch verschiedener Mineralien dar[2,3,4,5,6]. Die Menge und die Art der einzelnen Mineralien beeinflussen in hohem Maße die Qualität von Bauxit im Hinblick auf seine Verwendbarkeit zur Tonerdegewinnung[3,7,8].

Nach der chemischen Analyse bilden Al_2O_3, Fe_2O_3 und SiO_2 die Hauptkomponenten[5,6]. Erfahrungsgemäß liegt die Kieselsäure meistens als Kaolinit gebunden vor. In einzelnen Fällen kann sie aber auch als Quarz vorkommen. Die Eisenkomponente kann als Hämatit (Fe_2O_3), Goethit (α-$Fe_2O_3 \cdot H_2O$) oder Lepidokrokit (γ-$Fe_2O_3 \cdot H_2O$) vorliegen. Die wichtigste Komponente ist die Tonerde (Al_2O_3). Diese kommt als Hydrargillit (γ-$Al_2O_3 \cdot 3\,H_2O$), Böhmit (γ-$Al_2O_3 \cdot H_2O$) und Diaspor (α-$Al_2O_3 \cdot H_2O$) vor.

Das Vorkommen und der Anteil von Hydrargillit, Böhmit und Diaspor bestimmen weitgehend die Aufschließbarkeit von Bauxit für die Tonerdegewinnung. Unter den gewählten Aufschlußbedingungen im Bayer-Prozeß ist hydrargillitischer Bauxit sehr gut, Böhmithaltiger gut und Diaspor-Bauxit dagegen sehr schlecht aufschließbar.

Im Bayer-Prozeß wird eine bestimmte Menge Bauxit mit starker Natronlauge (etwa 300 g Na_2O im Liter) im Autoklav aufgeschlossen. Daraus bildet sich lösliches Natrium-Aluminat. Durch besondere Maßnahmen wird dann aus der filtrierten Lauge das Trihydrat ($Al_2O_3 \cdot 3\,H_2O$) ausgefällt und zu Tonerde kalziniert.

Eine genaue mineralogische Kenntnis der verschiedenen Bauxitmuster ist daher unerläßlich. Da die einzelnen Bauxitmineralien submikroskopische Größe haben, eignen sich nur bestimmte Feinstrukturmethoden zur Untersuchung, z. B. die Röntgenanalyse, die differentielle Thermoanalyse (DTA), die Dichtemethode[4], die Aufnahmen am Elektronenmikroskop usw. Besonders schwierig und oft ungenügend erweist sich die quantitative Auswertung.

In neuerer Zeit wurde die Infrarot-Methode in die Bauxitforschung eingeführt[9]. So zeigen Hydrargillit, Böhmit und Diaspor voneinander stark verschiedene Absorptionsbanden. Eine Möglichkeit zur quantitativen Interpretation war bisher nicht bekannt. Die in der organisch-chemischen Konstitutionsaufklärung mit Infrarot gemachten Erfahrungen[10,11] berechtigen aber zur Annahme, daß sich gewisse Eigenschaften, z. B. die Aufschließbarkeit von Bauxit, aus den Infrarotspektren ableiten lassen müssen.

Die vorliegenden Ausführungen befassen sich mit der Charakterisierung von Böhmit und Diaspor im Zusammenhang mit der Aufschließbarkeit von Bauxit im Bayer-Prozeß und der nach der Röntgenmethode ermittelten mineralogischen Probenzusammensetzung[12].

2. Kristallaufbau

Den charakteristischen Baustein von Hydrargillit, Böhmit und Diaspor bildet das $Al(OH)_6$-Oktaeder, in

[1] Vgl. R. Iberg, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.
[2] Amer. Inst. Min. Met. Eng., *Problems of Clay and Laterite Genesis*, Symposium Ann. Meeting, St. Louis 1951, New York 1952.
[3] W. Fulda und H. Ginsberg, *Tonerde und Aluminium*, Verlag de Gruyter, Berlin 1951.
[4] E. Herrmann, *Erzmetall 8* (1955) 518.
[5] United States Dept. Int., Bureau of Mines: *Bauxite*, Washington 1953.
[6] G. de Weisse, *Les bauxites de l'Europe centrale*, Bull. n° 87, Labor. Géol. Min., Université de Lausanne, 1948.
[7] W. Moschel, *Chem.-Ing.-Techn. 27* (1955) 180.
[8] T. G. Pearson, *The Chemical Background of the Aluminium Industry*, The Royal Institute of Chemistry, Report No. 3, London 1955.
[9] L. D. Frederickson, *Anal. Chem. 26* (1954) 1883.
[10] W. Brügel, *Einführung in die Ultrarotspektroskopie*, Verlag Steinkopff, Darmstadt 1954.
[11] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca 1948.
[12] Vgl. R. Iberg, *Helv. Chim. Acta*, im Druck. Untersucht wurden griechische Bauxitproben mit variierendem Böhmit- und Diaspergehalt. Die Proben enthielten keinen Hydrargillit und waren möglichst frei von Goethit.

welchem das Al^{3+} im Zentrum sitzt und koordinativ von $6\,OH^-$ umgeben wird. Je nach der Art der Verknüpfung der Oktaeder[13] entsteht das Strukturgitter von Hydrargillit, Böhmit oder Diaspor. Hydrargillit kristallisiert monoklin[14], während Böhmit und Diaspor orthorhombisch aufgebaut sind[15].

Strukturmäßig wurden Diaspor und Goethit, Böhmit und Lepidokrokit zueinander als isomorph erkannt. Sie haben somit zueinander analoge Kristallstrukturen. Diaspor wird als α-AlO(OH) und Böhmit als γ-AlO(OH) dargestellt, entsprechend dem α-FeO(OH) für Goethit und dem γ-FeO(OH) für Lepidokrokit. Grundlegende Arbeiten darüber liegen von Ewing[16,17], Ervin und Osborn[15,18], Reichertz und Yost[19], Rooksby[20], Milligan und McAtee[21] vor.

Das Kristallgitter von Diaspor[16] besteht aus Schichtebenen (Abb. 1), in denen die Oktaeder in Form von Doppelketten, den sogenannten *double rutile strings*, angeordnet sind. In diesen haben immer 2 Al-Oktaeder eine O–O-Kante gemeinsam. Diese Schichtebenen sind so über die O-Gruppen der Oktaederecken miteinander verknüpft, daß immer 3 Oktaeder eine Ecke gemeinsam

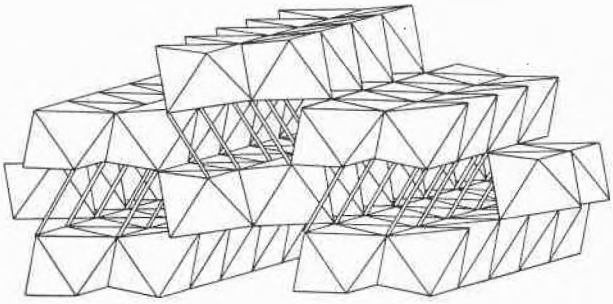


Abb. 1. Kristallgitter von Diaspor nach Ewing[16]

haben. Nach elektronentheoretischen Überlegungen[11] und zwecks Einhaltung der stöchiometrischen Bedingungen wird der Wasserstoff einem Anion von der Form $\left(OH\,\frac{1}{2}\right)^{-\frac{3}{2}}$ zugeordnet. Diese Anschauung führte zur berechtigten Annahme von –OHO-Brückenbindungen zwischen 2 benachbarten O-Gruppen verschiedener Oktaeder[16,17]. Lokalisiert wird eine solche H-Brückenbindung auf den kürzesten O–O-Abstand von 2,71 Å zwischen zwei übereinanderliegenden Schichtebenen.

Das Kristallgitter von Böhmit ist aus Schichtpaketen zusammengesetzt, wie aus der Analogie zu Lepidokrokit[17] geschlossen werden konnte (Abb. 2). Im Gegensatz zu Diaspor fügen sich die Al-Oktaeder in der Weise zusammen, daß sie eine O–O-Kante, ferner 4 und 2 Ecken ge-

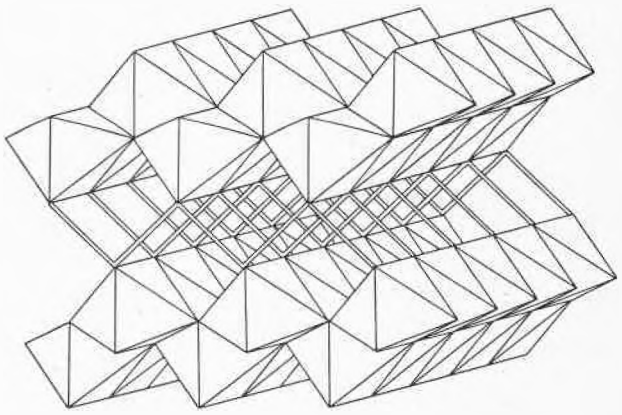


Abb. 2. Kristallgitter von Lepidokrokit (Böhmit) nach Ewing[17]

meinsam haben. Daraus entsteht eine Art «Gratstruktur». Die Vierfachecken bilden die O_I-Gruppen und liegen im Paketinnern, während die Zweifachecken randständige O_{II}-Gruppen sind.

Ähnlich wie bei Diaspor werden bei Böhmit H-Brückenbindungen zwischen 2 benachbarten Schichtpaketen postuliert[17]. Im Unterschied zu Diaspor werden bei Böhmit $-O_{II}HO_{II}HO_{II}$-Doppelbrücken angenommen, wie sie z. B. bei polymeren Alkoholen bekannt sind[10,11].

Umstritten ist der O–O-Abstand zwischen den benachbarten Schichtpaketen. Allgemein wird der von Reichertz und Yost[19] mitgeteilte Abstand 2,47 Å angenommen. Die neuesten Untersuchungen[21] ergaben für Böhmit einen O–O-Abstand von 2,70 bis 2,72 Å[1].

3. Charakterisierung der OH-Gruppen

Zahlreich sind die Infrarotuntersuchungen, die den Nachweis verschiedener OH-Gruppen zum Gegenstand haben[10,11,22,23,24,25,26,27]. Von besonderem Interesse sind die Arbeiten von Glemser und Mitarbeitern[28,29,30,31,32]. An einer Serie kristallisierter Hydroxyde wurde der Zusammenhang zwischen OH-Radius[33] und Absorptions-

[13] P. Niggli, *Grundlagen der Stereochemie*, Verlag Birkhäuser, Basel 1945.
[14] H. D. Megaw, *Z. Kristallogr. A 87* (1934) 187.
[15] G. Ervin und E. F. Osborn, *J. Geology 59* (1951) 381.
[16] F. J. Ewing, *J. Chem. Physics 3* (1935) 203.
[17] F. J. Ewing, *J. Chem. Physics 3* (1935) 402.
[18] G. Ervin, *Acta Crystallogr. 5* (1952) 103.
[19] P. P. Reichertz und W. J. Yost, *J. Chem. Physics 14* (1946) 495.
[20] H. P. Rooksby, *Oxides and Hydroxides of Aluminium and Iron*, in G. W. Brindley, *X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals*, S. 244–65. Mineralogical Society, London 1951.
[21] W. O. Milligan und J. L. McAtee, *J. Physic. Chem. 60* (1956) 273.
[22] H. H. Alder und P. F. Kerr; E. E. Bray und N. P. Stevens; J. M. Hunt; W. D. Keller und E. E. Pickett, *Infrared Spectra of Reference Clay Minerals*, Amer. Petroleum Institute, Proj. 49, Preliminary Report Nr. 8, Columbia University, New York 1949.
[23] A. E. v. Arkel und C. P. Fritzius, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 50* (1931) 1035.
[24] H. Deuel, G. Huber und H. H. Günthard, *Helv. Chim. Acta 35* (1952) 1799.
[25] R. A. Friedel und J. A. Queiser, *Anal. Chem. 28* (1956) 22.
[26] W. D. Keller und E. E. Pickett, *Amer. J. Sci. 252* (1954) 87.
[27] W. Lüttke und H. Marsen, *Z. Elektrochem. 57* (1953) 680.
[28] O. Glemser und E. Hartert, *Naturwiss.* (Mitt.) *42* (1956) 534.
[29] O. Glemser und G. Rieck, *Angew. Chem.* (Mitt.) *68* (1956) 182.
[30] O. Glemser und E. Hartert, *Z. anorg. allg. Chem. 283* (1956) 111.
[31] E. Hartert und O. Glemser, *Naturwiss.* (Mitt.) *40* (1953) 199.
[32] L. Hofacker und O. Glemser, *Naturwiss.* (Mitt.) *42* (1956) 369.
[33] Nach Glemser wird darunter der halbe Abstand von 2 nicht dem gleichen Metallion koordinierten OH-Gruppen verstanden.

maximum im Infrarotspektrum untersucht. Es wird gezeigt, daß das Auftreten von H-Brücken vom O–O-Abstand zweier nicht dem gleichen Metallion zugehöriger O- bzw. OH-Gruppen abhängig ist. Der maximale O–O-Abstand wird auf 3,2 Å festgelegt, während PAULING[11] hierfür 2,9 Å annimmt.

Mit zunehmender Annäherung von 2 OH-Gruppen oder einer OH-Gruppe an ein O-Atom wird daher der Hydroxylwasserstoff immer mehr von seinem zugehörigen Sauerstoff gelockert. Zuletzt gehen die Eigenschaften des Hydroxylwasserstoffes verloren, und die OH-Gruppen werden sauer.

Der Übergang von den ungestörten OH-Gruppen zu den –OHO-Brücken verläuft kontinuierlich, wie dies Abb. 3 zum Ausdruck bringt. In analoger Weise müssen sich auch die sauren Eigenschaften ändern. Dies erklärt, warum die basischen Hydroxyde im rechten und die mehr sauren im linken Kurvenabschnitt von Abb. 3 liegen.

Bezogen auf die hier interessierenden Hydroxyde, muß demnach der saure Charakter wie folgt zunehmen:

Hydrargillit Lepidokrokit Goethit Diaspor →

Die von GLEMSER und HARTERT[30] berechneten Bindungsenergien der H-Brücken sind in Tab. 1 zusammengestellt:

Tab. 1. H-Brücken-Energien einiger Mineralien

Mineral	H-Brücken-Energie in kcal/Mol
Hydrargillit	4,81
Lepidokrokit	5,83
Goethit	6,28
Diaspor	6,83

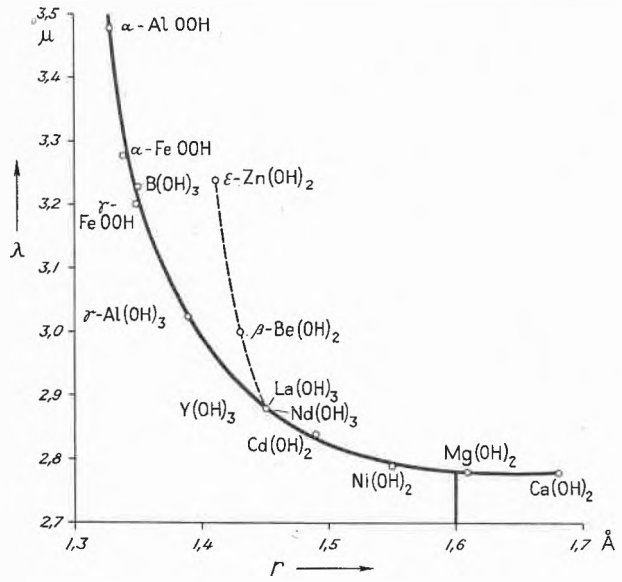


Abb. 3. Zusammenhang zwischen OH-Radius* und Absorptionsmaximum der OH-Schwingung nach GLEMSER und HARTERT[30]

* Vgl. Fußnote [33].

Diaspor hat somit die stärksten und Hydrargillit die schwächsten H-Brücken. Über Böhmit liegen diesbezüglich keine Angaben vor. Aus der Analogie der Kristallgitter von Diaspor-Goethit und Böhmit-Lepidokrokit dürfte für Böhmit eine H-Brücken-Energie von etwa 6,3 kcal/Mol zu erwarten sein.

Aus Abb. 3 geht klar hervor, daß die OH-Absorptionsbanden mit zunehmender H-Brücken-Energie nach längeren Wellen verschoben werden. Hydrargillit, Böhmit und Diaspor lassen sich daher eindeutig anhand der OH-Valenzschwingungen im Infrarotspektrum nachweisen, wie dies Tab. 2 zum Ausdruck bringt.

Damit läßt sich auch das unterschiedliche Verhalten von Hydrargillit, Böhmit und Diaspor in der Elektrophorese erklären[34]. Diaspor und Böhmit reagieren als schwache Säuren. Hydrargillit, welcher bedeutend schwächere H-Brücken aufweist, reagiert amphoter mit einem isoelektrischen Punkt zwischen *p*H 4,8 bis 5,2.

Tab. 2. OH-Absorptionseffekte von Hydrargillit, Böhmit und Diaspor (nach FREDERICKSON[9])

Hydrargillit		Böhmit		Diaspor	
λ in μ	Freq. cm^{-1}	λ in μ	Freq. cm^{-1}	λ in μ	Freq. cm^{-1}
2,975	3361	3,247	3079	3,42	2900
2,960	3378	3,065	3262		
2,917	3428				
2,842	3518				
2,765	3616				

4. *Charakterisierung von Bauxit im Infrarotspektrum*

Die funktionell verschiedenartigen OH-Gruppen zwischen Böhmit und Diaspor kommen ebenfalls in den Infrarotspektren von griechischen Bauxitmustern zum Ausdruck. So wird bei abnehmendem Diasporgehalt eine Intensitätsverminderung der OH-Absorptionsbande bei 3,45 μ und gleichzeitig eine Verstärkung der für Böhmit typischen zwei OH-Banden bei 3,06 μ und 3,26 μ beobachtet.

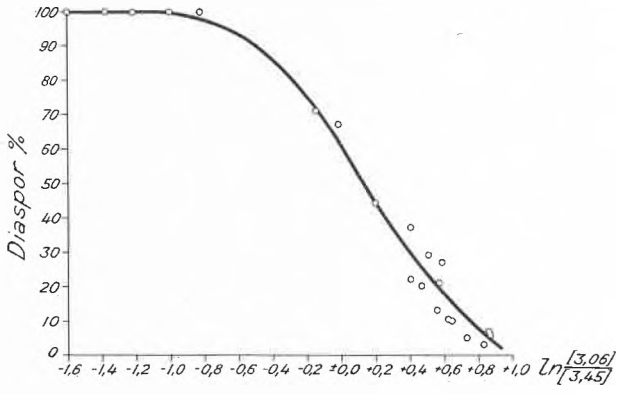


Abb. 4. Zusammenhang zwischen Diasporgehalt und OH-Bandenverhältnis $\frac{3{,}06}{3.45}$

[34] J. v. SCHUYLENBORGH und A. M. H. SÄNGER, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 68* (1949) 999.

Abb. 4 zeigt, daß sich das Verhältnis der Intensitäten zwischen den OH-Banden bei 3,06 μ und 3,45 μ mit dem Diaspor- und Böhmitgehalt der Proben ändert. In ähnlicher Weise veranschaulicht Abb. 5 eine gesetzmäßige Abhängigkeit zwischen dem OH-Bandenverhältnis $\frac{3{,}06}{3{,}45}$ und der Ausbeute von Bauxit. Es scheint, daß die Aufschließbarkeit von Bauxit weitgehend auf die unterschiedliche Stärke der H-Brückenbindungen im Diaspor- und Böhmitkristall zurückgeführt werden kann.

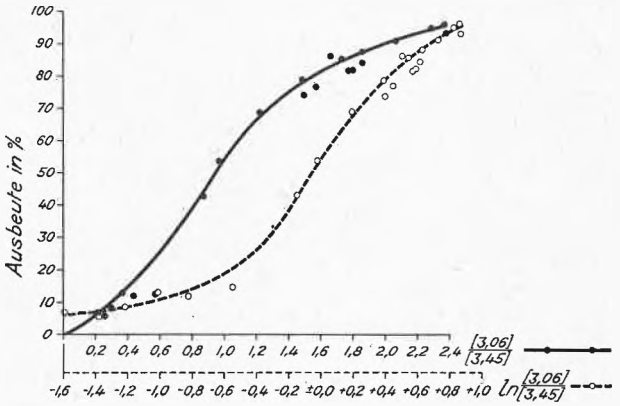


Abb. 5. Zusammenhang zwischen Ausbeute und OH-Bandenverhältnis $\frac{3{,}06}{3{,}45}$

Die Aufschließbarkeit verläuft aber nicht linear zum Böhmit- und Diasporgehalt. Die Abhängigkeit kommt in einer gleichmäßig gekrümmten Kurve zum Ausdruck, wie dies die aus den Abb. 4 und 5 hervorgegangene Abb. 6 zeigt.

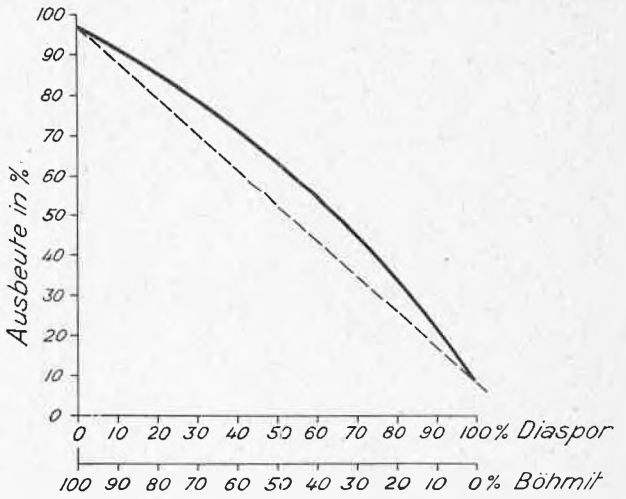


Abb. 6. Zusammenhang zwischen Ausbeute und Diaspor-Anteil

5. *Zusammenfassung*

Untersucht wurde die Struktur von Böhmit und Diaspor im Zusammenhang mit der Aufschließbarkeit von Bauxit für die Tonerdegewinnung.

Am Beispiel von griechischen Bauxitmustern wurde auf die Bedeutung der OH-Gruppen im Böhmit- und Diasporkristall hingewiesen. Die verschiedene Aufschließbarkeit von Bauxit ließ sich mit der unterschiedlichen Stärke der H-Brückenbindungen im Diaspor- und Böhmitgitter darstellen.

Le dosage de l'alcool dans le sang et dans l'haleine et les problèmes qu'il pose

Par Prof. Dr D. Monnier

Département Dosages d'Alcool, Ecole de Chimie, Genève

Dès que la science et la technique eurent mis à la disposition des hommes des moyens rapides et individuels de locomotion, il s'avéra que la plénitude des moyens de ceux qui prenaient les commandes était une des conditions fondamentales de la sécurité routière. Or, parmi les causes d'affaiblissement des facultés physiques et morales, l'alcool vient en première place. C'est pourquoi, au fur et à mesure que se développe la motorisation, les méthodes d'analyse de l'alcool dans le sang se perfectionnent et les dosages se multiplient. Ceux-ci sont entrés dans la pratique médico-légale il y a quelque 50 ans avec les travaux de NICLOUX[1]. Depuis, les procédés se sont améliorés et l'on peut affirmer que de nos jours ils présentent une quasi-sécurité pour autant que les dosages soient exécutés avec soin et par des personnes compétentes.

[1] *C.R. Soc. Biol. XLVIII* (1896) 841, *XLI* (1904) 476. *Bull. Soc. Chim. Biol. 13* (1931) 837.

Nous allons procéder à un rapide examen des principales méthodes actuellement en usage, en commençant par celles basées sur l'emploi du *bichromate de potassium*. Elles sont précédées d'une distillation avec réfrigérant d'étain (fig. 1) au cours de laquelle on sépare l'alcool de la plupart des autres substances contenues dans le sang et qui pourraient gêner la détermination. L'alcool renfermé dans le distillat est oxydé en acide acétique par une solution titrée de bichromate, le chrome passe de la valence VI (chromate jaune) à la valence III (vert) selon l'équation :

$$2\,Cr_2O_7^{--} + 3\,CH_3CH_2OH + 16\,H^+ = 4\,Cr^{+++} + 3\,CH_3COOH + 11\,H_2O$$

Cette réaction est plus ou moins stéochiométrique selon les conditions, il se forme parfois de l'aldéhyde acétique. En milieu acide fort, elle est rapide.

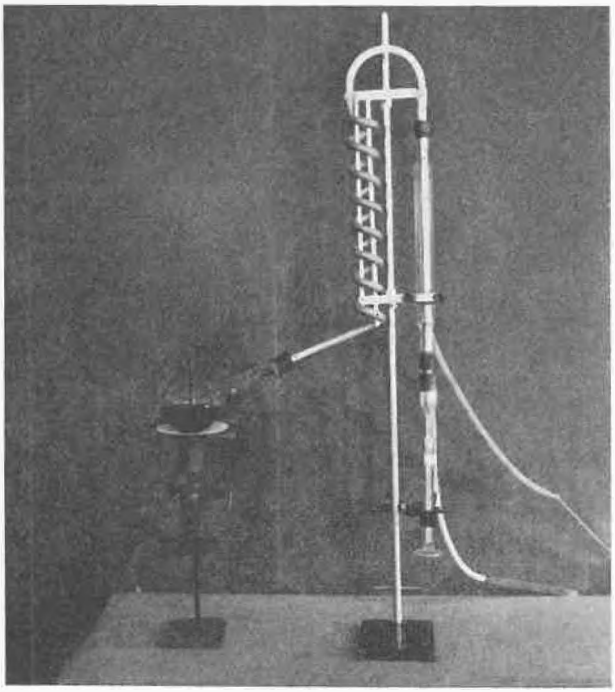


Fig. 1. Réfrigérant d'étain

Diverses méthodes basées sur ce phénomène d'oxydoréduction ont été établies, nous allons en donner une brève description.

1. Méthode de Nicloux[2]

Méthode volumétrique qui consiste à oxyder, en milieu fortement sulfurique, la solution d'alcool, à l'ébullition, par une solution titrée de bichromate. La fin de la réaction est indiquée par un changement de couleur de la solution qui passe du vert (Cr^{+++}) au jaune vert. Cette dernière teinte est due à la présence d'un très léger excès de bichromate. Le virage n'est pas net et peut être la cause d'importantes erreurs.

2. Méthode Rochat[3]

Méthode volumétrique également. Pour obtenir un point final exact, on introduit dans la solution l'alcool fortement sulfurique, un excès de bichromate qui est détruit par un excès de fer ferreux. Enfin, on détermine le fer ferreux en excès par une solution titrée de permanganate. C'est une excellente méthode, précise et rapide, et les conditions dans lesquelles on travaille lui confèrent une certaine sélectivité.

3. Méthode spectrophotométrique[4]

Cette méthode, mise au point dans nos laboratoires, consiste à introduire, comme dans la méthode ROCHAT, un excès de bichromate et de déterminer cet excès par spectrophotométrie dans l'ultraviolet proche. Nous effectuons l'oxydation en milieu nitrique, ce qui augmente la sélectivité de la méthode. Pour un dosage rapide, une courbe d'étalonnage pourrait être établie. Afin d'augmenter la sécurité du procédé, nous recommandons le mode opératoire suivant :

Trois tubes renferment :

Le premier 1 cm³ de réactif (solution de bichromate à environ 8,8 g par litre d'acide nitrique concentré),
2 cm³ d'acide nitrique concentré,
5 cm³ d'eau distillée.

Le deuxième est identique au premier, sauf que l'eau distillée est remplacée par 5 cm³ d'une solution étalon l'alcool correspondant par exemple à une concentration de 1‰ en poids.

Le troisième tube renferme 5 cm³ du distillat alcoolique dont on fait l'analyse, 1, 2 ou 3 cm³ de réactif selon la concentration d'alcool. 2, 1 ou 0 cm³ d'acide nitrique selon qu'on a ajouté 1, 2 ou 3 cm³ de réactif.

La densité optique de chaque solution est mesurée à la longueur d'onde 366 mμ (ultraviolet proche). Soit D_0, D_1 et D_x ces valeurs, la quantité inconnue d'alcool (x‰) est donnée par l'expression :

$$x\,‰ = \frac{n \cdot (D_0 - D_x)}{D_0 - D_1}$$

n étant le nombre de cm³ de réactif introduit dans le 3e tube.

En procédant de cette façon, on élimine les erreurs pouvant provenir de l'appareillage et des solutions. Cette méthode est relativement sélective car le mélange nitrochromique n'oxyde pas l'acétone.

En pratique, on choisira pour le réactif une concentration de bichromate telle qu'on obtienne une précision maximum dans la région considérée par la police locale comme limite autorisée (à Genève, elle est de 1‰). Dans ces conditions, l'erreur est de 2% au maximum. Si on trouve 1‰ d'alcool par exemple, la vraie valeur sera comprise entre 0,98 et 1,02‰.

4. Méthode polarographique[5]

Cette méthode est identique à la précédente, mais l'excès de bichromate est déterminé au polarographe. Rappelons en quelques mots le principe de cette méthode :

La polarographie est une micro-électrolyse. Le dosage s'effectue au moyen d'un appareillage constitué essentiellement d'une cuve au fond de laquelle se trouve du mercure jouant le rôle de pôle positif, c'est-à-dire d'anode (on peut aussi utiliser une électrode de référence). La cathode est constituée de gouttes de mercure se formant à l'extrémité d'un tube capillaire très fin, à la cadence de 15 à 30 minute (l'électrode est donc constamment renouvelée). Le diamètre de la goutte est de 0,3 mm environ, celui du tube capillaire de 0,03 mm. L'intensité qui traverse cette cuve électrolytique est de l'ordre des microampères (10^{-6} ampères).

Appliquons à cette cuve, renfermant par exemple une solution de bichromate de potassium, une force électromotrice variable, de 0 à −2 volts, au moyen d'un potentiomètre (fig. 2) et relevons, pour chaque potentiel,

[2] *Ann. Méd. Leg. XVI* (1936) 113.
[3] *Helv. Chim. Acta XXIX* (1946) 102, 819.
[4] MONNIER et FASEL, *Mitt. Lebensm. Hyg. 47* (1956) 141.
[5] MONNIER et RUEDI, *Helv. Chim. Acta XXXIX*, 7 (1956) 1865.

l'intensité correspondante (sur le galvanomètre *G*). En portant en abscisses le potentiel et en ordonnées l'intensité, on obtient une courbe potentiel-courant (fig. 3).

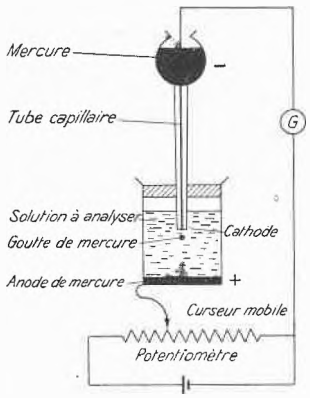


Fig. 2. Potentiomètre

On peut montrer que la hauteur du saut est proportionnelle à la quantité de bichromate en solution. Pour éviter les erreurs d'appareillage et celles dues aux solutions, nous procédons de la façon suivante :

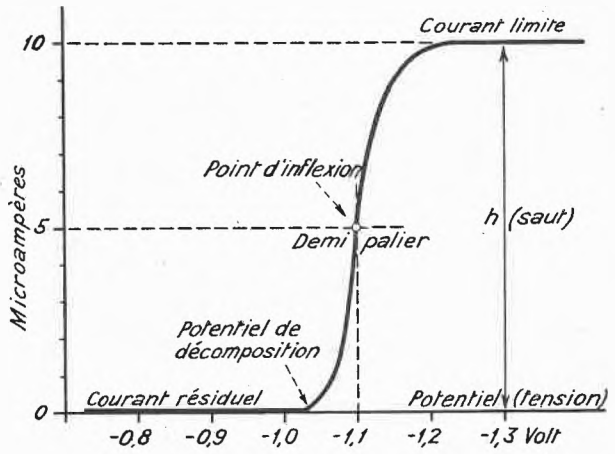


Fig. 3. Courbe potentiel-courant

Soit h_0 la hauteur de la vague provenant d'une solution de bichromate déterminée (fig. 4) ; soit h_1 celle provoquée par la même solution, mais après y avoir ajouté une quantité connue d'alcool (solution étalon) correspondant par exemple à 1 ‰ en poids ; soit enfin h_x la hauteur polarographique due à une même solution de bichromate à laquelle on a ajouté la solution inconnue provenant du distillat. Le résultat est donné en ‰ par l'expression

$$x \text{ ‰} = \frac{h_0 - h_x}{h_0 - h_1} \cdot d.$$

En effet, $h_0 - h_1$ est proportionnel à la quantitité d'alcool renfermée dans la solution étalon et $h_0 - h_x$ à la quantité d'alcool renfermée dans le sang. d est la teneur en ‰ de la solution étalon.

Les conditions d'oxydation, identiques à celles de la méthode spectrophotométrique (mélange nitro-chromique), font que l'acétone même en grandes quantités ne gêne pas le dosage.

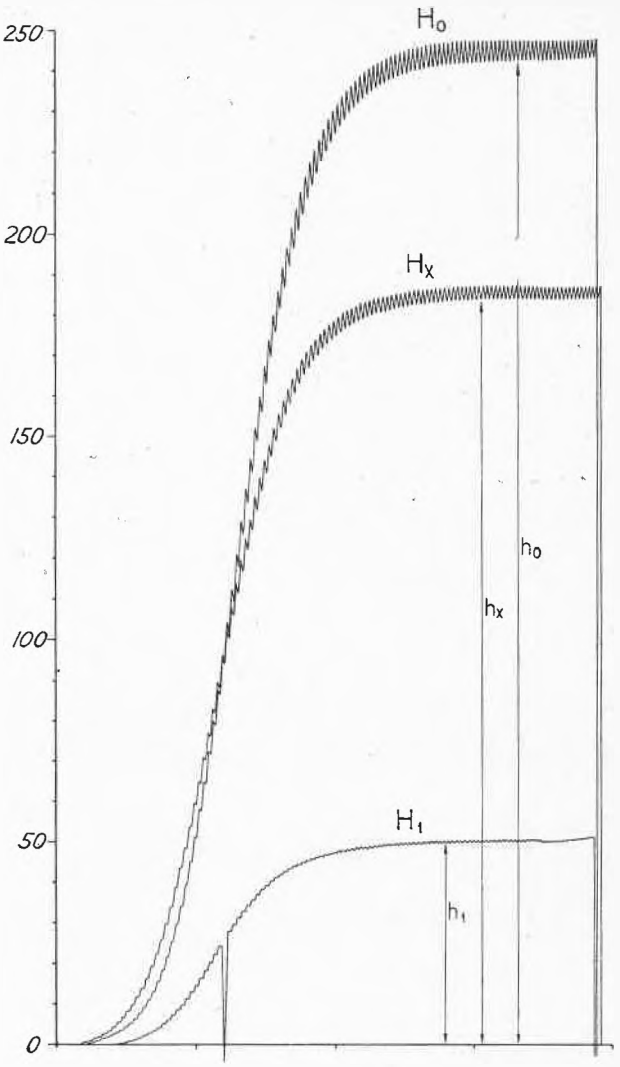


Fig. 4. Courbes polarographiques

Parmi les méthodes de dosage de l'alcool dans le sang qui ne sont pas basées sur l'emploi du bichromate, nous en décrirons deux parmi les plus importantes :

5. *Méthode de Schifferli*[6]

Cette méthode, de très bonne sélectivité, est quelque peu délicate. Par contre, elle n'exige pas de distillation préalable.

On entraîne l'alcool du sang (fig. 5) par un courant d'azote soigneusement purifié et on fait passer ces va-

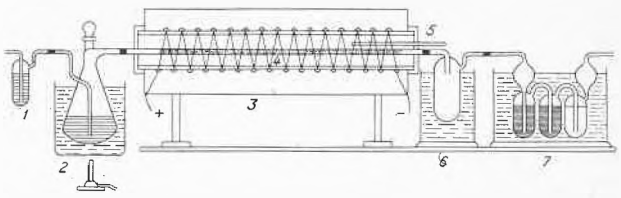


Fig. 5. Appareil SCHIFFERLI

[6] SCHIFFERLI, *Praxis 22* (1949) et *34* (1951).

peurs sur un catalyseur (acide pyrophosphorique) chauffé à 280° (3). L'alcool se transforme quantitativement en éthylène, que l'on reçoit dans une solution titrée de brome (7). Ce dernier se fixe sur l'éthylène en donnant le bromure d'éthylène. On dose alors le brome en excès par une solution titrée de thiosulfate de sodium.

La précision est de l'ordre de 5%.

6. Méthode enzymatique ou méthode ADH[7]

Cette méthode repose sur le fait que l'enzyme désignée sous le nom d'alcool déshydrogénase ADH, catalyse la réaction d'oxydation de l'alcool éthylique (en aldéhyde) par le nucléotide diphosphopypidinique (DPN) selon l'équation :

$$C_2H_5OH + DPN^+ = CH_3CHO + DPN\text{–}H + H^+$$

Cette réaction se fait en milieu tamponné à *p*H 8,7. Or, il se trouve que le DPN–H absorbe les rayons ultraviolets de longueur d'onde 340 mμ, alors que le DPN est transparent dans ces conditions. On peut donc déterminer la quantité d'alcool en mesurant, au spectrophotomètre, la quantité de DPN–H formée.

Cette méthode est fort élégante, relativement spécifique, malheureusement elle est délicate par le fait que l'ADH est peu stable et doit être conservé au froid. Même dans ces conditions, au bout de quelques semaines, il doit être renouvelé. De plus, cette substance est sensible aux impuretés atmosphériques. Néanmoins, elle peut rendre d'importants services dans les laboratoires où l'on fait un grand nombre de ces dosages, car elle est rapide et se prête bien aux analyses en séries.

7. Breathalyser

Depuis quelques années, on a recherché un moyen rapide permettant de doser l'alcool dans l'haleine, afin d'éviter, lorsque c'est possible, les prélèvements de sang que beaucoup de personnes refusent du reste, invoquant l'intégrité corporelle.

Un premier appareil avait été proposé, sous le nom d'éthylomètre de HARGUER. Fort ingénieux, mais insuffisamment étudié, de manipulation délicate, non thermostatisé, il ne donnait pas de résultats suffisamment précis, aussi fut-il abandonné sous sa forme première.

Un nouvel appareil fut lancé, il y a quelque temps, sur le marché, sous le nom de « Breathalyser » (fig. 6 et 7). Mis au point par le Lieutenant BORKENSTEIN, de l'état d'Indiana, cet appareil est fort bien conçu et réalisé avec un soin particulier. Nous allons en donner une description aussi complète que possible, car, à notre connaissance, rien n'a paru à ce sujet en Europe et que Genève est la première ville de ce continent à l'avoir étudié et utilisé.

Cet appareil est une sorte de colorimètre à cellules photoélectriques et le dosage est basé sur un principe

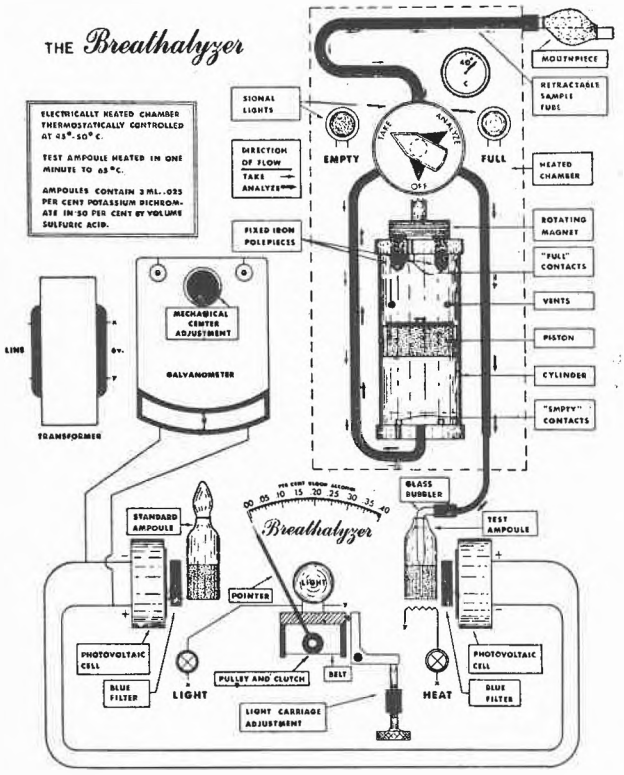


Fig. 6. Schéma du « Breathalyser »

[7] BÜCHER et REDETZKI, *Klin. Wschr. 29* (1951) 615.

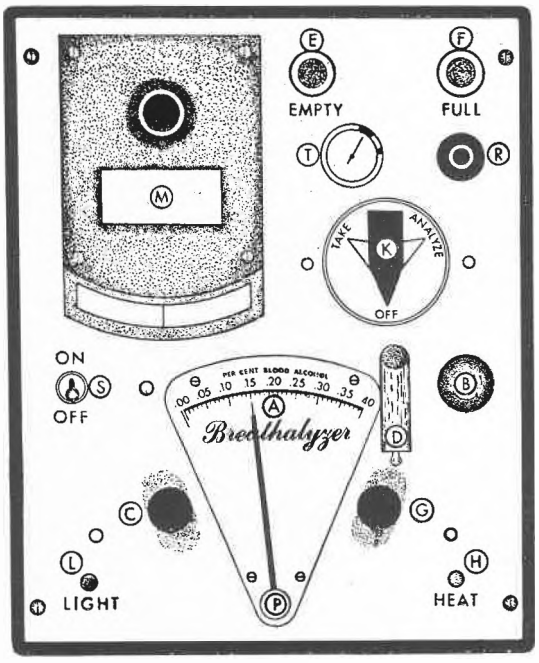


Fig. 7. Schéma du « Breathalyser » (vu de dessus)

A Echelle : % alcool dans le sang. *B* Bouton permettant de déplacer la source lumineuse. *C* Ampoule étalon. *E* Signal lumineux vert s'allumant lorsque le cylindre est rempli. *F* Signal lumineux rouge s'allumant lorsque le cylindre est vide. *G* Ampoule test. *H* Bouton de chauffage. *K* Bouton de commande. *L* Interrupteur de la source lumineuse. *M* Galvanomètre de *O*. *P* Bouton de mise en place de l'aiguille. *R* Tube plastique rétratile. *S* Bouton de mise en service de l'appareil. *T* Thermomètre.

identique à celui de la méthode spectrophotométrique décrite plus haut. On évalue la décoloration que subit une solution de bichromate lors du passage d'un volume connu et constant d'haleine. Il a été montré par de nombreux travaux qu'il y a proportionnalité pour un individu entre la quantité d'alcool dans le sang et celle dans l'haleine (2100 cm³ d'air alvéolaire renferment la même quantité d'alcool que 1 cm³ de sang).

Deux cellules photoélectriques reçoivent d'une même lampe (*Light*, fig. 6) placée entre elles, des rayons lumineux. Il en résulte deux courants électriques qui sont mis en opposition de telle sorte que lorsque la source lumineuse se trouve à égale distance des cellules, le galvanomètre ne marque aucun courant. Plaçons maintenant sur le trajet des rayons lumineux, de chaque côté de la lampe un filtre bleu ($\lambda = 440$ mμ) et une ampoule renfermant 3 cm³ de bichromate à 0,025%. Le galvanomètre reste à zéro puisque chaque cellule reçoit toujours la même quantité de lumière.

Lorsqu'il s'agit de faire un dosage, on procède de la façon suivante: Le bouton *S* (fig. 7) est placé sur «*off*», le signal rouge *E* s'allume. Il faut attendre 15 à 20 minutes pour que l'appareil thermostatisé atteigne la température de 45 à 50° (contrôlée par le thermomètre *T*). On allume la lampe en poussant le bouton *L* et on déplace celle-ci par le bouton *B* jusqu'à ce que le galvanomètre ne marque plus de courant. Le bouton *K* jusqu'alors sur «*off*» est placé sur «*take*» et le prélèvement peut se faire. Le prévenu souffle à travers une embouchure en plastique *R*. Le signal rouge *E* s'éteint, alors que le signal vert *F* apparaît, indiquant que le cylindre est rempli. La personne continue encore à souffler pendant 3 à 4 secondes, l'haleine continue à passer à travers le cylindre et s'échappe par deux petits orifices qui sont libérés lorsque le piston atteint la fin de sa course. Lorsqu'on arrête de souffler, le piston redescend de quelques millimètres et vient boucher les deux petits orifices. Il est maintenu dans cette position par un électro-aimant. Nous avons donc prélevé une quantité d'haleine de 47 cm³ (volume du cylindre) à 45°, dans laquelle nous allons doser l'alcool. Pour ce faire, nous tournons le bouton *K* sur «*analyze*». On supprime ainsi l'effet de l'électro-aimant et on met en rapport le cylindre avec le tube de bichromate à droite de la figure. Le piston redescend alors par son propre poids en chassant l'haleine, qui vient barbotter dans l'ampoule renfermant le bichromate (cette dernière est chauffée par une petite résistance additionnelle à 65° pour augmenter la vitesse d'oxydation). Après 40 secondes environ, le signal rouge s'allume indiquant que le cylindre est vide. Il s'agit maintenant d'évaluer la décoloration subie par le bichromate. On la compare à celle, constante, de l'ampoule de gauche (tube étalon). Le galvanomètre, après le passage de l'haleine, n'est plus au zéro, car la cellule de droite reçoit plus de lumière que celle de gauche. Au moyen du bouton *B*, on rapproche la lampe de l'ampoule étalon, afin de rétablir l'égalité d'intensité lumineuse sur les cellules, ce qui se marque par un retour au zéro de l'aiguille du galvanomètre. Par un dispositif mécanique ingénieux, le déplacement de la lampe provoque la rotation d'une aiguille qui se déplace sur un cadran directement gradué en ‰ d'alcool dans le sang. Toute l'opération dure 5 minutes. Les valeurs obtenues sont entachées d'une erreur maximum de 10%, ce qui est remarquable pour une méthode aussi rapide.

Ajoutons que l'appareil peut être alimenté, soit par le secteur (125 à 250 volts), soit par une batterie d'accus (6 ou 12 volts).

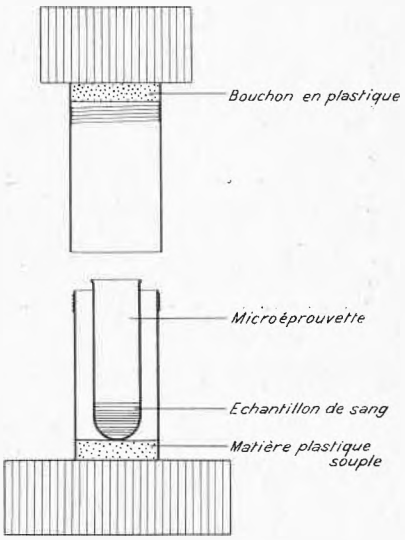


Fig. 8. Micro-dosage, gaine d'aluminium

Organisation du service de dosage à Genève

Ce service a été confié, dès janvier 1955, aux laboratoires de chimie minérale et analytique de l'Université de Genève. Depuis juillet 1956, il est procédé comme suit :

La personne, dont il s'agit de contrôler le degré d'éthylisme, est priée de souffler dans le «Breathalyser». Si ce dernier décèle une teneur dépassant 1‰ d'alcool, l'agent de la circulation demande instamment au prévenu de se rendre à la policlinique et de se prêter à une prise de sang dans la veine, afin que les résultats du «Breathalyser» soient contrôlés au laboratoire par deux méthodes : méthode ROCHAT et méthode spectrophotométrique ou polarographique. En cas de refus, on considère que la personne en cause a confiance dans l'appareil et en accepte le résultat.

L'état-major de la brigade de la circulation de Genève s'est déclarée extrêmement satisfaite de cette nouvelle organisation. Le nombre des contrôles a plus que doublé depuis l'emploi de cet appareil. Beaucoup de personnes, ayant un taux d'alcool dans le sang de 1 à 1,5 ‰ et de ce fait particulièrement dangereuses, échappaient à tout contrôle, car l'agent hésitait à ordonner une prise de sang lorsque l'ivresse n'était pas apparente. On ne peut, si l'on est de bonne foi, refuser de souffler dans le «Breathalyser».

Un micro-dosage de l'alcool dans le sang[8]

La prise de sang dans la veine est une opération qui ne présente aucun danger. Pourtant certaines personnes sensibles la craignent, d'autres la trouvent fort désagréable. C'est pourquoi nous avons mis au point une nouvelle méthode qui permet d'effectuer l'analyse sur quelques gouttes de sang (4 à 5) avec une précision de 5%. La distillation ordinaire n'est pas possible pour des quantités si petites. Nous avons donc mis au point une micro-diffusion, qui permet, en une même opération,

[8] RUEDI et MONNIER, *Helv. Medica Acta* (sous presse).

de séparer l'alcool du sang et d'oxyder cet alcool au moyen du bichromate de potassium. La prise de sang se fait à l'extrémité du doigt. On effectue une incision au moyen d'une lancette et on laisse tomber 4 à 5 gouttes dans une micro-éprouvette renfermant un peu de fluorure de sodium pour éviter la coagulation. Cette micro-éprouvette est enfermée dans une gaine d'aluminium ou de plastique (fig. 8). Pour le dosage, on prélève au moyen d'une micro-pipette 0,1 cm³ de sang, qu'on introduit dans le compartiment extérieur d'une cuve à double paroi (fig. 9). On y ajoute du carbonate de potassium, qui favorise la séparation sang-alcool. Le compartiment intérieur reçoit une quantité mesurée d'une solution de bichromate de potassium, puis on place la cuve fermée hermétiquement par une plaque de verre, dans une étuve à 50°. Au bout de 3 heures, l'alcool a passé quantitativement du sang dans la solution de bichromate, dont on dose l'excès par méthode spectrophotométrique ou polarographique. Parallèlement, on fait un dosage identique d'une solution étalon d'alcool.

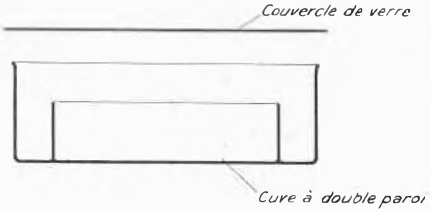


Fig. 9. Micro-dosage, cuve

Les travaux de HARGUER, FORNEY et BAKER ont montré qu'après 70 minutes, les teneurs en alcool du sang veineux et du sang capillaire sont identiques.

Cette micro-méthode sera mise en application dans notre service au début de l'année 1957. A partir de cette époque, il ne serait plus effectué de prélèvements dans la veine, sauf dans des cas particuliers.

Genève, le 23 novembre 1956

Chronique Chronik Cronaca

Akademische Ehrungen. Im Verlaufe einer akademischen Feier der Freien Universität Brüssel wurde an Prof. Dr. P. KARRER, Zürich, der *Doctor honoris causa* verliehen. – Der Prorektor der Universität Bern, Prof. Dr. A. VON MURALT, wurde von der Königlichen Schwedischen Akademie der Wissenschaften zum ausländischen Mitglied gewählt.

Prof. Dr. Arthur Stoll konnte am 8. Januar 1957 seinen 70. Geburtstag feiern. Der Jubilar, der Mitte letzten Jahres als Direktionspräsident und Delegierter des Verwaltungsrates der chemischen Fabrik Sandoz AG, Basel, zurücktrat, hat durch seine Mutterkornforschung Weltruhm erlangt. Zahlreiche Universitäten haben ihm für seine wissenschaftlichen Leistungen den Ehrendoktor verliehen. Professor STOLL hat gegenwärtig den Vorsitz der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie inne. Er ist daneben Vorsitzender zahlreicher nationaler und internationaler Institutionen.

Atomabkommen mit den USA. Die eidgenössischen Räte haben dem Atomabkommen des schweizerischen Bundesrates mit den Vereinigten Staaten vom 20. Juni 1956 zugestimmt. Das Abkommen verschafft der Schweiz weitgehenden Zugang zu den amerikanischen Forschungsstätten und Archiven auf dem Gebiete der Atomenergie. Im Rahmen des Abkommens werden die Vereinigten Staaten der schweizerischen Regierung an ^{235}U angereichertes Uran verkaufen sowie Pu, ^{233}U und ^{235}U für Forschungszwecke abgeben. Die Vereinigten Staaten behalten sich ein Kontrollrecht über die Verwendung des spaltbaren Materials vor.

Sandoz AG, Basel. Auf den 1. Januar 1957 wurden vom Verwaltungsrat der Sandoz AG folgende Ernennungen vorgenommen: Dr. G. GUGGENBÜHL zum stellvertretenden Direktor; Dr. E. BRETSCHER, Dr. A. FANCHAMPS, Dr. W. SCHALCH, H. WAGNER zu Vizedirektoren.

Ciba AG, Basel. Auf das Jahresende sind aus der obersten Geschäftsleitung zurückgetreten die Direktoren Dr. MAX BOMMER und Dr. Dr. h.c. KARL MIESCHER.

CERN. An der zweiten Ratssession 1956 der Europäischen Organisation für Kernforschung in Genf wurde für 1957 ein Budget von 61,8 Millionen Franken beschlossen. Im abgelaufenen Jahre sind rund 40 Millionen Franken aufgewendet worden. Die Bauten sind so weit fortgeschritten, daß bald das ganze Personal nach Meyrin übersiedeln kann. Der erste Akzelerator, das Synchro-Zyklotron, wird in der zweiten Hälfte 1957 in Betrieb genommen werden. Das ganze Investitionsprogramm, das sich auf die Periode von 1952 bis 1960 erstreckt, beläuft sich auf 219 Millionen Franken. Der Personalbestand wird auf rund 560 ansteigen. – In das Komitee des Rates wurden neu gewählt: F. DE ROSE (Frankreich), J. HOLTSMARK (Norwegen), A. PENETTA (Italien) und I. SUPEK (Jugoslawien).

Prof. Dr. A. Windaus, Nobelpreisträger 1928, mehrfacher Ehrendoktor, vormals Direktor des chemischen Instituts der Universität in Göttingen, konnte am 25. Dezember 1956 seinen 80. Geburtstag feiern.

† *Jean Gérard,* Vizepräsident und Delegierter der Société de Chimie Industrielle, verstarb in Paris am 28. November 1956 im Alter von 67 Jahren. Er war Inhaber zahlreicher Auszeichnungen. Als Mitbegründer und Mitglied des leitenden Komitees der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen hat er sich unermüdlich und mit Erfolg für die europäische Zusammenarbeit eingesetzt.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 17. Januar: Prof. Dr. C. K. INGOLD (University College, London), The Course of Polar Reactions in Non-Polar Conditions. – 24. Januar: Prof. Dr. J. A. A. KETELAAR (Laboratorium voor algemeene en anorganische Chemie, Universiteit Amsterdam), Das Infrarotspektrum von komprimierten Gasen und Flüssigkeiten. Stoßkomplexe. – 14. Februar: Prof. Dr. R. CRIEGEE (Institut für organische Chemie, TH Karlsruhe), Thema aus der Ozon- und Peroxyd-Chemie.

Berner Chemische Gesellschaft. 25. Januar: Prof. Dr. H. THEORELL (Medicinska Nobelinstitutet, Stockholm), Kinetische Beziehungen zwischen Flavinmononukleotid und Eiweiß im alten gelben Ferment. – 15. Februar: Prof. Dr. R. CRIEGEE (Institut für organische Chemie, TH Karlsruhe), Thema aus der Ozon- und Peroxyd-Chemie.

Biochemische Vereinigung Bern. 17. Januar: Prof. Dr. C. FROMAGEOT (Faculté des Sciences de l'Université de Paris), Nouvelles acquisitions dans le domaine de la biochimie du soufre.

Chemische Gesellschaft Zürich. 16. Januar: Prof. Dr. C. K. INGOLD (University College, London), Nitrous Acid in Organic Chemistry. – 23. Januar: Prof. Dr. J. A. A. KETELAAR (Laboratorium voor algemeene en anorganische Chemie, Universiteit Amsterdam), Das Infrarotspektrum von komprimierten Gasen und Flüssigkeiten. Stoßkomplexe. – 13. Februar: Prof. Dr. R. CRIEGEE (Institut für organische Chemie, TH Karlsruhe), Thema aus der Ozon- und Peroxyd-Chemie.

Photographisches Kolloquium ETH. 24. Januar: Dr. P. FAELENS (Gevaert Photo Producten, Mortsel), Über den Mechanismus der Edelmetallsensibilisierung in photographischen Emulsionen. – 7. Februar: Prof. Dr. A. NARATH (Technische Universität, Berlin-Charlottenburg), Die photographische Übertragung von Helligkeits- und Schärfendetails.

Deutsche Kunststoff-Tagung. Die nächste deutsche Kunststoff-Tagung findet am 10. und 11. April 1957 in Bad Pyrmont statt. Die Tagung dient der Förderung der wissenschaftlichen und wirtschaftlichen Zusammenarbeit auf dem Kunststoffgebiet. In Fachvorträgen, mit anschließenden Diskussionen, werden neue Erkenntnisse über Eigenschaften, Herstellung, Verarbeitung, Anwendung und Prüfung von Kunststoffen vermittelt werden. An den beiden Vormittagen sind vier Hauptvorträge vorgesehen. An den Nachmittagen finden jeweils drei Fachsitzungen nebeneinander statt mit folgenden Arbeitsgebieten: Physik, Chemie und Normenwesen; Der Pressereiund Spritzgußbetrieb; Sonderfragen der Technologie des Pressens und Spritzgießens; Strangpressen und andere Verfahren der Verarbeitung thermoplastischer Kunststoffe; Verkleben von Kunststoffen und andere Verbindungsverfahren; Neuere Verfahren der Kunststoffverarbeitung. Organisationsbüro: Frankfurt am Main, Karlstraße 21.

Symposium über chemische Reaktionstechnik. 12. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, vorbereitet und durchgeführt von dem Koninklijk Instituut voor Ingenieurs und der Koninklijke Nederlandse Chemische Verenigung in Amsterdam, in der Zeit vom 7. bis 9. Mai 1957. In fünf Sitzungen sind je drei Vorträge zu folgenden Hauptthemen vorgesehen: Einleitende Beiträge, Transporterscheinungen bei heterogenen Reaktionen, Nichtuniforme Konzentrationsverteilungen, Reaktorwirkungsgrad und Stabilität, Reaktorentwicklung. Den Symposiumsteilnehmern werden Preprints der Vorträge zugestellt. Anfragen und Anmeldungen an: Dr. K. RIETEMA, 23 Driftweg, Huizen (N. H.), Nederland.

IKAMA 1957, Düsseldorf. Der Internationale Kongreß mit Ausstellung für Meßtechnik und Automatik findet vom 2. bis 10. November 1957 in Düsseldorf statt. Diese internationale Fachausstellung umfaßt Meß-, Fernmeß- und Regelgeräte für elektrische und verfahrenstechnische Größen sowie Geräte für die betriebliche Analyse. Adresse: Nordwestdeutsche Ausstellungsgesellschaft mbH, Düsseldorf.

Communications Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes Comunicazioni

Bericht des Präsidenten 1956

Da wir die Generalversammlung auf den Anfang des Jahres verlegt haben, umfaßt mein Bericht nur die Zeit vom 23. Juni 1956, dem Datum unserer letzten Generalversammlung, bis zum Jahresende. Das Resultat der geschäftlichen Verhandlungen der letzten Generalversammlung wurde in einem Protokollauszug in der *Chimia 10* (1956) 197 veröffentlicht.

Vorstandsgeschäfte

Neben einer Reihe von organisatorischen Fragen befaßte sich der Vorstand in den 2 Sitzungen nach der Generalversammlung des Jahres 1956 hauptsächlich mit folgenden Fragen

Ausbau der *Chimia 1957*. Sonderkredit von Fr. 6000.– aus dem Zeitschriftenfonds

Neuregelung des Vertragsverhältnisses zur Firma Sauerländer für die Herausgabe der *Chimia*

Aufhebung des Vertrages mit dem «Kommissionsverlag» Rascher, Zürich

Stellungnahme zum Register der Ingenieure, Architekten und Techniker

Europäische Föderationen für Chemie-Ingenieur-Wesen und für Korrosion

Wissenschaftliche Tagungen

Anläßlich der Generalversammlung vom 23. Juni 1956: Thema *Biologische Oxydation*

1. Prof. Dr. M. VISCONTINI (Zürich): Vue d'ensemble sur la chimie des coenzymes d'oxydoréduction
2. Prof. Dr. F. LEUTHARDT (Zürich): Die Atmungskette
3. Prof. Dr. H. AEBI (Bern): Isotopieeffekte bei molekularen Wasserstoff umsetzenden Enzymen
4. F. LEUTHARDT und H. P. WOLF (Zürich): Demonstration zum WARBURGschen optischen Test

Dieser Tagung folgten ungefähr 80 Teilnehmer.

Am 3. November 1956 in Zug: Thema *Elektronik im Dienste des Chemikers*

1. Prof. Dr. E. BALDINGER (Basel): Transistoren und ihre Anwendung
2. Dr. W. BAUMGARTNER (Zürich): Photohalbleiter
3. PD Dr. E. LÜSCHER (Lausanne): Elektronische Geräte in chemischen Laboratorien
4. Dr. A. STEBLER (Zug): Meßtechnik bei der Anwendung radioaktiver Isotopen mit Demonstration

Ungefähr 180 Teilnehmer.

Internationale Zusammenarbeit

Der SChV war vertreten an der Dechema-Jahrestagung, 6. bis 9. Juni 1956, in Frankfurt am Main und am Rassemblement des Arts Chimiques, 18. November bis 3. Dezember, in Paris. Diese Veranstaltung umfaßte u. a. die Europäische Konferenz für Chemie-Ingenieur-Wesen und den Europäischen Kongreß für Korrosion. Im Rahmen dieser Kongresse sprach Herr Prof. Dr. W. FEITKNECHT über das Thema: La manière topochimique de considérer les phénomènes de corrosion.

Die beiden europäischen Föderationen, für Chemie-Ingenieur-Wesen und für Korrosion, haben je einen wissenschaftlichen Rat ins Leben gerufen. Im ersten ist die Schweiz vertreten durch Prof. Dr. A. GUYER (Zürich) und Ing. HESS (Basel) und im zweiten durch die Professoren FEITKNECHT (Bern) und TSCHÄPPAT (Lausanne).

Hauptversammlung

Samstag, den 9. Februar 1957, in Basel
14.15 Uhr im Kollegienhaus der Universität, Petersplatz 1

Thema:

Methoden der mathematischen Statistik und ihre Anwendung auf chemische Probleme

Referenten: Dr. A. LINDER, Professor für mathematische Statistik an der Universität Genf und an der ETH Zürich
Dr. R. BORTH, Privatdozent an der naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Genf und Leiter des Hormonlaboratoriums der Universitätsfrauenklinik

Wie jeder Techniker und Naturwissenschafter steht auch der Chemiker vor dem Problem, wie dem Phänomen der unvermeidlichen Unsicherheit oder Variabilität aller Meßwerte und materiellen Eigenschaften am besten Rechnung zu tragen ist. Moderne statistische Methoden liefern die dazu nötigen Hilfsmittel, gleichgültig, ob es sich um Probleme der analytischen Chemie, um die Ausarbeitung neuer Fabrikationsprozesse, um die Qualitätskontrolle der hergestellten Produkte oder um das Planen von Versuchen in Wissenschaft und Technik handelt. Anhand von grundsätzlichen Überlegungen und Beispielen aus der Praxis soll ein Überblick über Möglichkeiten und Nutzanwendungen auf diesem Gebiet gegeben werden.

Anschließend geschäftliche Sitzung und Jahresessen gemäß persönlicher Einladung.

Von beiden Föderationen ist ein ausführlicher Bericht über ihre Tätigkeit und derjenigen der Mitgliedervereine über das Jahr 1955 erschienen.

Am 28. November 1956 ist der tatkräftige Förderer dieser europäischen Föderationen, JEAN GÉRARD, in Paris gestorben. Er hat um die europäische Zusammenarbeit größte Verdienste, und sein Tod wird eine empfindliche Lücke zurücklassen. Auch der Schweizerische Chemiker-Verband ist JEAN GÉRARD zu großem Dank verpflichtet.

Mitgliederbewegung

Mitgliederbestand am 1. Januar 1956			1062
Eintritte	80		
Austritte	36		
Gestrichen	19		
Gestorben	7		
	62	62	
Zuwachs		18	18
Mitgliederbestand am 1. Januar 1957			1080

Durch den Tod haben wir folgende Mitglieder verloren:

KARL AFFELTRANGER, dipl. Chem., Winterthur
ROBERT KOCHERHANS, dipl. Chem., Winterthur
Dr. JAKOB PRITZKER, Pully-Lausanne
C. SCHAAD, dipl. Chem., Basel
RICHARD SCHMID, dipl. Ing. Chem., Visp
Dr. ROBERT SAEMANN, Schönenwerd
LEOPOLD ZACZKOWSKY, Chemiker, St. Gallen

17 Studenten-Mitglieder schlossen ihr Studium ab und treten damit in die Reihen der ordentlichen Mitglieder.

Allen Mitarbeitern an der Tätigkeit des Schweizerischen Chemiker-Verbandes sei der verbindlichste Dank ausgesprochen.

Dr. Max Lüthi

Rapport du Président de la Chambre suisse des Chimistes pour l'année 1956

Pour suivre les instructions reçues lors de la séance pleinière de la Chambre suisse des Chimistes, du 3 décembre 1955, le «Büro» de la Chambre s'est réuni deux fois au cours de cette année, le 3 mars et le 20 octobre et a de plus organisé une nouvelle entrevue avec les délégués de l'Industrie et de l'ETH, le 6 juillet en vue de poursuivre l'étude du «Nachwuchsproblem» c'est-à-dire du développement actuel et futur de la branche chimique.

De plus le «Büro» a transmis, avec l'accord des membres de la Chambre, le projet définitif d'une carte professionnelle (Berufskarte) au «Schweizerischer Verband für Berufsberatung» de Zurich. Aux dernières nouvelles, nos indications seront utilisées sous forme de «notices» adressées aux Conseillers professionnels. L'une vient de paraître sur les chimistes universitaires qui tient largement compte de nos informations et désirs.

L'entrevue avec les délégués de l'Industrie et de l'ETH a montré que l'important, pour l'instant, n'était pas d'augmenter le nombre des chimistes mais avant tout la *qualité*, c'est-à-dire, dans toute la mesure du possible, de développer et améliorer leurs qualifications.

Pour l'instant il n'a pas été envisagé de propagande sous forme de visites systématiques d'usines et de préparation éventuelle d'un film. Ce qui a paru essentiel c'est l'établissement d'*une brochure d'information* et non de simple propagande, sur la formation professionnelle des chimistes, avec la collaboration du «Schweizerischer Verband für Berufsberatung».

A la suite de cette entrevue le «Büro» a décidé de faire établir un «avant projet» par un chimiste compétent auquel toute documentation utile sera remise.

Nous avons eu la chance et le grand privilège que notre distingué membre honoraire, le Dr A. EBERT, de Bâle, a accepté d'établir les bases de cet avant projet. Nous l'en remercions chaleureusement. Sitôt ce travail effectué, il sera soumis d'une part à une séance pleinière de la Chambre suisse des Chimistes et, d'autre part au «Schweizerischer Verband für Berufsberatung». Après cette première étude pourra être établi un véritable projet qui sera alors soumis aux mêmes instances et éventuellement aux délégués de l'industrie et de l'ETH pour conseils et avis avant une rédaction définitive.

Ces travaux préparatoires n'ont pas semblé justifier le dérangement et les frais d'une réunion pleinière de la Chambre cette année, par contre ses membres ont été régulièrement tenus au courant par l'envoi de circulaires.

A la suite des opinions émises par les délégués de l'industrie et de l'ETH, le «Büro» a estimé que notre tâche actuelle était

de se concentrer sur le problème de la *brochure* dont l'importance a paru évidente à tous et non de nous disperser dans une série d'études qui ne présentent pas de caractères urgents.

Dans les temps que nous vivons l'important est d'effectuer un travail pratique utile d'une part et, d'autre part de rester prêt pour intervenir dans les cas qui pourraient survenir maintenant ou plus tard.

Permettez-mois d'exprimer nos sentiments de vive gratitude au Prof. Dr R. SIGNER, de Berne, dont nous regrettons vivement le départ momentané, pour toute l'ardeur et la conviction avec lesquelles il a toujours collaboré à nos travaux. Je voudrais aussi saluer cordialement les nouveaux membres, Monsieur le Prof. Dr G. SCHWARZENBACH, de l'ETH, le Dr H. GUYER, de Schaffhouse, et M. F. SCHMID, chimiste diplômé, de Berne, dont les compétences nous seront fort utiles.

Il me reste enfin l'agréable devoir de remercier vivement tous les membres de la Chambre pour leur précieuse collaboration et tout spécialement les membres du «Büro», le Président de l'A.S.C. et Monsieur E.A. DÜNKELBERG, Chef de notre «Geschäftsstelle», pour leur dévouement et leur appui constant.

Le Président de la Chambre suisse des Chimistes
Dr A. Ferrero

Bericht über die Chimia im Jahre 1956

Mit dem Berichtsjahr hat die *Chimia* ihren 10. Jahrgang abgeschlossen. Sie hat sich in diesen zehn Jahren unter der Leitung der Herren Prof. Dr. H. MOHLER und PD Dr. H. AMMANN zu einer Zeitschrift entwickelt, die sich weit über den Verband hinaus einen Leserkreis geschaffen hat. Ihre steigende Verbreitung im Auslande beweist, daß sich die *Chimia* internationales Ansehen erworben hat. Über ihren Inhalt wird regelmäßig in den *Abstracts* und im *Zentralblatt* referiert. Der SChV darf heute mit Genugtuung auf das vollendete Jahrzehnt seiner Zeitschrift zurückblicken. Nicht zuletzt auch dank der tatkräftigen Mithilfe der Herren H. SAUERLÄNDER, Aarau, und E. SCHÜRMANN (Mosse AG), Zürich, die zum guten Gelingen wesentlich beigetragen haben. Zum Abschluß des 10. Jahrganges wurde von Herrn PD Dr. A. BIELER, Zürich, ein Sach-(Stichwort-) und ein Autorenverzeichnis über die Originalarbeiten angefertigt.

Die Übernahme der Redaktion zu Beginn des Berichtsjahres durch den Unterzeichneten gestaltete sich dank der ausgezeichneten Vorbereitung seitens des zurückgetretenen Redaktors, Herrn PD Dr. H. AMMANN, reibungslos. Herr Dr. AMMANN hat seinen Sitz in der Redaktionskommission behalten, und es sei ihm auch an dieser Stelle für seine Arbeit im Dienste der *Chimia* und für seine Hilfe während und nach der Übergabe der Redaktion wärmstens gedankt.

Der zehnte Band der *Chimia* hält sich mit einem Umfang von 302 Seiten im üblichen Rahmen. Es ist nach wie vor das Ziel der Redaktion, Übersichtsreferaten den Vorzug zu geben. Es ist vorgesehen, in Zukunft etwas mehr als bisher auch ausländische Autoren beizuziehen. Im Einverständnis mit den Mitgliedern der Redaktionskommission und mit dem Redaktor der *Helvetica Chimica Acta*, Herrn Prof. Dr. E. CHERBULIEZ, werden seit dem Herbst 1956 «Kurze Mitteilungen» aufgenommen, da offensichtlich ein Bedürfnis nach rascher Veröffentlichung neuer Ergebnisse besteht.

Die Redaktionskommission, die außer dem Eintritt des Unterzeichneten keine Veränderung erfuhr, trat im vergangenen Frühjahr zusammen. Sie wurde im übrigen durch Rundschreiben konsultiert. Ihre Ratschläge sind für den Redaktor stets sehr wertvoll. Ihren Mitgliedern sei für ihre ständige Mitarbeit gedankt.

Der Verlag Sauerländer war in gewohnter Weise für die saubere und zweckmäßige Ausgestaltung unserer Zeitschrift besorgt, wofür ihm der beste Dank ausgesprochen sei, besonders auch Herrn A. STEINMANN für seine unermüdliche Tätigkeit bei ihrer Herstellung und für die Anfertigung des Jahresregisters. Auch der Firma Mosse und allen Inserenten ist die *Chimia* sehr zu Dank verpflichtet. Die Inserateneinnahmen trugen auch im abgelaufenen Jahr einen großen Teil der ganzen Herstellungskosten.

Ganz besonderer Dank gebührt den Autoren und Mitarbeitern, die mit ihren wertvollen Beiträgen die Herausgabe der *Chimia* ermöglichen und ihr Ansehen und ihre Verbreitung fördern helfen. *Prof. W. Buser*

Bericht der Geschäftsstelle über das Jahr 1956

Stellenvermittlung

Statistik:

Bestand der Stellensuchenden zu Jahresbeginn		67
Zuwachs 1956	9	
Abgänge 1956:		
in Stellung	2	
abgemeldet	1	
abgereist	11	
gestrichen	13	
	27	
Reinabnahme		18
Bestand zum Jahresende		49

Anfragen, welche nicht zu einer formellen Anmeldung führten, sind in dieser Statistik wiederum nicht berücksichtigt. Es gelangten insgesamt 27 Stellenbulletins mit über 200 Stellenausschreibungen zum Versand an die bei der Stellenvermittlung eingeschriebenen Chemiker.

Arbeitsmarktlage

Die Nachfrage nach Chemikern hat sich gegenüber dem Vorjahr noch verstärkt, was in einer beachtlichen Zunahme der Stellenausschreibungen zum Ausdruck gekommen ist. Die Diskrepanz zwischen Angebot und Nachfrage hat sich weiter verschärft, nicht zuletzt zufolge der Stellenangebote aus dem Ausland, vor allem aus den USA. Abgesehen von vier arbeitslosen Chemikern im Alter von über 50 Jahren handelte es sich bei den bei unserer Stellenvermittlung im Berichtsjahr eingeschriebenen Chemikern durchwegs um solche, welche sich durch einen Stellenwechsel zu verbessern suchten. Die als «abgereist» registrierten Stellensuchenden dürften zu den Chemikern gerechnet werden, denen ein solcher Stellenwechsel gelungen ist. Die Entwicklung hat ferner eine weitere Verbesserung der Anfangssaläre bewirkt, jedoch nicht in gleicher Weise die übrigen Saläre beeinflußt.

Die angespannte Arbeitsmarktlage hat uns jedoch nicht davon abgehalten, die uns vom Bundesamt für Industrie, Gewerbe und Arbeit sowie von den kantonalen Arbeitsämtern zur Vernehmlassung unterbreiteten Gesuche um Einstellung ausländischer Chemiker nach wie vor mit aller Sorgfalt zu prüfen und ihnen nur dann und nur befristet zuzustimmen, wenn es sich um «Spezialisten» handelte, an deren Stelle kein entsprechender Schweizer Bewerber angeboten werden konnte.

Besonders bedauerlich bleiben gerade unter den heutigen Verhältnissen die großen Schwierigkeiten, ältere und durchaus arbeitsfähige Schweizer Chemiker, welche über langjährige berufliche Erfahrung verfügen, neu zu placieren.

Weitere Tätigkeit der Geschäftsstelle

Das Problem der Konkurrenzklausel und die Revision der einschlägigen Bestimmungen im Schweizerischen Obligationenrecht wurden in zwei Ausgaben unseres Mitteilungsblattes *Der Schweizer Chemiker* (15. März und 15. Juni 1956) ausführlich behandelt, unter Wiedergabe der im Auftrage des Vorstandes dem Eidgenössischen Justiz- und Polizeidepartement eingereichten Vernehmlassung zum Revisionsvorschlag von Nationalrat PH. SCHMID-RUEDIN.

Für die Mitgliederwerbung wurde anhand verschiedener Quellen eine neue Adressenkartei angelegt und durch eine bei der Industrie unternommene Werbung der Kreis der Gönner- und Firmenmitglieder auf 49 Firmen vergrößert. 3 Mitglieder führten durch persönliche Werbung dem Verbande in verdankenswerter Weise eine größere Anzahl studierender Mitglieder zu.

Der für die Mitglieder kostenlose Auskunfts- und Beratungsdienst der Geschäftsstelle in Fragen beruflicher Art (mit Ausnahme chemischer Fachfragen) wurde weiter in steigendem Maße benützt.

Im übrigen stand der Leiter der Geschäftsstelle den Mitgliedern des Vorstandes, der Schweizerischen Chemiker-Kammer und verschiedener Kommissionen bei der Durchführung ihrer vielseitigen Aufgaben in bisher gewohnter Weise zur Verfügung und kann im Rahmen seiner Mitarbeit auch im Berichtsjahr auf einen umfangreichen Post- und Telephonverkehr sowie auf zahlreiche Besuche auf der Geschäftsstelle zurückblicken. *E. A. Dünkelberg, Rechtsanwalt*

Neue Mitglieder

Bieri Rudolf, stud. chem., Herzogstraße 12, Langenthal
Blum Roger, stud. chem., Staffeln 22, Gelterkinden
Chemisch-Technische Werke AG, Muttenz-Basel
Dietrich Robert, stud. chem., Hauptstraße 138, Leißigen BE
Engesser Eugen, stud. chem., Friedhofstraße 532, Derendingen SO
Escher Wyß AG, Escher-Wyß-Platz, Zürich
Gesellschaft für Elektrochemische Industrie Turgi, Turgi
Grieder Kurt, stud. chem., Könitzstraße 273, Liebefeld BE
Hero Conserven, Lenzburg
Huber Alfred, dipl. Ing.-Chem., Parkstraße 16, Spiez
Karlen Jakob, stud. chem., Neuhausweg 48, Liebefeld BE
KERAG, Kesselschmiede, Apparate- und Maschinenbau, Richterswil ZH
Landis & Gyr AG, Zug
Mettler E., Pelikanstraße 19, Zürich 1
Möri Peter, stud. chem., bei Familie Schaufelberger, Eystraße, Kirchberg BE
Polymetron AG, Grubenstraße 11, Zürich 45
Schaub Franz, stud. chem., Marignanostraße 110, Basel
Schnegg Walter, stud. chem., Unt. Grabenstraße 40, Zofingen
Schnider Ernst, stud. chem., Hammerstraße 148, Basel
Steiger Robert, stud. chem., Birkenweg 18, Ostermundigen BE
Wüest Peter, stud. chem., Graben 677, Brittnau AG

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

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Die schweizerischen Exporte chemischer Erzeugnisse zeigen für die Monate Oktober und November 1956 folgendes Resultat:

Warengruppe	Oktober 1956	Nov. 1956	Januar bis November 1955	Januar bis November 1956
	Exportwerte in 1000 Franken			
a) Apotheker- und Drogeriewaren	41 967	51 456	415 309	454 722
b) Chemikalien*	16 139	16 089	140 512	161 406
c) Farbwaren	29 340	25 839	264 380	270 538
d) Technische Fette, Öle usw.	2 990	2 918	30 215	30 666
Total	90 436	96 302	850 416	917 332
Zum Vergleich 1955	77 232	81 764		

* ohne Zollpositionen 1084–7

Die Aufteilung der schweizerischen Gesamtausfuhr auf die wichtigsten Exportbranchen zeigt für die ersten elf Monate folgendes Bild, wobei zu Vergleichszwecken auch die Korrespondenzperiode des Jahres 1955 angeführt wird.

Exportgruppen	11 Monate 1956	11 Monate 1955
	in 1000 Franken	
a) Maschinenindustrie	1 258 578	1 140 512
b) Uhrenindustrie	1 101 633	966 592
c) Chemische Industrie	917 332	850 416
d) Textilindustrie	866 426	817 057
e) Übrige Industrien	1 465 542	1 297 527
Total	5 609 511	5 072 104

Die *schweizerisch-italienischen* Handelsbeziehungen, welche durch den Vertrag vom 21. Oktober 1950 geregelt werden, erfahren keine Veränderung, da die Abmachungen stillschweigend bis zum 31. Oktober 1957 verlängert wurden. In letzter Zeit ist wieder in vermehrtem Maße von der Entliberalisierung der italienischen Farbstoffeinfuhren die Rede gewesen, indem die inländische Produktion versucht, die Verbraucher entsprechend gegen Importe zu mobilisieren. Doch scheinen die zuständigen italienischen Behörden diesen Bestrebungen ablehnend gegenüberzustehen, da eine solche Maßnahme nur schwer mit der derzeitigen italienischen Liberalisierungspolitik in Einklang zu bringen wäre.

Die mit *Ungarn* vereinbarten Kontingentslisten sind im Oktober 1956 für ein Jahr, d. h. vom 1. Oktober 1956 bis 30. September 1957, verlängert worden.

Am 3. November 1956 sind mit *Finnland* neue Vereinbarungen über den Waren- und Zahlungsverkehr abgeschlossen worden. Da sich die Einfuhren aus Finnland im verflossenen Jahr nicht im gewünschten Umfange verwirklichen ließen und somit weiterhin mit einer unausgeglichenen finnischen Zahlungsbilanz zu rechnen ist, sind die Kontingente für noch nicht liberalisierte Waren reduziert worden. Die neue Kontingentsregelung gilt vom 1. Januar 1957 bis 31. Dezember 1957. Im Anschluß an am 31. Oktober 1956 zu Ende gegangene Verhandlungen wurden die Warenlisten im Verkehr mit der *Bundesrepublik Deutschland* bis 30. September 1957 verlängert. Die im Chemiesektor noch bestehenden Kontingente für *Teerfarbstoffe* und verschiedene *andere chemische Erzeugnisse* sind gleich geblieben. In der Zwischenzeit hat die Regierung auch die Teerfarbstoffe liberalisiert.

Mit den *Niederlanden* sind die bestehenden Wirtschaftsvereinbarungen am 22. November 1956 um sechs Monate, das heißt bis 31. März 1957, verlängert worden.

Am 17. November 1956 ist in Genf die diesjährige Session des GATT (General Agreement on Tariffs and Trade) zu Ende gegangen, die für die Schweiz von besonderer Bedeutung war, weil in ihrem Schoße unter anderen über die Aufnahmebedingungen unseres Landes in diese Organisation verhandelt wurde.

Gemäß einer gemeinsamen Erklärung (Protokoll zwischen der Schweiz und dem GATT) hat der Beitritt etappenweise zu erfolgen. Die ersten Etappen bestehen in den Vorbereitungen und der Durchführung von Zollverhandlungen mit den interessierten Ländern des GATT, die im Verlaufe des Jahres 1957 stattfinden sollen. Anschließend erhält die Schweiz die Eigenschaft einer provisorischen Teilmitgliedschaft, die zwei Jahre dauert und verlängert werden kann. Hernach hat dann der Entscheid über den definitiven Beitritt zu erfolgen.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

L'O. E. C. E. analyse la situation de l'industrie chimique en Europe

La production chimique dans les pays de l'O.E.C.E. a augmenté de 11,5% en 1955 par rapport à 1954. Au premier semestre de 1956, l'accroissement était de 6% par rapport à l'époque correspondante de 1955. Telle est une des constatations du rapport *L'Industrie chimique en Europe* établi par le Comité des Produits Chimiques de l'O.E.C.E., et qui vient de paraître.

C'est la troisième étude sur l'industrie chimique que publie l'Organisation, les deux premières datant respectivement de décembre 1954 et 1955. On y trouvera une analyse de la situation en Europe en 1955 et au premier semestre de 1956, accompagnée de nombreuses statistiques. Des indications sur la production chimique américaine y figurent également.

Aspects généraux de l'industrie chimique en Europe

En 1955, l'expansion de l'industrie chimique s'est poursuivie à un rythme supérieur à celui de l'ensemble des industries, les taux d'accroissement de la production étant de 11,5% et 8,6% respectivement, par rapport à l'année 1954. Cependant, le taux d'accroissement de l'industrie chimique, aussi bien que l'écart entre ce taux et celui de l'ensemble des activités industrielles, ont quelque peu diminué par rapport aux années précédentes. Cette évolution s'est encore accentuée au premier semestre 1956, au cours duquel la production de l'industrie chimique était de 6% supérieure à celle de l'époque correspondante de 1955, contre un taux correspondant de 5% pour l'ensemble des industries.

La main d'œuvre employée dans l'industrie chimique (1 350 000 personnes) n'a augmenté que de 5%; ce taux comparé à celui de l'accroissement de la production laisse présumer une augmentation appréciable de la productivité dans cette industrie.

Les investissements, de l'ordre de 1,1 milliard de dollars, ont été supérieurs de 23% à ceux de l'année précédente.

Parmi les préoccupations du Comité des Produits Chimiques, dont fait état le rapport, il faut surtout mentionner le manque de main-d'œuvre qualifiée et de personnel technique et scientifique hautement qualifié. Tandis que pour le premier problème on a l'impression que des mesures susceptibles d'améliorer la situation ont été prises dans la plupart des pays, le second reste d'autant plus inquiétant qu'il est susceptible d'influencer, non seulement la marche actuelle de l'industrie chimique européenne et sa position concurrentielle sur les marchés mondiaux, mais également son avenir.

En conclusion, le rapport estime qu'à court terme l'expansion de l'industrie chimique se poursuivra, bien qu'à un rythme plus lent que celui des années précédentes, sous réserve cependant qu'il n'y ait pas de détérioration sérieuse de la situation économique générale. (L'étude a été terminée au début du mois d'Octobre 1956.)

Evolution dans différents secteurs de l'industrie chimique

Parmi les secteurs de base c'est l'industrie pétrochimique qui a connu de nouveau, en 1955, l'expansion la plus considérable, la production étant d'un tiers supérieure à celle de 1954. Parmi les produits de la chimie minérale, dont la production a continué d'augmenter d'une façon beaucoup moins spectaculaire, c'est le chlore qui est en tête de tous les produits étudiés (+ 12%), en raisons surtout de son utilisation dans l'industrie chimique organique.

Si l'on considère les différentes familles de produits, ce sont les matières plastiques et les détergents de synthèse qui mènent avec un accroissement de la production de plus de 20%. Dans le secteur des peintures, vernis, encres d'imprimerie et produits connexes, l'augmentation de la production est de l'ordre de 10%, et pour les mastics elles est même de 33% par rapport à 1954. Les industries des engrais ont également continué d'augmenter leur production, mais à un taux moindre que l'année précédente.

Les seuls secteurs étudiés dans ce rapport qui se sont trouvés en régression sont la savonnerie – où cette tendance dure depuis plusieurs années – et l'industrie des matières colorantes où, après une année de forte expansion, la demande, influencée par la situation dans l'industrie textile, s'est rétrécie.

Pour l'année 1956 on s'attend à de nouveaux progrès, surtout dans le secteur de la pétrochimie, des matières plastiques (où le rythme de l'expansion se ralentira toutefois par rapport aux dernières années), des détergents de synthèse, des engrais azotés et des peintures et vernis.

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Arzneimittel

1. Vitamine und verwandte Stoffe

F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel:

314001 und **315581** (52 bzw. 53). Vitamin-A-ester des Bixins und Norbixins; zum Vitaminisieren und Färben von Nahrungsmitteln geeignet.

Dr. A. Wander AG, Bern:

314148 (52). Kristalline Vitamin-D_3-ester. Umsetzung von amorphem Vitamin D_3 mit Fettsäureanhydriden in Abwesenheit von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln.

Eastman Kodak Company, Rochester (USA):

314793 (P 51). Vitamin-A-aldehyd. Man setzt β-Jonon mit einem Propargylhalogenid um, kondensiert das erhaltene 4-Methyl-6-(2′,6′,6′-trimethyl-cyclohexen-1′-yl)-hexen-(5)-in-(1)-ol-(4) mit einem Acetal des β-Ketobutyraldehyds, hydriert das gebildete 3,7-Dimethyl-3,7-dioxy-9-trimethylcyclohexenyl-nonen-(8)-in-(4)-al-(1)-acetal partiell und unterwirft das erhaltene Dien einer Dehydratisierung und einer Hydrolyse.

315462 (P 51). Vitamin-A-aldehyd. Isomerisierung entsprechender 9-(2′,6′,6′-Trimethyl-$\Delta^{2'}$-cyclohexen-1′-yliden)-dimethyl-nonatrien-ale-(1) mit basischen Katalysatoren.

315464 (P 52). Kristallisierbare Komplexe aus 2,6-*trans-trans*-Pentaen-alen mit dem C-Gerüst des Vitamin-A-aldehyds und Hydrochinon.

Les Laboratoires Dausse S.A., Paris:

315040 (53). Alkalisalze von Carboxyalkyl-äthern des Rutins; leicht löslich. Aus Rutin und Alkalisalzen von Halogenfettsäuren.

2. Steroide

Ciba AG, Basel:

313261 (52). 1-Äthyl-2-methyl-7-oxy-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydrophenanthren-2-carbonsäure. Selektive Hydrierung der 5,6- und 7,8-Doppelbindung der 1,2,3,4-Tetrahydroverbindung mit Nickelkatalysatoren.

316279 (52). $\Delta^{1,16;9,14}$-3,10-Dioxo-13,17-dimethyltetradecahydrochrysen. Kondensation von $\Delta^{8,14}$-8,11-Dimethyl-1,7-dioxo-dodecahydrophenanthren mit Methylvinylketon und Dehydratisierung des entstandenen 14-Oxy-chrysenderivates.

Ayerst McKenna & Harrison, Ltd., Montreal:

314007 (P 52). Salz aus Equilin-3-monosulfat und 2,5-Dimethylpiperazin.

314489 (53). Isolierung von konjugierten Östrogenen aus Pferdeharn durch Bildung der unlöslichen (*p*-Diisobutyl-phenoxy-äthoxy-äthyl)-dimethyl-benzyl-ammoniumsalze.

Dr. A. Wander AG, Bern:

314796 (53). 7-Dehydro-cholesterin. Bromwasserstoffabspaltung aus 7-Brom-cholesterin mittels gasförmigen Ammoniaks.

The Upjohn Company, Kalamazoo:

315461 (52). Überführung des durch Einwirkung von *Mucorales* auf Progesteron erhältlichen 11α-Oxyprogesterons in seine Ester.

316022 (P 51). 17α-Oxy-11-dehydro-corticosteron-21-ester. Einwirkung eines Carbonylreagens (Hydrazin, Semicarbazid usw.) auf 4-Chlor-21-acyloxy-17α-oxypregnan-3,11,20-trione, derart, daß von den drei Ketogruppen lediglich diejenige in 3-Stellung reagiert und gleichzeitig eine Doppelbindung in 4,5-Stellung entsteht, und Freisetzung der 3-Ketogruppe durch Einwirkung einer Carbonylverbindung.

3. Chemotherapeutika

a) Antibiotika

Chas. Pfizer & Co., Inc., Brooklyn:

314151 (P 52). «Carbomycin», Antibiotikum aus *Streptomyces halstedii*.

Parke, Davis & Co., Detroit:

314458 (P 51). Neues, gegen säureresistente Bakterien wirksames Antibiotikum aus einer *Streptomyces*-Art.

Farmaceutici Italia S.A., Mailand:

314493 (P 51). Chloramphenicol. Man nitriert 1-Phenyl-2-amino-1,3-bis-dichloracetoxy-propan und stellt das Nitrierungsprodukt alkalisch ($pH > 8$), wobei die eine Dichloracetylgruppe abgespalten wird, während die andere an das N-Atom wandert.

American Cyanamid Company, New York:

315041 (P 52). 3-(4'-Chlor-7'-oxy-3'-methyl-phtalidyl)-5,6,8-trioxy-α-tetralon; bakterizid wirksam. Man erhitzt das entsprechende 7-Carbonsäureamid (erhältlich aus Chlortetracyclin durch Behandlung mit einer starken Base und anschließend mit einer starken Säure) mit Alkalihydroxyd.

Eli Lilly & Co., Indianapolis:

316278 (52). «Erythromycin», Antibiotikum aus *Streptomyces erythreus*.

b) Isonicotinylhydrazin und Derivate

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

313876 (P 51). γ-Pyridinaldehyd-isonicotinylhydrazon.

316290 (P 52). 2-Alkyl-isonicotinylhydrazine.

Lepetit S. p. A., Mailand:

313877 (P 52). Salz aus Dihydrostreptomycin und Brenztraubensäure-isonicotinylhydrazon.

Les Laboratoires Français de Chimiothérapie, Paris:

314491 (P 52). Hydrazon aus Isonicotinylhydrazin und Benzaldehyd-*m*-sulfonsäure.

F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel:

316548 (52). Hydrazone aus 2-Methyl-isonicotinylhydrazinen und Aldehyden und Ketonen sowie die daraus durch Hydrierung erhältlichen Hydrazine.

c) Andere Chemotherapeutika

Ciba AG, Basel:

314147 (52). 6-Sulfanilamido-3-halogen-pyridazine; bei Kokkeninfektionen und Malaria wirksam.

Rheinpreußen AG für Bergbau und Chemie, Homberg/Niederrhein:

314800 (P 51). 4-Butylamino-salicylsäure.

Løvens Kemiske Fabrik ved A. Kongsted, Kopenhagen:

315740 (P 52). *p*-Amino-salicylsäure-phenylester. Man setzt 4-Acetamino-2-acetoxy-benzoesäure mit dem Chlorid einer anorganischen Säure um, behandelt mit Phenol und spaltet die Acetylreste ab.

The Wellcome Foundation Ltd., London:

316025 (P 52). 3,5-Diamino-6-aryl-1,2,4-triazine; Malariamittel. Chlorierung von 3-Alkylmercapto-5-oxy-6-aryl-1,2,4-triazinen und Einwirkung von Ammoniak.

316289 (P 52). 2,6-Diamino-4-alkyl- oder -aralkyl-5-aryl-pyrimidine, deren Aminogruppe in 2-Stellung durch zwei Kohlenwasserstoffreste substituiert ist; Malariamittel. Kondensation von β-Alkoxy-β-alkyl- oder -aralkyl-α-aryl-acrylnitrilen mit am gleichen N-Atom durch zwei Kohlenwasserstoffreste substituierten Guanidinen.

4. Auf das Nervensystem wirkende Mittel

a) Antihistaminika

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

314494, 314797, 314799 und **315043** (P 52). Phenothiazine, welche am Stickstoff durch $-(CH_2)_n-NH-R$ substituiert sind (R = Alkyl oder Aralkyl, $n = 2$ oder 3); Antihistaminika und Spasmolytika. Kondensation von NH_2-R mit N-Halogenäthyl- oder N-Halogenpropyl-phenothiazinen; Kondensation von Halogen-$(CH_2)_n-NH-R$ mit am Stickstoff unsubstituierten Phenothiazinen; Reduktion von Phenothiazinen, welche am Stickstoff durch $-(CH_2)_{n-1}-CO-NH-R$ oder $(CH_2)_n-NH-CO-R'$ ($R'-CH_2 = R$) substituiert sind; Kondensation von N-Aminoäthyl- oder N-Aminopropyl-phenothiazinen mit R-Halogen.

Ciba AG, Basel:

315741 (53). Alkyl-(ω-aryl-α-pyridyl-ω-tert.-amino-alkyl)-ketone. Umsetzung entsprechender α-Aryl-α-pyridyl-tert.-amino-alkancarbonsäurenitrile mit Alkylmagnesiumhalogeniden.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

316555 (P 52). Ketone der Formel $(R_1,R_2)N-R_3-C(R_4,R_5)-CO-R_6$, worin R_1 und R_2 niedere Alkylreste, die auch miteinander verbunden sein können, R_3 einen Alkylenrest, R_4 einen heterozyklischen Rest, R_5 einen *p*-Halogen-phenylrest und R_6 einen Alkylrest bedeuten; Anthistaminika. Einwirkung von Alkylmagnesiumhalogeniden (R_6MgHal) auf entsprechende Aminocarbonsäurealkylester.

b) Andere auf das Nervensystem wirkende Mittel

Nepera Chemical Co. Inc., Yonkers (USA):

313263 (P 51). Aryläther des Glycerin-bis-chloralhemiacetals; Sedative. Aus Monoaryläthern des Glycerins und Chloral.

C. H. Boehringer Sohn, Ingelheim:

313875 (P 51). α,α-Diphenyl-α-äthoxy-essigsäure-β'-dimethylamino-äthylester; Analgetikum. Aus Diphenylhalogenessigsäure.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

314149 (P 52). 3-Oxy-N-methyl-morphinan. Man kondensiert Cyclohexen-(1)-yl-äthylamin mit *p*-Methoxyphenylacetaldehyd, methyliert das erhaltene 1-(*p*-Methoxy-benzyl)-10-oxy-decahydroisochinolin mit Formaldehyd und einem Reduktionsmittel und zyklisiert mit einer Säure.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

314150 (P 52). Ester aus Phenoxy-buttersäure und tert.-Aminoalkoholen; Lokalanästhetika.

314486 (P 52). 2-(β-Indolyl-β-aryl-äthyl)-imidazoline; Sympathikolytika. Man setzt α-Cyan-β-arylacrylsäureester mit Indolylmagnesiumhalogeniden um, verseift die gebildeten α-Cyan-β-indolyl-β-aryl-propionsäureester, decarboxyliert, wandelt die erhaltenen β-Indolyl-β-aryl-propionitrile mit Chlorwasserstoff und Alkoholen in die entsprechenden Iminoäther um und behandelt diese mit Äthylendiamin.

Th. Mühlethaler S.A., Nyon:

314153 (53). Umsetzungsprodukt aus Acetylmethionin und Dimethylaminoantipyrin.

Aschaffenburger Zellstoffwerke AG, Redenfelden:

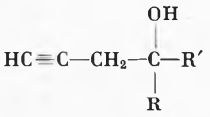
314798 (P 52). Verwendung von Alkalisalzen des Phenoxyessigsäure-*o*-carbonsäureamids als Lösungsvermittler für 1-Phenyl-2,3-dialkyl-4-dialkylamino-5-pyrazolone.

Ed. Geistlich Söhne AG für chemische Industrie, Wolhusen:

315465 (53). 3,4-Di-(*p*-alkoxy-phenyl)-4-alkyl-3-oxybutine-(1); sedative Wirkung (Epilepsie). Einwirkung von Alkaliacetyliden auf 1,2-Di-(*p*-alkoxy-phenyl)-2-alkyl-1-oxo-äthane.

F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel:

315466 (53). Propinylcarbinole der Formel



worin R Äthyl, R′ Methyl oder Äthyl oder R und R′ zusammen eine Tetramethylenbrücke bedeuten; schlafmachende Wirkung bei geringer Toxizität. Kondensation von Propinylhalogeniden mit Ketonen R–CO–R′ mittels Zink.

Rheinpreußen AG für Bergbau und Chemie, Homberg/Niederrhein:

316024, 316027 und **316028** (P 51). Basische Ester von am N- und O-Atom substituierten *p*-Amino-salicylsäuren; Lokalanästhetika.

Parke, Davis & Co., Detroit:

316284-6 (P 52). α-Butyl-α-methyl-, α,α-Diäthyl-α′-methyl- und α-(*o*-Oxy-phenyl)-succinimid bzw. -methylimid; Antiepileptika *(petit mal)*. Aus entsprechend substituierten Bernsteinsäuren oder ihren Anhydriden und Ammoniak bzw. Methylamin.

Dr. A. Wander AG, Bern:

316550 (53). 9-Aminoalkyl-xanthene; Spasmolytika. Aus 9-Xanthen-natrium und Aminoalkylhalogeniden.

Sandoz AG, Basel:

316553 (53). D-Lysergsäure-äthylamid; Sedativum. Man setzt Lysergsäure- oder Isolysergsäure-azid mit Äthylamin um, trennt aus dem erhaltenen Gemisch von D-Lysergsäure- und D-Isolysergsäure-äthylamid das erstere ab und wandelt alsdann das D-Isolysergsäure-äthylamid mit Säuren oder Basen ebenfalls noch in D-Lysergsäure-äthylamid um.

5. Diuretika

J. R. Geigy AG, Basel:

314636 (52). 1,3-Dialkyl-7-oxyalkyl-xanthine. Umsetzung von Dialkylxanthinen mit Alkandiolen oder Alkylenoxyden.

315044 und **316552** (53). 1,3-Dialkyl- oder -Dialkenyl-4-amino-uracile, welche außerdem in 5-Stellung durch einen Kohlenwasserstoffrest substituiert sind. Alkylierung von entsprechenden in 1-Stellung unsubstituierten Uracilen; Kondensation von N,N′-Dialkyl- bzw. -Dialkenylharnstoffen mit in α-Stellung durch einen Kohlenwasserstoffrest substituierten Cyanessigsäurederivaten und Zyklisierung der erhaltenen Cyanacetylharnstoffe mit Alkali.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

316551 (P 52). Quecksilberverbindungen der Formeln

$$Aryl\text{–}SO_2\text{–}NH\text{–}CH_2\text{–}CH(OR)\text{–}CH_2\text{–}OHg$$

oder

$$Aryl\text{–}NH\text{–}CO\text{–}NH\text{–}CH_2\text{–}CH(OR)\text{–}CH_2\text{–}OHg,$$

worin R Wasserstoff oder den Rest eines Alkohols oder Glykols bedeutet. Merkurierung von Arylsulfonsäure-allylamiden bzw. Aryl-allyl-harnstoffen in Gegenwart von ROH.

6. Verschiedenes

Henri Morren, Forest-Bruxelles:

313878 (P 52). N-(Aziridyl-carbonyl)- und N-(Diaziridyl-phosphono)-piperazine; gegen maligne Tumoren. Kondensation von Pi–CO–Cl bzw. Pi–PO = Cl_2 (Pi = Piperazinrest) mit Aziridin.

Adolf Christian Josef Opfermann, Bergisch-Gladbach:

314484 (P 51). Glutamin. Einwirkung von Ammoniak auf α-Halogen-butyrolacton, Behandlung des erhaltenen α-Amino-butyrolactons mit Blausäure oder einem Cyanid und Verseifung.

Cilag AG, Schaffhausen:

314488 (53). Alkylsulfonyl-guanidine; starke und lang anhaltende Senkung des Blutzuckerspiegels. Kondensation von Alkansulfonsäurehalogeniden mit Guanidinen oder von Alkansulfonsäureamiden mit S-Alkyl-isothioharnstoffen bzw. O-Alkyl-isoharnstoffen.

Dr. A. Wander AG, Bern:

314792 (52). Reizstoff für die Stimulierung des Hypophysen-Nebennierenrinden-Systems. Acetylierung pyrogener Polysaccharide aus gramnegativen Bakterien (durch die Acetylierung werden Nebenwirkungen verhindert).

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

315742 (P 52). Dicalciumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure.

Ciba AG, Basel:

315885 (52). N,S-Diacyl-mercaptoalkylamine; die N-Pantothenyl-verbindung beispielsweise ist wichtig für die Stoffwechselvorgänge der Zellen, indem sie einen Baustein der unmittelbar Acyl übertragenden Formen des Coenzyms A darstellt. Umsetzung von N-Acyl-alkyleniminen mit Thiocarbonsäuren.

Usines Chimiques des Laboratoires Français, Paris:

316152 (P 52). Acetat des Colchicosids; ähnliche Eigenschaften wie Colchicin. Einwirkung von α-Acetobromglucose auf «Substanz C» (aus *Colchicum; Helv. Chim. Acta 33* [1950] 1606).

Eskil Hultin und Lennart Nordström, Stockholm:

316280 (P 51). Glyceringlykosid aus teilweise depolymerisiertem Dextran; für Blutplasmaersatz. Man unterwirft Dextran einer depolymerisierenden Alkoholyse mit Glycerin.

W. Hemmeler

Mitteilungen aus Handel und Industrie

10 Jahre Verlag Chemie

Am 31. Dezember 1956 blickt der *Verlag Chemie* auf sein zehnjähriges Bestehen als Nachfolgegesellschaft des 1921 in Leipzig gegründeten und gegen Ende des Krieges in Berlin völlig zerstörten Unternehmens zurück. Die rasche Entwicklung seit seinem Neuanfang in Weinheim an der Bergstraße dokumentiert sich jetzt auch nach außen hin in einem schönen, großen Erweiterungsflügel an seinem 1951 bezogenen Verlagsgebäude.

Die Belegschaft ist auf achtzig Mitarbeiter angewachsen, ohne die verschiedenen Redaktionen, die sich außerhalb Weinheims befinden.

Das Unternehmen, das von dem Verleger EDUARD KREUZHAGE geleitet wird und dessen Gesellschafter Vertreter der chemischen Wissenschaft sind, nimmt die literarischen Interessen folgender Organisationen wahr: Gesellschaft Deutscher Chemiker, Dechema (Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen), Verein Deutscher Ingenieure (Fachgruppe Verfahrenstechnik), Deutsche Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, Deutsche Pharmazeutische Gesellschaft, Deutsche Bodenkundliche Gesellschaft und Deutsche Vereinigung für gewerblichen Rechtsschutz und Urheberrecht.

Neben anderen periodischen Veröffentlichungen erscheinen im Verlag zwölf Zeitschriften von internationalem Rang, von denen außer der *Angewandten Chemie* und der *Chemie-Ingenieur-Technik* nur die ältesten genannt seien: *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, von denen jetzt im 125. Jahr ihres Erscheinens der 600. Band herausgekommen ist, die *Chemischen Berichte*, welche die seit 1868 bestehenden *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* fortsetzen, das 1830 gegründete und seit 1950 in Gemeinschaft mit dem Akademie-Verlag in Berlin herausgegebene *Chemische Zentralblatt*, das *Archiv der Pharmazie*, das aus den *Pharmaceutischen Monatsblättern* von 1822 hervorging, und die seit 1894 erscheinende *Zeitschrift für Elektrochemie; Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. Auch mit rund 250 Buchwerken, darunter das in seiner 8. Auflage zum internationalen Standardwerk gewordene *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, hat sich der Verlag in den Dienst der Grundlagenforschung, der praktischen Anwendung und des Studiums der Chemie gestellt.

Möge sich der Verlag auch weiterhin zum Nutzen der chemischen Wissenschaft und Technik so günstig entwickeln wie in dem vergangenen Dezennium!

CHIMIA

Volumen 11 Fasc. 2 1957 Pag. 29 – 56

Anomale Reaktionen an Ionenaustauschern*

Von Prof. Dr. R. GRIESSBACH, Wolfen (Deutschland)

I. Einleitung

Die Beschäftigung mit Ionenaustauschvorgängen führte schon bald nach ihrem Bekanntwerden zur Aufstellung einiger Gesetzmäßigkeiten. Einige Regeln stellte bereits WAY[1] anhand seiner Studien an Naturzeolithen auf. Seine Erkenntnisse wurden etwa fünfzig Jahre später von GANS[2] an dem synthetischen Natriumpermutit, den er in Zusammenarbeit mit der *Riedel AG*[3] auf den Markt gebracht hatte, im wesentlichen bestätigt. Die wichtigsten Regeln, die diese und weitere Forscher an künstlichen Ionenaustauschern wie an Naturzeolithen immer wieder bestätigt fanden, sind etwa die Reversibilität des Austausches und seine Äquivalenz, Konstanz der Kapazität und beim Austausch gleichvalenter Ionen Unabhängigkeit von der Konzentration. Daß Ionenaustauschvorgänge selbst bei ungleichvalenten Ionen dem Massenwirkungsgesetz folgen, dürfte für GANS so gut wie eine Selbstverständlichkeit gewesen sein, und auch spätere Forscher knüpfen meist an das Massenwirkungsgesetz an.

Frühzeitig wurden aber auch schon Abweichungen von einfachen Gesetzmäßigkeiten festgestellt, z. B. fand JENNY[4] bei Vergleich verschiedener Tonmineralien Umstellungen in der Reihe gegenseitiger Verdrängung der Kationen. Bei Zeolithen wie bei künstlichen Ionenaustauschern fielen vielfach individuelle Besonderheiten auf, die sich in einer selektiven Bevorzugung eines bestimmten Ions äußerten. Insbesondere beim Tausch wenig verwandter Ionen, wie etwa Tl–H oder Ag–Na, zeigten sich Unregelmäßigkeiten im Gang der Gleichgewichtskonstanten oder nur begrenzte Eintauschfähigkeit, die u. a. auf Mischungslücken in der Austauscherphase u. a. m. zurückgeführt wurden (ROTHMUND und KORNFELD[5], KIELLAND[6]).

Das Erscheinen der Kunstharzaustauscher auf dem Markte und die vielseitigen Anwendungsgebiete, welche sie eröffneten, lösten eine gewaltige Flut von Veröffentlichungen aus. Neben vielen technisch interessanten Mitteilungen finden sich zahlreiche wertvolle wissenschaftliche Forschungsarbeiten über Statik und Kinetik der Ionenaustauschvorgänge. Die Fülle von Beobachtungsmaterial der letzten Jahrzehnte hat unsere Anschauungen über Ionenaustauschvorgänge bedeutend erweitert. Zum Teil ließen sich die Beobachtungen an Ionenaustauschern auf schon bekannte thermodynamische Prinzipien zurückführen, zum Teil wurden aber auch neue Fragen aufgeworfen, die noch einer endgültigen Beantwortung harren. Eine von Zeit zu Zeit durchgeführte Bilanz ist damit wohl angezeigt.

Eine Bereicherung unserer Vorstellungen über die Ionenaustauschvorgänge haben insbesondere Entwicklungen gebracht, die sich an die Namen GREGOR[7] und GLUECKAUF[8] und deren Mitarbeiter knüpfen. Anstelle der Massenwirkungskonstante tritt der *Selektivitätskoeffizient* S_A^B. Die Selektivität der Ionenaustauscher wird nach dieser Theorie auf Quellengserscheinungen und Vernetzungsgrad einerseits sowie ein den konzentrierten Elektrolyten vergleichbares Verhalten der Ionenaustauscher andererseits zurückgeführt, somit auf Differenzen in den Ionenvolumina v und Quellungsdrucken π sowie auf Ionenaktivitäten (f bzw. γ).

Die nachstehende, für ein monovalentes Ionenpaar ausgeschriebene Beziehung:

$$\ln S_A^B \downarrow = \frac{\pi}{RT}(v_A - v_B) - \ln \frac{f_B}{f_A} + \ln \frac{\gamma_B}{\gamma_A}$$

bildet in der Tat den Schlüssel zum Verständnis für die merkwürdige Eigenschaft der Selektivität vieler Ionenaustauschvorgänge. Alle mit Volumen-, Druck- und Temperaturänderungen einhergehenden Begleiterscheinungen und die Auswirkungen der Ionenaktivität in der Austauscherphase lassen sich nach Größe und Richtung grundsätzlich übersehen.

Die vielfach übliche Darstellung von Ionenaustauschgleichgewichten durch DONNANsche Membrangleichgewichte hat gegenüber der obigen Formulierung zwar den Vorteil, auf eine Vielzahl von gleichzeitig anwesenden Ionen anwendbar zu sein, berücksichtigt aber mechanische Druckkräfte und Volumenänderungen nicht.

Auch bezüglich der Kinetik wurden wichtige Erkenntnisse gewonnen. Eine kurze Bemerkung möge auch hier genügen: Bei niedriger Konzentration des Außenelek-

* Erweitertes Manuskript eines vor der Chemischen Gesellschaft in Bern am 21. Juni 1956 gehaltenen Vortrages.

[1] J. T. WAY, *Roy. Agr. Soc. Engl. 11* (1850) 312, *13* (1852) 123.

[2] R. GANS, *Jb. Preuß. Geol. Landesanstalt 26* (1905) 179; *Chem. Ind. 32* (1909) 197; *Zbl. Min. Geol. Pal. 1913*, 699, 728, *1914*, 273, 299, 365.

[3] Riedel AG, DRP 186630, 192156, 197111 (1906), 200931 (1907).

[4] H. JENNY, *Kolloidchem. Beih. 23* (1927) 428.

[5] V. ROTHMUND und G. KORNFELD, *Z. anorg. allg. Chem. 103* (1918) 129, *108* (1919) 215.

[6] J. KIELLAND, *J. Soc. Chem. Ind. 54* (1935) 232.

[7] H. P. GREGOR, *J. Amer. Chem. Soc. 70* (1948) 1293, *73* (1951) 642, 3537.

[8] E. GLUECKAUF, *Preprint Conference London University* 5.–7. 4 1954, 27.

Tab. 1. Aufnahme großer organischer Kationen in Ionenaustauscher unterschiedlichen Typs und Vernetzungsgrades

Ion	Mol.-Gew.	Größter Durchmesser Å		Anzahl der Atome mit Oberflächenberührung	Kapazität an Ton	Kapazität an Chabasit	Kapazität an Schmelzpermutiten	Gleichgewichtskonstante für Phenolsulfonsäurekondensationsharz	Kapazität an Styrolsulfonsäurepolymerisationsharz mit 2% Vernetzung	5% Vernetzung	10% Vernetzung	15% Vernetzung
1	2	3a	3b	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ammonium	18	2,4	2,9		100	100	100	1,00				
Monomethylammonium	32		3,18		95	21	36					
Dimethylammonium	46		5,94		88	9	17					
Trimethylammonium	60		6,54		98	9	12					
Tetramethylammonium	74	4,6	6,98	3	106	4	10	3,67	100	90	69	63
Tetraäthylammonium	130	7,2		6				5,0	100	87	63	48
Trimethyl-*n*-amylammonium	130	9,5		7				8,24				
Phenyldimethyläthylammonium	150	8,5		9				25,2				
Benzyltrimethylammonium	150								100	94	80	58
Trimethyl-*n*-octylammonium	172								100	100	71	38
Phenylbenzyldimethylammonium	212	11,2		14				44,4				
Dibenzyldimethylammonium	226								100	94	43	15
Cethyltrimethylammonium	284								74	48	10	

Erläuterungen: Spalten 3a, 4 und 8 nach T. R. Kressman und J. M. Kitchener, *J. Chem. Soc.* (London) *1949*, 1210.
Spalten 3b, 5, 6 und 7 nach G. Wiegner und N. Cernescu, siehe N. Cernescu, Diss. ETH Zürich 1937.
Spalten 9 bis 12 nach D. K. Hale, D. I. Packham und K. W. Pepper, *J. Chem. Soc.* (London) *1953*, 846.

trolyten (= 0,003-*n*) ist Filmdiffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, während bei hohen Außenkonzentrationen der Einfluß der Partikeldiffusion überwiegt (Boyd[9], Dickel[10-12], Reichenberg[12a, b]) und deren Mitarbeiter. Neuere Berechnungen von Helfferich und Schlögl[13] haben ferner gezeigt, daß bei Ionenaustauschervorgängen die Natur der Ionen als elektrische Ladungsträger nicht vernachlässigt werden darf und daß daher Verschiedenheiten in der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen berücksichtigt werden müssen; insbesondere bedingt, worauf schon Dickel[11] hinwies, die Mitbeteiligung von Wasserstoffionen am Austausch gewisse Unregelmäßigkeiten.

Diese bemerkenswerten theoretischen Erfolge dürfen gleichwohl nicht darüber hinwegtäuschen, daß bei vielen Vorgängen und Umsetzungen an Ionenaustauschern zahlreiche weitere Faktoren individueller Art hereinspielen, die das Bild komplizieren und als Spezifitäten einer weiteren Aufklärung harren. Es ist das Ziel der folgenden Betrachtung, *Anomalien* dieser Art nachzugehen – zumal viele auch von technischem Interesse sind –, eine Ordnung der Erscheinungen zu versuchen und sie dem Verständnis näherzubringen.

[9] G. E. Boyd und B. A. Soldano, *Z. Elektrochem. 57* (1953) 162.
[10] G. Dickel, *Z. Elektrochem. 54* (1950) 353.
[11] G. Dickel und A. Meyer, *Z. Elektrochem. 57* (1953) 901.
[12] G. Dickel und L. v. Nieciecky, *Z. Elektrochem. 59*(1955) 913.
[12a] D. Reichenberg, *J. Amer. Chem. Soc. 75* (1953) 589.
[12b] D. E. Conway, J. H. S. Green und D. Reichenberg, *Trans. Faraday Soc. 50*, No 377, Part 5 (1954).
[13] F. Helfferich und R. Schlögl, erscheint demnächst in *J. Chem. Physics.*

Gemäß dem gestellten Thema liegt bei den folgenden Ausführungen der Schwerpunkt zunächst auf dem Wirksamwerden verschiedenartiger *Bindungskräfte* bei Ionenaustauschprozessen und sodann auf *Reaktionen an Ionenaustauschern.*

Wie wir heute wissen, ist ein reguläres Verhalten der Ionenaustauscher im wesentlichen beschränkt auf den Austausch kleiner Ionen, auf Austauscher niederen Vernetzungsgrades und geringer Kapazität sowie den Einsatz in stark verdünnter Lösung. Andererseits läßt sich voraussehen, daß neben den die eigentlichen Ionenaustauschvorgänge beherrschenden Coulombschen Kräften zusätzlich oder sogar beherrschend individuelle Faktoren zur Geltung kommen werden beim Eintausch sehr großer Ionen, bei engporigen bzw. stark vernetzten Austauschern und insbesondere solchen hoher Ladungsdichte. Zur Erläuterung sei auf Tab. 1 verwiesen, die für Austauscher verschiedenen Typs für eine Anzahl Ammoniumbasen die aufgenommenen Mengen angibt. Die Aufstellung zeigt u. a. ein durchaus antibates Verhalten der Kondensations- und der Polymerisationsharze und läßt keine einheitliche Linie erkennen. Offenbar kommt eine ganze Anzahl verschiedenartiger Faktoren zur Wirkung, und zwar in einer bei den einzelnen Austauschertypen unterschiedlichen Weise.

Den Schlüssel zu der großen Mannigfaltigkeit von Erscheinungen bildet die Tatsache, daß Ionenaustauscher *hochdisperse Systeme* darstellen. Wie die folgenden, bereits an anderer Stelle gebrachten* Schemata (Tab 2.

* *Kolloid-Z. 146* (1956) 108, 111.

und Abb. 1) zeigen, sind die Ionenaustauscher entweder Kernaustauscher oder Oberflächenaustauscher. Beiden Extremen kommt eine bedeutende Oberflächenentfaltung zu, die mit einer hohen Befähigung zur Allgemeinadsorption gepaart ist. Die künstlichen Ionenaustauscher nehmen, wie das Schema 2 zeigt, eine Mittelstellung ein zwischen den mineralischen kristallisierten Kernaustauschern (Zeolithen) und den hochdispersen kolloidalen Typen. Kunstharzaustauscher umfassen, wie das Schema zeigt, einen besonders breiten Bereich. Alle Naturzeolithe und ihnen verwandte zum Ionenaustausch befähigte Mineralien sind bekanntlich durch ein eng vernetztes Röhrensystem ausgezeichnet; Kunstharzaustauschern und künstlichen Gelaustauschern dürfte ein ähnliches engmaschiges, nur mehr oder weniger unregelmäßig verflochtenes Raumnetz zukommen, das diesen Adsorbentien u. a. auch die Befähigung gibt, als Ionen- oder Molekülsieb zu wirken. Abb. 1 gibt einen Überblick über die Porenbereiche der wichtigsten Adsorbentien und Siebsysteme. Auch diese Darstellung läßt die mittlere Stellung der künstlichen Ionenaustauscher erkennen.

Die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen an Ionenaustauschern wird vervielfältigt durch daneben einhergehende Folge- und Komplexreaktionen, durch Quellungs- und Entquellungsvorgänge, ferner durch katalytische Begleitreaktionen, Blockierungswirkungen, Eingehen des Austauschmechanismus und anderes mehr.

Im folgenden wird sich zeigen, daß für eine ganze Anzahl von Anomalien wenigstens Deutungen qualitativer Art gefunden sind, die sie in unsere physikalisch-chemischen Vorstellungen einzuordnen gestatten; bei anderen ist eine wissenschaftliche Erfassung erst angebahnt, und bei manchen Anomalien sind wir von einer endgültigen Erklärung heute noch weit entfernt.

Tab. 2. Ionenaustauschersysteme

Außendispere Ionenaustauscher (Oberflächenaustauscher)	*Übergangsglieder* (EUGELE nach WIEGNER)	*Innendisperse Ionenaustauscher* (Kernaustauscher)
Suspensionskolloide	*Gallerten und Gele*	*Makrokolloide*
Kaolin-, Bentonit- } Suspensionen	Gallerten gemischter Hydroxyde	Naturzeolithe (Kationenaustauscher)
		Skapolithe (Anionenaustauscher)
Berliner-Blau-Sole	Aluminatsilikate:	
V_2O_5-Sole	Schmelzzeolithe und Gelzeolithe	
Humuskolloide	Grünsande	
	Kohleaustauscher (diverse A-Kohlen)	
Mizellkolloide[14]		
Seifen		
Molekülkolloide[15]		Einschlußverbindungen[16]
Sulfitcellulose		(VAN DER WAALSsche Adsorption)
Gelatinelösungen		
	Kunstharzaustauscher alle Übergänge von	
nur linear vernetzt	räumlich schwach vernetzt	bis räumlich stark vernetzt
Polyacrylsäure und Polystyrolsulfonsäure (linear polymerisiert)	Kationen- und Anionenaustauscher auf Polykondensations- und Polymerisationsbasis mit unterschiedlichen Ankergruppen	

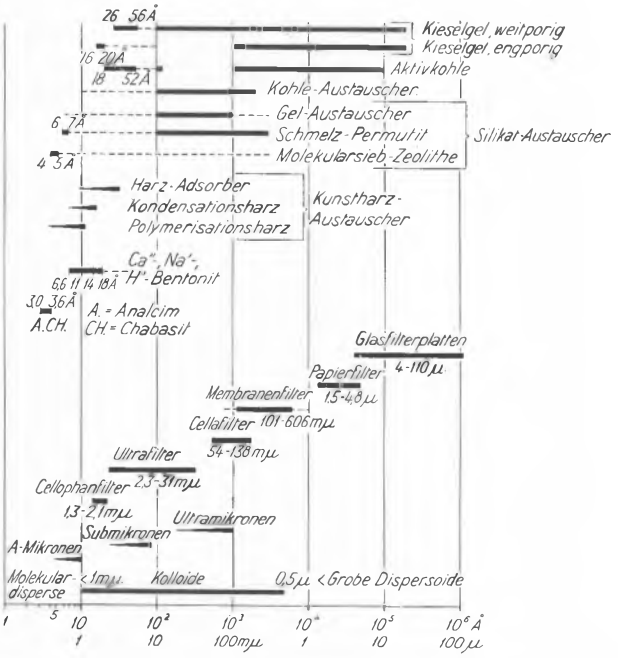


Abb. 1. Porenbereiche (die Daten wurden zum Teil dem *Physikalisch-chemischen Taschenbuch* von STAUDE entnommen)

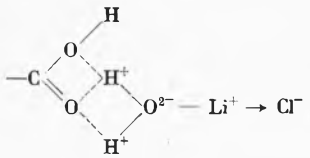
[14] M. RANDALL und J. CANN, *Chem. Rev. 7* (1930) 369.
[15] H. STAUDINGER in *Kolloidchemisches Taschenbuch* von A. KUHN, Leipzig 1948, S. 291ff.; *Chimia 9* (1955) 225.
[16] F. CRAMER, *Angew. Chem. 64* (1952) 437.

II. Zusätzliche Nahkräfte

Die Bindung der Ionen am Ionenaustauscher erfolgt mit sehr unterschiedlicher Intensität; sie kann von vollkommener Rücktauschfähigkeit bis zur völligen Irreversibilität des Austauschprozesses herüberreichen. Ein Ausdruck dieser Erscheinung sind die bereits erwähnten unterschiedlichen Ionenreihen der Kationen an Austauschern verschiedenen Typs, die an silikatischen Austauschern bereits JENNY[17] feststellte.

Polarisation

Bei Austauschern mit unterschiedlichen Ankergruppen lassen sich gewisse Verschiedenheiten der Ionenreihen auf Polarisationserscheinungen zurückzuführen. Phosphon- und Carbonsäuregruppen sind, wie BREGMAN ausführt, stärker, Sulfonsäuregruppen schwächer polarisiert als Wasser. Dies wirkt sich in der Weise aus, daß sich die Adsorptionsreihen für Alkaliionen umkehren. Bei Sulfonsäureharzen ist sie $Li < Na < K$, bei den erstgenannten Ionenaustauschertypen umgekehrt. Nachstehendes Schema möge die Ausrichtung der Hydratwassermoleküle des Li durch eine Carbonsäuregruppe verdeutlichen:



Ionenpaarbildung

Als Maß für die Intensität der Bindung der Haftionen an die Ankerionen des Austauschers betrachtet BOYD[18] die reziproke DEBYE-HÜCKEL-Konstante 1/a, die er der freien Energie proportional setzt. Sie stellt ein Maß dar für die Distanz engstmöglicher Annäherung zweier Ionen, d. h. also auch von Haftion und Ankergruppe. Abb. 2 zeigt für die Reihe der Alkalien die lineare Abhängigkeit von ΔF (freie Energie der Zeolithbildung)

$$\Delta F \approx \log K \text{ und } 1/a$$

an zwei verschiedenen Kondensationssulfonsäureharzen nach Versuchsreihen von BOYD und Mitarbeitern bzw. KRESSMAN und KITCHENER[19].

Einer stärkeren Annäherung von Anker- und Haftionen entspricht offenbar auch bei Ionenaustauschvorgängen ein gewisser homöopolarer Bindungsanteil. Die Verhältnisse liegen anscheinend ähnlich, wie WITTE bei gewissen kristallisierten Salzen mit typischem Ionengitter fand. Seine Untersuchungen über die Elektronendichte in kristallisierten Salzen der Alkali- und Erdalkalihalogenide lassen erkennen, daß selbst in Salzen mit typischer Ionenbindung, wie z. B. LiF und CaF_2, zwischen den entgegengesetzten Ladungsträgern deutliche Elektronenbrücken bestehen.

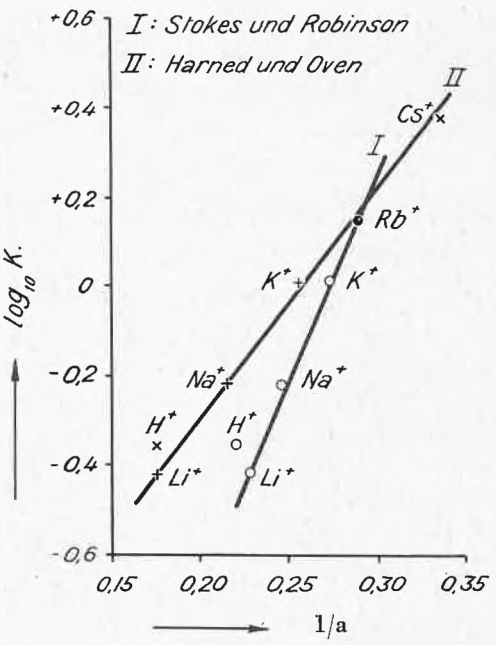


Abb. 2. Freie Energie der Zeolithbildung ΔF und DEBYE-HÜCKEL-Konstante a in Å (nach G. E. BOYD, *J. Chem. Soc. 69* [1947] 2828, bzw. T. R. E. KRESSMAN und J. M. KITCHENER, *J. Chem. Soc.* [London] *1949*, 1199)

Die Intensität der Ionenbindung kann, wie JENNY und WIEGNER[20] an Natriumpermutit für die Reihe der Erdalkalien zeigten, so weit gehen, daß nur mehr begrenzte Reversibilität vorhanden ist. Beispiele von Ionenpaarbildung dieser Art treffen wir auch bei Kunstharzaustauschern, und zwar für die Erdalkalireihe der Sulfonsäureharze wie der Carbonsäureharze. Die Reihenfolge der Bindungsfestigkeit der Erdalkaliionen folgt im ersten Falle der Schwerlöslichkeit der Sulfate, im zweiten der der Carbonate, d. h. im ersten Falle wird Barium, im letzteren werden Ca und Mg bevorzugt aufgenommen und nur schwer und unvollständig wieder rückgetauscht. Diese Unregelmäßigkeit bei den Erdalkalien tritt auch in dem abweichenden Verlauf des Kurvenzuges der Harzvolumina dieser Ionen nach GREGOR und Mitarbeitern[21] in Erscheinung (Abb. 3).

Eine besondere Bedeutung kommt der Ionenpaarbildung mit den Ionen des Wassers zu. Bei schwach sauren bzw. schwach basischen Ionenaustauschern ist es auf diese Weise möglich, die austauschaktiven Gruppen praktisch außer Wirksamkeit zu setzen zugunsten der noch verbleibenden VAN DER WAALSschen Adsorption. Bei Kunstharzaustauschern geht der Ionenpaarbildung meist eine starke Veränderung des Quellungs-

[17] H. JENNY, *Kolloidchem. Beih. 23* (1927) 428; *J. Physic. Chem. 40* (1936) 501.

[18] G. E. BOYD, J. SCHUBERT und A. W. ADAMSON, *J. Amer. Chem. Soc. 1947*, 2828.

[19] T. R. E. KRESSMAN und J. M. KITCHENER *J. Chem. Soc.* (London) *1949*, 1199.

[20] H. JENNY und G. WIEGNER, *Kolloidchem. Beih. 23* (1927) 428.

[21] H. P. GREGOR, F. GUTOFF und J. I. BREGMAN, *Colloid Sci. 6* (1951) 254; H. P. GREGOR, *J. Amer. Chem. Soc. 73* (1951) 3537.

zustandes des Austauschers parallel; unter Abspaltung eines erheblichen Teils des vom Austauscher in ionisierter Form festgehaltenen Hydratwassers tritt bei Absättigung mit H^+- bzw. OH^--Ionen eine starke Schrumpfung des Harzes ein. Die undissoziierte Festsäure bzw. Festbase verhält sich dann adsorptiv wie ein ungeladenes Molekül (WEISS-Effekt, siehe unten).

Mit Ionenpaarbildung läßt sich wohl auch die *Kalispezifität* des SKOGSEIDschen[22] Dipikrylaminharzes erklären. Auch verschiedene von DEUEL[23] gefundene Spezifitäten: Karragheen für KCl, Quittenschleim für Hg-Salze, Casein für Be, Carubin für Cu, Bi, Os dürften auf dieses Moment zurückzuführen sein.

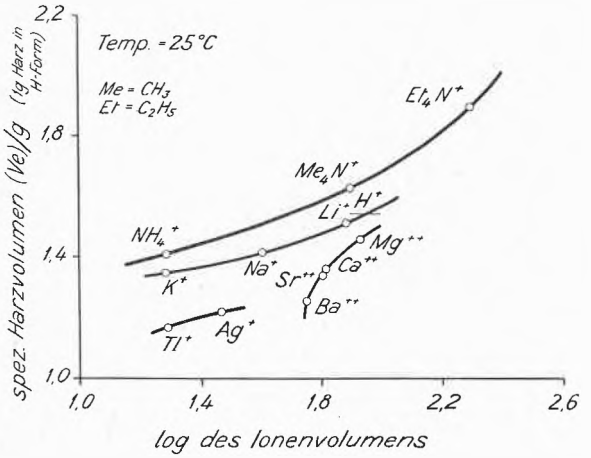


Abb. 3. Spezielles Harzvolumen *(Ve)* dargestellt als Funktion des Eigenvolumens (log des Äquivalentvolumens der hydratisierten Ionen) für ein Polystyrolsulfosäureharz (Dowex 50) (siehe H.P. GREGOR, F.GUTOFF und J.J.BREGMAN, *Colloid Sci. 6* [1951] 254)

Moleküladsorption

Eine vielfach beobachtete Anomalie ist die Überkapazität von Ionenaustauschern, insbesondere solcher auf Kunstharzbasis gegenüber organischen Säuren bzw. Basen. So fanden beispielsweise PETERSON und JEFFERS[24] für Essigsäure und weitere aliphatische Säuren an einem stark basischen Styrolharz (Dowex 2) ganz wesentlich höhere Aufnahmewerte, als sie der Kapazität des Harzes für anorganische Anionen, Chlorid oder Sulfat entsprachen. Über ähnliche Beobachtungen berichten auch DAVIES und THOMAS[25], welche die Aufnahme von Pyridin und Ammoniak durch saure Harze: Wofatit C und Amberlite IR 100, verfolgten. Daß es sich um eine zusätzliche VAN DER WAALSsche Adsorption der genannten Säuren bzw. Basen handelt, wird einesteils dadurch erwiesen, daß, wie DAVIES und THOMAS zeigten, die Aufnahme der FREUNDLICHschen Adsorptionsisotherme folgt, andererseits wird es aber noch deutlicher dadurch belegt, daß auch Stoffe vom gleichen chemischen Charakter wie der Austauscher selbst aufgenommen werden: aliphatische wie aromatische Säuren an Wofatit C und Amberlite IR 100. BAFNA und GOVINDAN[26] untersuchten zahlreiche Systeme ähnlicher Art. Auf monofunktionelle Kationenaustauscher brachten sie teils aliphatische, teils aromatische Säuren und Phenole zur Umsetzung. Die Adsorptionserscheinungen folgten gleichfalls der FREUNDLICHschen Adsorptionsisotherme. Weitere Aufklärung brachte eine kürzliche Arbeit von REICHENBERG und WALL[27], welche die Aufnhame einer Anzahl aliphatischer Säuren und Benzoesäure sowie einer Reihe von Alkoholen an Polystyrolsulfonsäureaustauschern von drei verschiedenen Vernetzungsgraden studierten. Zur Erklärung der Erscheinungen werden wesentlich nachstehende Ursachen herangezogen: Auflösung des adsorbierten Stoffes im Quellungswasser des Harzes, Aussalzeffekte und Wirksamwerden polarer Attraktions- und Dispersionskräfte. Einen weiteren wertvollen Beitrag brachte gelegentlich der Hauptjahrestagung der Chemischen Gesellschaft der Deutschen Demokratischen Republik 1956 ein Referat von F. WOLF (Halle), der die Aufnahme einerseits von Essigsäure, andererseits von Phenol eingehend am Beispiel von Sulfonsäurekondensationsharzen studierte. Die verwandten, durch Kondensation von Phenylen-Ω-sulfonsäure, Formaldehyd und Phenol hergestellten Harze – das Molverhältnis der ersten und dritten Komponente wurde innerhalb sehr weiter Grenzen variiert – zeigten eine steigende Aufnahme für das Phenol mit zunehmendem Anteil der Phenolkomponente im Harz, welche durch ein

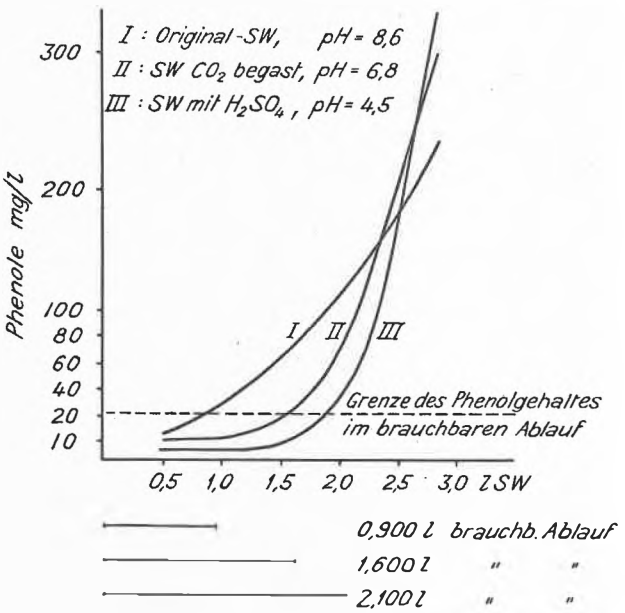


Abb. 4. Abhängigkeit der Entphenolung vom pH-Wert des Schwelwassers

[22] A. SKOGSEID, *Noen Derivater av Polystyrol*, Diss. Oslo 1948.
[23] H. DEUEL und J. SOLMS, *Kolloid-Z. 124* (1951) 65.
[24] S. PETERSON und W. JEFFERS, *J. Amer. Chem. Soc. 74* (1952) 1605.
[25] C.W. DAVIES und G. THOMAS, *J. Chem. Soc.* (London) *1951*, 2624.
[26] S.L. BAFNA und K.P. GOVINDAN, *Ind. Eng. Chem. 48* (1956) 310.
[27] D. REICHENBERG und W.F. WALL, *J. Chem. Soc. 1956*, 3364ff.

Maximum lief, um schließlich bei Annäherung der Harzzusammensetzung an den Bakelittyp wieder abzufallen. Für Essigsäure ging die Adsorption mit höheren Phenolgehalten des Harzgerüstes zurück. Weitere interessante Versuche bezogen sich auf Carbonsäureharze sowie Polymerisationsharze. F. WOLF folgert aus seinen Versuchen einen engen Zusammenhang zwischen Struktur des Harzes und seinem Neutraladsorptionsvermögen.

Die Feststellung, daß saure Ionenaustauscher (saure Kohlen und Wofatit P) Phenole adsorbieren, wurde übrigens schon in den ersten Kriegsjahren vom Weißelsterverband (SCHULZ) gemacht und zur Reinigung von Schwelwässern vorgeschlagen. Inzwischen wurde auf Grund dieser Beobachtung ein technisches Verfahren entwickelt. Wie SCHULZ zeigte, erfolgt die Adsorption der Phenole aus saurem Medium besser als aus neutralem oder gar alkalischem Medium; es steht dies durchaus im Einklang mit der Auffassung, daß am Austauscher das Adsorptiv in undissoziierter Form zur Adsorption kommt (Abb. 4).

Weiß-Effekt

Die schon erwähnte Wirkung der Blockierung schwach saurer Ionenaustauscher im sauren bzw. schwach basischer Austauscher im alkalischen Medium läßt sich nach WEISS[28] benutzen, um großmolekulare Farbstoffe von den niederen Elektrolyten zu trennen. Bringt man z. B. Methylorange oder Chicagoblau auf Amberlite IRC 50 (Carbonsäureharz) in saurem Medium zur Einwirkung, so vermag dieses Harz, da es dann im undissoziierten Zustande vorliegt, sehr wohl undissoziierte Farbstoffanteile zu binden, und zwar unter Betätigung VAN DER WAALSscher Anziehungskräfte. Zugabe von Alkali bewirkt Übergang von Harz wie Farbsäure in die dissoziierte Form und elektrostatische Abstoßung und damit augenblickliche Desorption.

Für ein schwach basisches Harz, wie z. B. Amberlite IR 4 B, mit einem basischen Farbstoff, wie etwa Methylenblau, gelten analoge Überlegungen. Hier beobachtet man bei hohem *p*H Adsorption, während beim Ansäuern sofortige Abstoßung durch die Bildung von Ionen gleicher Ladung und damit Desorption erfolgt.

Wheaton-Bauman-Effekt

Auf einer Blockierung der austauschaktiven Gruppen und einer Beanspruchung des Austauschers durch Moleküladsorption beruht der WHEATON-BAUMAN-*Effekt*[29]: auch *ion exclusion*- oder Elektrolytvorlauf-Verfahren genannt. Gibt man eine Lösung eines Nichtelektrolyten mit einem Elektrolyten, wie z. B. von Harnstoff und Kochsalz, auf einen vorher mit Na^+ beladenen Sulfonsäureaustauscher, so läuft das Kochsalz ungehindert hindurch, da es mit dem Ionenaustauscher nicht mehr zu reagieren vermag. Demgegenüber wird der Harnstoff durch VAN DER WAALSsche Adsorption bis zur Aufsättigung des Harzes (und seines freien Quellungswassers) festgehalten. Durch anschließendes Waschen mit Wasser oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel erfolgt Eluierung. Durch wechselweise Aufgabe der zu trennenden Lösung und von Waschwasser und getrenntes Auffangen der Filtratanteile gelingt es, den Elektrolyten postenweise von dem Nichtelektrolyten zu trennen. Das Verfahren, das zunächst noch mit dem Nachteil behaftet

[28] J. WEISS, *Nature 166* (1950) 66.

[29] R. M. WHEATON und W. C. BAUMAN, *Ind. Eng. Chem. 45* (1953) 228; *Ann. N. Y. Acad. Sci. 57* (1953/54) 159.

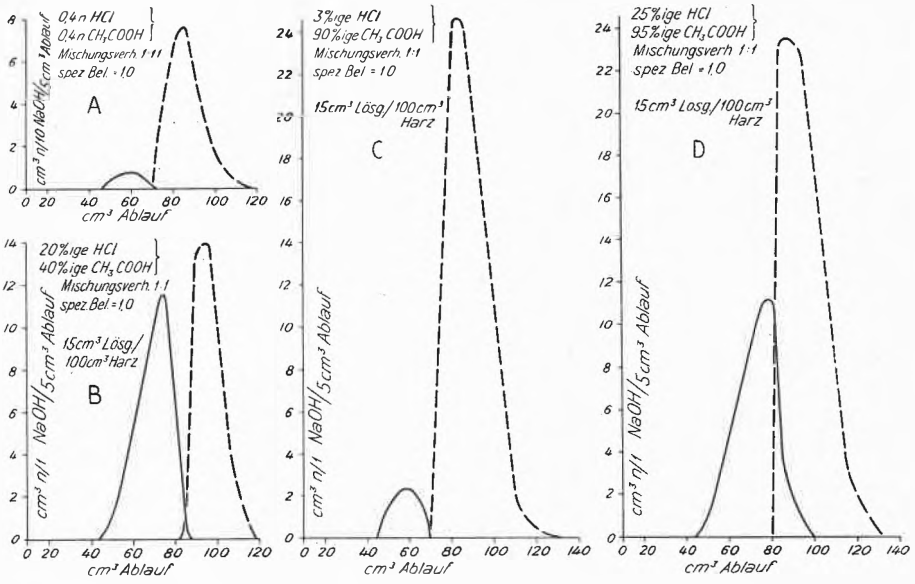


Abb. 5. Elektrolyt-Vorlauf-Verfahren. Abhängigkeit von Konzentration und Mischungsverhältnis. Träger: KPS-Harz (Styrolsäureharz)

war, die Komponenten nur in ziemlich starker Verdünnung zu liefern, ist in den letzten Jahren durch die Erfinder wesentlich verbessert worden, indem der Prozeß mit den Filtratanteilen wiederholt wird und im Punkte stärkster Vermischung jeweils neue Mengen der Ausgangslösung eingeschleust werden. Da schwache Elektrolyte, wie z. B. Phenol, Essigsäure, sich in Gegenwart starker Säuren (etwa Salzsäure) wie Nichtelektrolyte verhalten, ist damit ein neuer interessanter Weg zur Abtrennung organischer Stoffe einschließlich auch schwacher Säuren (und Basen) von Elektrolyten gegeben und damit zugleich ein weiterer Weg zu weitgehender Entsalzung von Lösungen dieser Art gezeigt. Von mehreren von uns durchgearbeiteten Beispielen sei ein auf Gemische von Essigsäure und Salzsäure bezügliches gebracht (Abb. 5). Der Austauscher ist, dem Säurecharakter der zu trennenden Stoffe entsprechend, in der H-Form eingesetzt. Das Bild läßt insbesondere die überraschend große Konzentrationsbreite für Trennungen dieser Art erkennen. Amerikanische Forscher berichten weitere interessante Beispiele, insbesondere haben sie sich ausführlich mit der Entsalzung von Glycerinlösungen beschäftigt[30].

III. Siebeffekte

Wir kommen nunmehr auf einige Anomalien zu sprechen, bei denen Siebwirkungen eine wesentliche Rolle spielen. Beispiele für einfache mechanische Siebwirkungen gibt RICHARDSON[31] in der Abtrennung großmolekularer Farbstoffe (direkt aufziehende Baumwollenfarbstoffe) von niedermolekularen Begleitelektrolyten. Durch Filtration der kochsalzhaltigen Farbstofflösung über ein mit engporigen Harzen beschicktes Filterpaar (Sulfonsäureharz in der H-Form, stark basisches Harz in der OH-Form) gelingt eine weitergehende Entsalzung als nach der Natriumacetatmethode. Die kleinen Na- und Cl-Ionen werden vom H- bzw. OH-Austauscher herausgenommen. Der großmolekulare Farbstoff (wie z. B. Sky Blue FF oder Columbia-Echtrot F) vermag nicht in die Poren des Harzes einzudringen und verbleibt im Filtrat, aus dem er durch Eindampfen in praktisch reiner Form gewonnen werden kann.

Das gleiche Prinzip benutzen DEUEL und Mitarbeiter[32] bei der Analyse von Pektinlösungen zur Abtrennung der Fremdsalze einschließlich der Fruchtsäuren von dem Kolloidelektrolyt.

Ein analoges Beispiel aus dem Bereich der anorganischen präparativen Chemie gibt AYRES[33] in der Reinigung von Zirkonsalzen. Das Zirkon liegt in seiner Nitratlösung infolge Hydrolyse bekanntlich in kolloidaler Form vor. Filtration über einen engporigen Kationenaustauscher gestattet auch hier eine bequeme Abtrennung von den niedermolekularen Begleitkationen. Das kolloidale Zirkon, das nicht in die engen Poren des Austauschers einzudringen vermag, gelangt in das Filtrat, während die als echte Ionen vorliegenden seltenen Erden usw. praktisch restlos zurückgehalten werden.

Man kann aber unter Anwendung eines Austauschers entsprechend hoher Porengröße auch umgekehrt verfahren und den kolloidalen Bestandteil «absieben». Ein Beispiel ist die Entfernung von Eisen aus wiedervereisenetem Leitungswasser mittels Wofatit E[34,35]. Dieses sehr weitporige Harz hält das kolloidale Eisen zurück, ohne daß das Filtrat seine elektrolytische Zusammensetzung verändert.

Vielfach liegen indessen auch kompliziertere Verhältnisse vor als den vorstehend gegebenen Beispielen entspricht, zumal dann, wenn sehr große Ionen eingetauscht werden oder Ionen vergleichbarer Größenordnung zu trennen sind.

Die Vorstellung, die das Wort Sieb hervorruft, verleitet dazu, sich die Wirkung der Ionen- und Molekülsiebe mechanisch und flächenhaft vorzustellen in dem Sinne, daß das Überkorn auf der Siebfläche liegen bleibt und das Unterkorn durchfällt, eine Vorstellung, die für obige Beispiele wohl genügt.

Demgegenüber ist es zuweilen wichtig, sich zu erinnern, daß wir es bei zeolithischen Ionen- und Molekülsieben und entsprechenden Kunstharztypen durchaus mit *Raumsieben* zu tun haben. Innerhalb des Gitter- bzw. Raumnetzes dieser Austauscher werden auf ein zutretendes Ion oder Molekül allseitig Attraktions- bzw. Abstoßungskräfte ausgeübt. Ob ein Ion oder ein Molekül festgehalten wird, hängt daher nicht nur davon ab, ob es einzudringen vermag und auf Grund seiner Dimensionen in die Poren oder Spalten paßt oder nicht, sondern sehr wesentlich von seinem eigenen Kraftfeld und dem des Austauschers. Vieles spricht dafür, daß die Verhältnisse ähnlich liegen wie bei den NEUHAUS-ROYERschen orientierten Aufwachsungen[36,37], d. h. daß eine energetische und strukturelle Analogie zwischen Adsorbens und Gerüstkomponenten des Austauschers den Einbau wesentlich begünstigt. Das Wirksamwerden zusätzlicher Molekularkräfte innerhalb des Porensystems wird stark strukturbedingt sein.

Der Zusammenhang zwischen Struktur des Austauschers und der Molekülkonfiguration des Adsorptivs auf seine Eintauschfähigkeit tritt deutlich in Erscheinung bei Mineralien mit Schichtgitter, da bei diesen durch röntgenographische Strukturuntersuchungen ein tieferer Einblick in die Lagerungsverhältnisse gewonnen werden konnte. Versuche von HENDRICKS[38] und neuerdings von GREENE-KELLY[39] lassen erkennen, daß der Einbau gro-

[30] D. R. ASHER und D. W. SIMPSON, *J. Physic. Chem. 60* (1956) 518.
[31] R. W. RICHARDSON, *J. Chem. Soc.* (London) *1951*, 910, ferner *Nature 154* (1949) 916.
[32] L. ANYAS-WEISS, J. SOLMS und H. DEUEL, *Mitt. Lebensm. Hyg. 42* (1951) 91.
[33] J. A. AYRES, *J. Amer. Chem. Soc. 69* (1947) 2879; S. M. PARTRIDGE, *Nature 169* (1952) 496.
[34] A. RICHTER, *Jb. Textilveredlung 1* (1953) 127.
[35] R. GRIESSBACH, *Angew. Chem. 66* (1954) 20.
[36] A. NEUHAUS, *Angew. Chem. 54* (1941) 527.
[37] L. ROYER, *Bull. Soc. Franc. Minéral. 51* (1928) 7.
[38] ST. B. HENDRICKS, *J. Physic. Chem. 45* (1946) 65.
[39] R. GREENE-KELLY, *Trans. Faraday Soc. 52* (1956) 1281.

ßer Moleküle in das aufgeweitete Schichtgitter keineswegs in beliebiger Lage erfolgt, sondern in möglichst flacher Lagerung und enger räumlicher Einpassung in das Gitter des Wirtskristalls (siehe Abb. 6).

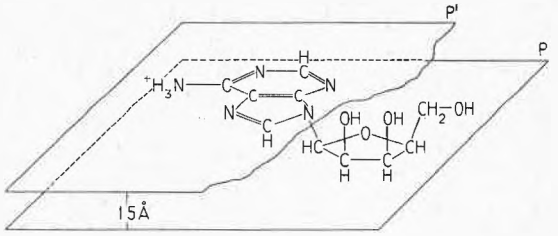


Abb. 6. Schemazeichnung: Wahrscheinliche Lagerung von Adenosin zwischen die Montmorillonitschichten *P* und *P'*. Die Molekeldicke beträgt etwa 15 Å (nach ST. B. HENDRICKS, *J. physik. Chem. 54* [1946] 65–81)

Die beiden folgenden Abbildungen 7 und 8 mögen zeigen, daß bei Ausbildung von Adsorptionsmaxima zwar Siebeffekte eingehen, aber daneben auch andere Momente von Bedeutung sind. Abb. 7, die Untersuchungen von WIEGNER und CERNESCU[40] entstammt, zeigt für die Reihe der Alkalien die hohe Spezifität des Chabasits für Kalium. Bei dem vergleichsweise untersuchten Oberflächenaustauscher Ton ist im Gegensatz hierzu eine solche nicht vorhanden und nach WIEGNER auch nicht zu erwarten, da seine Oberfläche Ionen beliebiger Größe allgemein zugänglich ist. Das Auftreten des Maximums bei dem Chabasit erklärt WIEGNER in überzeugender Weise damit, daß Ionen mit höherem Molekulargewicht als K, wie Rb und Cs, infolge ihrer Größe schwerer zutreten können. Ionen mit niederigerem Atomgewicht tauschen ebenfalls schlechter ein, weil sie durch ihren starken Hydratwassermantel behindert werden.

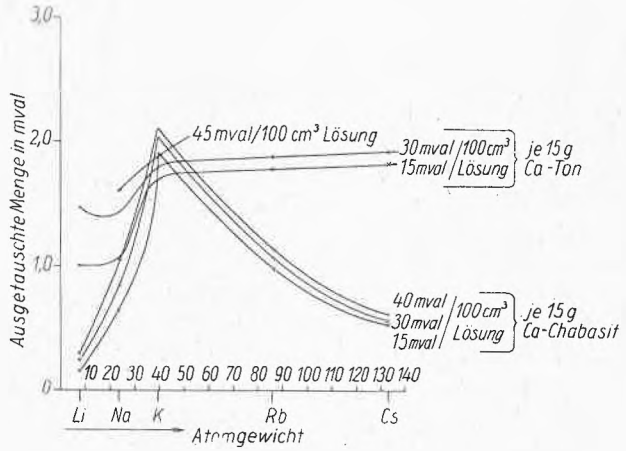


Abb. 7

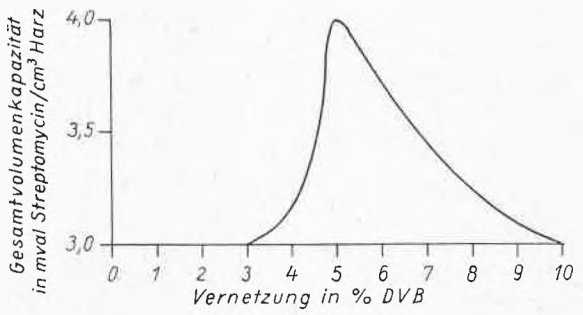


Abb. 8

Eine Erklärung dieser Art kann indessen für die Abb. 8 nur teilweise befriedigen. Diese stellt nach gemeinsamen Arbeiten der *Farbenfabrik Wolfen* (NAUMANN) mit *Jenapharm* (GREULICH) die Adsorption von Streptomycin an einem Carbonsäureharz im Neutralaustausch gegen Na dar. Die Ordinate gibt jeweils die Aufnahmefähigkeit gleicher Gewichtsmengen des verwandten Acrylsäureharzes in Abhängigkeit von dessen Vernetzungsgrad wieder. Der rasche Abfall der Kapazität bei den stärker als 5% vernetzten und somit offenbar zu engporigen Harzen läßt sich auch hier durch das Nicht-mehr-in-die-Poren-Passen der relativ großen Streptomycin-Ionen erklären; dagegen läßt sich der Abfall der Kapazität im Anfangsteil der Kurve nicht mit den Beobachtungen an Ton in Einklang bringen. Das Kapazitätsoptimum bei einer mittleren Vernetzung von 5% DVB kann wohl nur so gedeutet werden, daß die Streptomycinmoleküle innerhalb des Raumnetzes des Austauschers nicht nur durch die sauren Ankergruppen des Harzes, sondern allseitig durch zusätzlich aktivierte VAN DER WAALSsche Kräfte festgehalten werden.

VAN DER WAALSsche Kräfte treten bekanntlich in steigendem Maße in Erscheinung bei großen Molekülen. Diese Tatsache erklärt auch eine der Diskrepanzen auf Tafel 1. Statt des erwarteten Siebeffektes, wie er bei den Polymerisationsharzen hervortritt, findet man in Spalte 8 der von KRESSMAN und KITCHENER[41] für ein Sulfonsäureharz gegebenen Reihe einen Anstieg der Gleichgewichtskonstanten. Offenbar spielt hier die *chemische Verwandtschaft* der aromatischen Aminsubstituenten mit den Cresolresten des Harzskelettes eine wesentliche Rolle; auch besteht, wie Spalte 4 zeigt, eine Parallele zum Anstieg der *Anzahl von Berührungspunkten*, welche die einzelnen Basen dem Harze darbieten.

Mit der geometrischen Erfüllung der Hohlräume oder Kanäle des Austauschers dürfte wohl auch die hohe Adsorptionsintensität für große komplexe Ionen zusammenhängen, auf die wir unten noch des näheren zurückkommen werden. Auch Beobachtungen über das sogenannte Gedächtnis der Materie passen sich diesen Vorstellungen ein. Abgebaute Glimmer nehmen Kali bevorzugt wieder auf, weil dieses offenbar die Raumlücken optimal ausfüllt und innerhalb dieser die Nebenvalenzkräfte des Gitters optimal absättigt.

Das Zusammenwirken einer Molekülsiebung mit Effekten anderer Art ist häufig wichtig bei Kolloidreak-

[40] N. CERNESCU, Diss. ETH Zürich 1937.

[41] T. R. E. KRESSMAN und J. M. KITCHENER, *J. Chem. Soc.* (London) *1949*, 1210.

tionen. Hierher gehören u. a. auch Vorgänge des Ladungsaustausches, die Ausflockung zur Folge haben, wie z. B. die Fällung von Globulin aus den Abwässern der Kartoffelstärkefabrikation mittels Wofatit P in der H-Form. Bei Flockungen und dergleichen Reaktionen kommt den schwach sauren bzw. schwach basischen sowie den ampholytischen Harzen eine besondere Bedeutung zu, weil sie infolge ihres relativ breiten Pufferintervalls durch eine geeignete Vorbeladung sich auf einen bestimmten *p*H-Wert einstellen lassen, welcher dem isoelektrischen Punkte des zu flockenden Kolloids entspricht. Ein von uns bearbeitetes Beispiel ist die Zerstörung von Ölemulsionen. Dieses Problem spielt in den großen Umschlagshäfen zwecks Beseitigung der Spülwässer von Tankern eine wichtige Rolle. Wässer dieser Art enthalten auch nach der Abscheidung der Hauptmenge des Öls infolge ihres hohen Gehaltes an Stabilisierungs- und Emulgiermittel noch immer erhebliche Mengen Öl. Wenn sie abgestoßen werden, bewirken sie eine starke Verunreinigung der Flußläufe und Hafengewässer. Um Emulsionen dieser Art zu brechen und das Öl zur Abscheidung zu bringen, leitet man die Wässer über ein basisches (auf geeignetes *p*H gestelltes) Harz. Dieses hält den Stabilisator fest und bewirkt dadurch die Spaltung der Emulsion[42, 43].

Auf kolloidchemischem Gebiete beginnen flüssige Ionenaustauscher teils für wissenschaftliche Untersuchungen, teils für technische Zwecke wichtig zu werden. Die Herstellung eines linearpolymerisierten Styrolsulfonsäureharzes und seine Reinigung (Kontaktaustausch) beschrieben Waxman, Sundheim und Gregor[44]. Einen kolloidalen Ionenaustauscher mit basischen Eigenschaften kann man beispielsweise erhalten, indem man *p*-Phenylendiamin mit einer für die Kondensation zum festen Harze unzureichenden Menge Formalin kondensiert (0,7 bis 0,8 Mol auf 1 Mol Base). Das erhaltene Harzkolloid läßt sich ebenfalls auf dem Wege des Kontaktaustausches entsäuern und bietet sodann bei der Adsorption von Gasen und Dämpfen Vorteile gegenüber bekannten Adsorptionsmitteln u. a. durch eine beliebig einstellbare Viskosität. Beim Auswaschen von SO_2 aus Gasen wirkt sich gegenüber der Anwendung von Xylidin die Nichtflüchtigkeit günstig aus.

In Ergänzung der vorstehenden Beispiele seien einige einfache Versuche von «Molekülsiebung» einiger großer (Farbstoff-)Moleküle[45] gebracht. Sie zeigen neben dem Einfluß des Austauschertyps das Mitwirken weiterer Effekte auf das Trennergebnis.

Zur Durchführung der Versuche eignen sich kleine Filterröhrchen von 6 bis 8 mm lichtem Durchmesser mit 10 bis 20 cm^3 Harzfüllung, Höhe der Filterschicht 120 bis 150 mm. Das Austauschmaterial wird zweckmäßig auf ein Glaswollepolster aufgelagert.

[42] R. Griessbach und A. Richter, *Kolloid-Z. 146* (1956) 118.
[43] A. Richter, DWP Anm. VEB Wolfen-Farben.
[44] M. Waxmann, B. Sundheim und H. Gregor, *J. Physic. Chem. 57* (1953) 969.
[45] Siehe auch T. R. E. Kressman, *J. Physic. Chem. 56* (1952) 118.

An Farbstofflösungen stellt man etwa 0,15prozentige Lösungen der folgenden Farbstoffe bereit:

Farbstoffe	Charakter	Molekulargewicht	Größter Durchmesser
Kristall-Ponceau	sauer	436	etwa 17 Å
Chicagoblau . . .	sauer	904	etwa 30 Å
Brillant grün . . .	sauer	702	etwa 25 Å
Orange G	sauer	408	etwa 15 Å
Tartrazin	sauer	468	etwa 18 Å
Methylenblau . . .	basisch	278	etwa 14 Å

Die nachstehend zu beschreibenden Effekte kommen meist etwas deutlicher heraus, wenn man den Farbstoffmischlösungen vorher eine kleine Menge eines rasch diffundierenden Elektrolyten (1 bis 2% NaCl) zusetzt. Ausflocken beim Vermischen der Farbstofflösungen vermeidet man durch Zusatz von etwas Methanol.

Beispiel 1

a) Eine Mischung etwa gleicher Mengen der Ponceau- und Methylenblaulösung (anstelle dieser Mischung eignet sich auch Tartrazin-Methylenblau) werden über ein mit einem stark sauren Austauscherharz (Wofatit KPS 200) in der H-Form beschicktes Filter filtriert (10 ml/min.). Der Austauscher hält den basischen Farbstoff (Methylenblau) zurück, während im Filtrat das Ponceau in klarem Rot erscheint.

b) Aufgabe des sauren Filtrates von a) über ein stark basisches Harz (Wofatit L) in der OH-Form liefert ein farbloses Filtrat: einfache «farbige» Entsalzung.

c) Derselbe Versuch wie unter b), nur wird das basische Harz in der Cl-Form vorgelegt. Das Filtrat ist ebenfalls farblos. Der Eintausch des sauren Ponceau-Ions erfolgt hier im Neutralaustausch gegen die Cl-Ionen des Harzes (das Filtrat enthält eine entsprechende Menge Neutralsalz bzw. HCl).

d) und e) Das gleiche Farbstoffgemisch von 1a) wird unmittelbar über das stark basische Harz in der OH- bzw. Cl-Form filtriert (5 ml/min.). In beiden Fällen tritt das Methylenblau durch, das anschließend durch Führen des Filtrates über ein saures Harz gebunden werden könnte (umgekehrte Entsalzung).

f) und g) Statt des stark basischen Harzes unter d) und e) wird ein schwach (Wofatit N) oder nur mittelstark basisches Harz (Wofatit MD) eingesetzt. Der Versuch verläuft nunmehr anders, und zwar ist das Filtrat verschieden, je nachdem, ob man das Harz in der Cl- oder der OH-Form eingesetzt hat. Im ersteren Falle läuft, wie bei 1c) und 1e) das Methylenblau durch und wird auch hier das Ponceau im Neutralaustausch gegen Cl festgehalten. Im zweiten Falle (OH-Form) läuft zunächst ein farbloses, dann ein leicht rot gefärbtes Filtrat ab, d. h. es werden zunächst beide Farbstoffe zurückgehalten, und es bricht sodann der saure Farbstoff leicht durch. Die Deutung ist darin zu erblicken, daß das schwach basische Harz sein Adsorptionsoptimum für Säuren im neutralen bzw. sauren Gebiet hat. Insbesondere nach Zusatz kleiner Anteile von Kochsalz bildet sich durch Austausch des Cl′ gegen OH des Austauschers Lauge, die einen Teilregeneriereffekt auf den sauren Farbstoff ausübt. Daneben kommt im alkalischen Medium der Weiss-Effekt zur Auswirkung, welcher die Zurückhaltung des Methylenblaus als undissoziierte Base auf dem Austauscher zur Folge hat.

Beispiel 2

a) Eine Mischung der beiden sauren Farbstoffe Chicagoblau und Orange-G in etwa gleichen Teilen wird über ein weitporiges Carbonsäureharz (Wofatit CP 300*) (H-Form) filtriert

* Polyacrylsäureharz mit 5% DVB vernetzt.

(10 ml/min). Der blaue saure Farbstoff wird von dem undissoziierten Austauscher in undissoziierter Form adsorptiv zurückgehalten, während der gelbe durchbricht; denn der Austauscher hält das große, sperrige Farbstoffmolekül des Chicagoblaus stärker zurück als das wesentlich kleinere des gelben Farbstoffes (Adsortionsverdrängung): VAN DER WAALSsche Adsorption unter Blockierung der austauschaktiven Gruppen des schwach sauren Harzes.

b) Das gleich Farbstoffpaar wird auf ein mittelporiges Aminharz in der Cl-Form (Wofatit MD) zur Einwirkung gebracht (10 ml/min.). Dieses Filtermaterial läßt nach etwa 15 ml farblosen Filtrates den blauen Farbstoff als zu groß und nicht in die Poren passend durchlaufen, während das Säureanion des gelben Farbstoffes im normalen Ionenaustausch gegen Chlorionen vom Austauscher zurückgehalten wird. Mit dem Farbstoffgemisch Brillantgrün–Kristall-Ponceau erzielt man den gleichen Effekt: Unterschiede in der Ionengröße.

c) Jetzt steigert man die Filtrationsgeschwindigkeit (50 ml/min.). Das Gelb bricht nunmehr von Anfang an auch mit durch: mäßige Diffusionsgeschwindigkeit.

d) Derselbe Versuch wie 2b), die Aufgabegeschwindigkeit wird sehr stark zurückgesetzt (1 ml/min.). Es tritt zu Anfang ein farbloser Filtratanteil auf, weil auch von dem großmolekularen Chicagoblau ein gewisser Anteil durch reine Oberflächenadsorption am Harzkörper festgehalten wird.

IV. Verschiedene Anomalien

Folgereaktionen

Wir beginnen mit der Umsetzung von Ionenaustauschern zur Entsalzung von Seewasser. Sie erfolgt mittels des sogenannten Ionenaustausches 2. Art

$$\text{Ag-Zeol.} + \text{NaCl} \rightarrow \text{AgCl} + \text{Na-Zeol.}$$
$$\text{Ba-Zeol.} + \text{MgSO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4 + \text{Mg-Zeol.}$$

Diese Umsetzungen, die während des Krieges von beiden Seiten bearbeitet wurden, um auf See notgewässerte Flieger portionsweise mit trinkbarem Wasser zu versorgen, beruht darauf, daß das eingetauschte Kation mit dem Anion der einwirkenden Elektrolytlösung unter Ausscheidung eines festen Bodenkörpers reagiert. Mehrere Umsetzungen dieser Art wurden übrigens seinerzeit schon von GANS[46] ausgeführt.

Auch bei präparativen und analytischen Arbeiten macht man vielfach von *mittelbaren Austauschreaktionen* Gebrauch, indem man den Austauscher mit einem passenden Ion vorbelädt, das alsdann mit einem Bestandteil der zugebrachten Lösung reagiert. Ein für die Naßmetallurgie interessantes Beispiel gaben neuerlich ECKSTEIN und LISSNER[47]. Das Problem der Reinigung einer Nickellösung von Spuren Zn war bisher wohl nur durch Elektrolyse lösbar. ECKSTEIN setzt ein mit H_2S unter Druck vorbeladenes basisches Harz (Wofatit MD) ein, welches selektiv nur die Spuren Zn zurückhält, und zwar so weitgehend, daß die geforderte Grenze von 0,01% unterschritten wird. Mit einem H_2S-beladenen Aminharz arbeitete übrigens schon GADDIS[48], der dieses für analytische Zwecke bei Schwermetalltrennungen verwendete.

Weitere Beispiele für analytische Trennungen, die auf einer Vorbeladung des Harzes nebst Folgereaktionen beruhen, geben SAMUELSON[49] und Mitarbeiter. Ein mit SO_2 beladenes, stark basisches Aminharz gestattet, Aldehyde und Ketone von anderen Nichtelektrolyten und voneinander zu trennen. Auf dem Austauscher bilden sich SO_2-Addukte; die weitere Trennung erfolgt unter Ausnutzen ihrer verschiedenen Beständigkeit gegenüber Heißwasser. Die amerikanischen Forscher KHYM und ZILL[50] verwandten in analoger Weise mit Borsäure vorbeladene Harze, um verschiedene Zuckerarten als Zuckerboratkomplexe voneinander zu trennen. Amerikanische Techniker benützten den Borsäure-Glycerin-Komplex, um Glycerin aus verdünnten Lösungen zu konzentrieren.

Komplexadsorption

Mit den letzten Beispielen traten wir bereits in das Gebiet der Komplexadsorption an Ionenaustauschern ein. Die Komplexbildung kann in verschiedener Weise erfolgen: wie oben mittels eines auf dem Ionenaustauscher unter Ionenaustausch vorher aufgebrachten oder adsorbierten Stoffes. Sie kann aber auch unmittelbar mit den Ankerionen des Austauschers oder einem seiner Gerüstbestandteile erfolgen. Schließlich kann der Komplex schon vor Aufgabe auf den Austauscher in der aufzugebenden Lösung vorgebildet sein. Für Komplexbildung mit den Ankergruppen ist Adsorption von Hg^{+}- oder Cu^{++}-Salzen an den Aminogruppen des Austauschers ein Beispiel. Für Komplexbildung in Lösung sei die bekannte Trennung der seltenen Erden nach Hinzufügung von Zitronensäure, Weinsäure, Äthylendiamintetraessigsäure[51] und ähnlich wirkender Stoffe herangezogen. Diese Art der Komplexbildung kann auch in die Elutionsphase verlegt werden.

Hohe selektive Elutionswirkungen werden vielfach mit nichtwässerigen Lösungsmitteln oder mit Gemischen von Wasser mit wasserähnlichen Flüssigkeiten erzielt, wie z. B. alkoholischer Salzsäure für Chinin (SAUNDERS und SRIVASTAVA[52]), acetonischer oder ätherischer Salzsäure zur Extraktion von Edelmetallen u. a. m. Neuere Arbeiten (BURSTALL, FORREST, KEMBER und WELLS[53], FUNK und LUX[54]), eröffnen hier insbesondere für die Metallurgie der Edel- und Wertmetalle wichtige neue Aussichten.

Theoretisch interessant ist auch ein von O. WICHTERLE synthetisierter Austauscher, der als spezifisches Ni-Adsorbens gedacht war und Dimethylglyoxim in einem Styrol-Ionenaustauschergerüst verankert enthielt; lei-

[46] R. GANS, *Die chem. Ind. 32* (1909) 128.
[47] K. ECKSTEIN und A. LISSNER, *Bergakad. Freiberg 1955*, 283.
[48] S. GADDIS, *J. Chem. Education 19* (1942) 327. E. SJÖSTRÖM, *Trans. Chalmers Tekn. Högshol 136* (1953).
[49] G. GABRIELSON und O. SAMUELSON, *Acta Chem. Scand. 6* (1952) 738.
[50] J. X. KHYM und L. P. ZILL, *J. Amer. Chem. Soc. 74* (1952) 2090.
[51] L. WOLF und J. MASSONNE, *J. prakt. Chem. 4*, Reihe 3 (1956) 178.
[52] L. SAUNDERS und R. SRIVASTAVA, *J. Chem. Soc.* (London) *1950*, 2915.
[53] F. H. BURSTALL, P. J. FORREST, N. F. KEMBER und R. A. WELLS, *Ind. Eng. Chem. 45* (1953) 1648.
[54] H. FUNK und G. LUX, *Chem. Techn. 8* (1956) 210.

der zeigte dieser ausgezeichnet Ni-selektive Austauscher den Nachteil, das Ni in kaum regenerierbarer Form zu binden. Ähnliches gilt übrigens auch für manche andere Schwermetallkomplexe, die sich auf ein typisch spezifisch wirkendes Reagenz stützen.

Wesentlich günstigere Aussichten bieten in dieser Hinsicht zur Chelatbildung befähigte Harze (GREGOR, TAIFER, CITAREL und BECKER), da deren Bindungsfähigkeit für die einzelnen Metalle aus der Reihe der Übergangselemente stark *p*H-abhängig ist.

Ein von uns bearbeitetes Beispiel betrifft die Entfernung letzter Spuren Co aus einem $ZnSO_4$-Elektrolyten *(Feinzink Freiberg* und *Farbenfabrik Wolfen)*. Spuren Co bewirken bekanntlich bei der Zinkelektrolyse Abscheidung des Zn in schwammiger Form, das abbröckelt und damit Verlust verursacht. Die Reinigung des Elektrolyten erfolgt durch Abscheidung des Co als Nitrosobetanaphtol-Komplex. Dieser wird in der Lösung selbst durch Zusatz von Naphtol und Nitrit gebildet. Anschließend wird über Wofatit E filtriert, ein weitporiges, schon mehrfach genanntes Entfärbungsharz. Dieses entfernt neben dem gebildeten CO-Komplex zugleich restliche Mengen der Ausgangsreagenzien, die im Falle des Verbleibens im Elektrolyten Elektrolysestörungen verursachen.

Ionenaustauscher in Schmelzen

Über einige neue interessante Metalltrennungen aus Harnstoffschmelze berichtet SANSONI[55]. Nickel, Kobalt und viele andere Schwermetallkationen können in geeignetem Milieu als Antibasen (Elektronenpaarakzeptor) mit basischen Lösungsmitteln (als Elektronenpaardonatoren) reagieren. Diese Antibasen nach BRÖNSTEDT werden vielfach durch Kunstharze selektiv adsorbiert, Ni und Co werden in Harnstoffschmelze bevorzugt an stark basischen Harzen, wie Amberlite IR A 400, gebunden; sie können weitgehend getrennt werden. An Kationenaustauschern fand SANSONI im allgemeinen den Eintausch aus der Harnstoffschmelze schlechter. Weitere Untersuchungen von SANSONI betreffen die Komplexbildung in Medien, wie Pyridin, 99- bis 100prozentiger Essigsäure, konz. H_2SO_4, Acetamid und dergleichen, und berühren sich z. T. mit den Arbeiten obengenannter Forscher. Die Adsorption und Chromatographie schwach polarer Substanzen wie z. B. von Harnstoffderivaten läßt sich nach GRUBHOFER und SCHLEITH[56] an Ionenaustauschern in nichtwässerigem Medium (z. B. Methanol-Äther) durchführen.

Quellungs- und Entquellungseffekte

In gewissen Fällen gelingt es, einen organischen Lösungsbestandteil dadurch zu konzentrieren, daß er unter Ersatz des Quellungswassers vom Austauscher aufgenommen wird. Doch sind Quellungs- und Entquellungseffekte dieser Art bisweilen auch wegen der dadurch verursachten Konzentrationsänderung des Mediums unerwünscht, und z. B. können analytische Bestimmungen gefälscht werden.

Quellungs- und Entquellungsvorgänge, die mit Ionenaustauschvorgängen parallel gehen, sind auch zu beachten beim Arbeiten im technischen Filter, weil dadurch Kanalbildung verursacht werden kann, mit der eine schlechte Ausnutzung der Kapazität des Ionenaustauschers einhergeht. Das Konzentrationsprofil einer Ionenaustauscherkolonne wird dadurch beeinflußt (BYRNE und LAPIDUS[57]): bei Aufquellen flaches, bei Entquellung parabolisches Konzentrationsprofil.

Eine besondere Bedeutung haben die mechanischen, mit Ionenaustauschvorgängen parallel laufenden Quellungs- und Entquellungseffekte auf biologischem Gebiete. Die Erscheinungen der Muskelkontraktion und der Nervenerregbarkeit hängen bekanntlich stark mit dem Quellungszustand der Gewebe zusammen, wie auch zahlreiche andere Erscheinungen, die BERSIN[58] bei Verdrängungsreaktionen an π-Komplexen im Organismus dargelegt hat. Die Untersuchung von DIETRICH, HERKEN und WOLF[59] illustriert den Effekt, welchen bei kardialen Ödemen der Ersatz des Na durch weniger hydratisierte Ionen, wie K, NH_4, auch Aminosäuren, bewirkt. Mit ihrer Einführung, die peroral erfolgt, geht eine bedeutende Ausschwemmung von Wasser aus den Geweben der an solchen Ödemen leidenden Kranken parallel.

Konkurrenz zweier Ionen

Bereits oben bei einem der Farbstoffbeispiele zeigte sich ein Einfluß der Diffusionsgeschwindigkeit (Filtrationsgeschwindigkeit) auf das Versuchsergebnis. Ein weiteres, auf kleine Ionen bezügliches Beispiel, möge folgen: In Abhängigkeit von der Konzentration ist ein unterschiedlicher Reaktionsablauf festzustellen.

Die Auswirkung einer unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeit zweier Ionen tritt unter passend gewählten Arbeitsbedingungen in deutlicher Weise in Erscheinung, wenn man sie nebeneinander aus gemeinschaftlicher Mischlösung auf ein mit einem dritten Ion beladenes Austauscherharz unter Einhaltung kurzer Berührungszeiten zur Einwirkung kommen läßt. Das folgende von W. WIESNER[60] bearbeitete Beispiel bezieht sich auf gleichzeitigen Eintausch von Zink- und Natriumionen in einen Wasserstoffaustauscher. Äquivalent $n/10$- bzw. $n/1$-Lösungen von Natrium- und Zinkchlorid wurden in verschiedenen Verhältnissen gemischt und kamen im Überschuß (180 % der Theorie) auf ein Sulfonsäurepolymerisationsharz in H-Form (KPS 200) zur Einwirkung. Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß die Chloridlösungen (1 l bzw. 100 ml) mit sehr hoher Geschwindigkeit über eine kurze, etwa 30 ml Austauscher

[55] B. SANSONI, *Z. Naturforsch. 11b* (1956) 117.
[56] N. GRUBHOFER und L. SCHLEITH, *Naturwiss. 42* (1955) 580.
[57] E. B. BYRNE und L. LAPIDUS, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 6506.
[58] TH. BERSIN, *Naturwiss. 33* (1946) 108.
[59] H. DIETRICH, H. HERKEN und M. WOLF, *Klin. Wschr. 31* (1953) 178.
[60] W. WIESNER, *Ing. Arbeit Köthen 1953.*

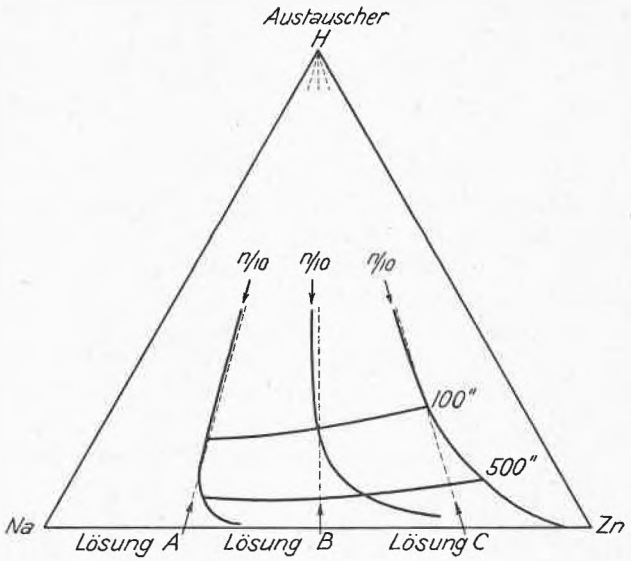


Abb. 9

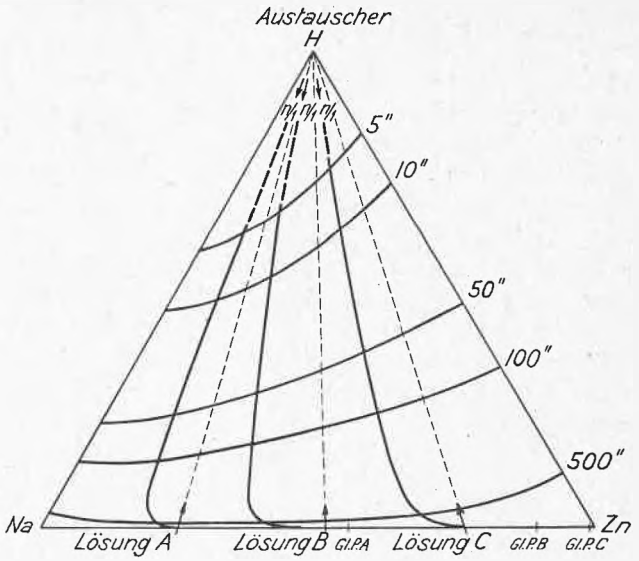


Abb. 10

Konkurrenz zweier Ionen. Abb. 9: $n/10$-Lösungen, Abb. 10: $n/1$-Lösungen. Na und Zn gegen H-Austauscher. $HR + \frac{Na^+}{Zn^{++}} \rightarrow \frac{NaR}{ZnR} + H^+$. 5″, 10″ ... 500″: Durchflußzeit in sec. Gl.P. A bzw. B bzw. C = Gleichgewichtspunkt zur Lösung A bzw. B bzw. C

enthaltende Säule filtriert wurden, worauf unmittelbar mit Wasser nachgespült wurde.

Bei der verdünnteren Lösung ($n/10$) wurden, wie Abb. 9 zeigt, beide Ionen zunächst fast genau in dem Verhältnis aufgenommen, in dem sie mit der Mischlösung zugeführt wurden. Erst bei Berührungszeiten von etwa 200 Sek. und mehr, d.h. nahe der Erschöpfung des Harzes, tritt ein scharfes Umbiegen der Kurve nach der Zinkecke ein. Bei der konzentrierteren Lösung wird demgegenüber im Anfang des Versuches das Na^+ bevorzugt vor dem Zn^{++} aufgenommen, wie sich in einem Abbiegen von der Mischungsgeraden unter Ausbiegen der Austauschkurve nach der Na-Ecke zeigt. Erst wenn nach etwa 300 Sek. der Sättigungszustand des Harzes nahe erreicht ist, biegen auch hier die Kurven scharf um. Unter gleichzeitiger Verdrängung sowohl der restlichen Wasserstoffionen wie auch der Na-Ionen vom Harz durch das zweiwertige gleichgewichtsbegünstigte Zink (Abb.10) wird das statische Endgleichgewicht für die angewandten Konzentrationsverhältnisse bei etwa 55 bzw. 90 bzw. 100 % Zn liegend erreicht. Eine Durchrechnung zeigt, daß, wie für die beiden angewandten Konzentrationen zu erwarten, im ersteren Falle Film-, im letzteren Partikeldiffusion geschwindigkeitsbestimmend und damit für den Ablauf des Vorganges entscheidend ist.

Verhältnis der Selbstdiffusionskoeffizienten im Austauscher (25° C): $\frac{Na}{Zn} = \frac{2{,}88 \cdot 10^{-7}}{2{,}89 \cdot 10^{-8}} = 10$

Verhältnis der Ionenbeweglichkeiten in ($n/10$) wäßriger Lösung (25° C): $\frac{Na}{\frac{1}{2} Zn} = \frac{0{,}036}{0{,}026} = 1{,}4$

V. Ionenaustauscher in der Gas- und Dampfphase

Mit einigen Worten sei schließlich auf Adsorptionsvorgänge an partiell entwässerten Zeolithen eingegangen. Schon O. Weigel[61] und auch andere Forscher stellten fest, daß das zeolithische Wasser (z. B. bei Chabasit) durch zahlreiche andere in Dampfform eingebrachte Stoffe, wie z. B. Quecksilber, Schwefel, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Äther, Benzol, Alkohole usw., ersetzt werden kann. Rabinowitsch[62] studierte an einer größeren Anzahl natürlicher Zeolithe die Aufnahmefähigkeit für Gase und stellte zum Teil ausgesprochen selektive Trennwirkungen fest. Barrer und Mitarbeiter[63], die diese Arbeiten in vielseitiger Weise fortsetzten, führten ihre eingehenden Untersuchungen teils an Naturzeolithen, teils an Gelaustauschern durch. Sehr interessante und neuartige Trennungen von Gasen und Dämpfen, die Barrer mit entwässerten zeolithischen Adsorpentien erzielte, trugen diesen die Bezeichnung «Molekülsiebzeolithe» ein. Die künstlichen Typen werden hergestellt, indem man synthetische Aluminatsilikatgele passender Vorbeladung (z. B. mit Na^+ oder Ca^{++}) einer vorsichtigen Entwässerung unterwirft *(Linde Air Products)*[64]. Diese Adsorbentien gestatten, polare von nichtpolaren Stoffen, Aromaten von Hydroaromaten und von aliphatischen

[61] O. Weigel und E. Bezner, *Ges. Beförd. ges. Naturwiss. Werbung 62* (1927) 57; O. Weigel und E. Steinhoff, *Z. Kristallogr. 16* (1925) 125.

[62] E. Rabinowitsch, *Z. physik. Chem. 16* (1932) 43.

[63] R. M. Barrer, *Brennstoff-Chem. 35* (1954) 325; *Chimia 9* (1955) 118; *Trans. Faraday Soc. 40* (1946) 195, *49* (1951) 940.

[64] Linde Air Products, *Chem. Eng. 62* (1955) 136; *Chem. & Eng. News 1954*, 4786.

Kohlenwasserstoffen zu trennen. Auch für die Auseinanderlegung permanenter Gase stellen sie ein neues wertvolles Hilfsmittel dar. Ihre Wirksamkeit beruht auf polaren Gruppen, welche freiwerden, wenn die polaren Wassermoleküle abgespalten werden. Ihre hohe Temperaturbeständigkeit gestattet, sie auch zur Reinigung organischer Zwischenprodukte in konz. Lösung oder in Schmelzen einzusetzen. Auch anorganische, niedrig schmelzende Stoffe wie z.B. Schwefel, Selen und dergleichen können auf diesem Wege von störenden Verunreinigungen befreit werden.

Katalyse

Zu den anomalen Reaktionen an Ionenaustauschern gehören auch katalytische Umsetzungen, zu denen Ionenaustauscher in steigendem Maße herangezogen werden. Bei diesen Reaktionen, die teils in flüssiger, teils in dampfförmiger Phase stattfinden, spielen sich mehr oder weniger komplizierte Adsorptionsphänomene und -mechanismen ab, deren Betrachtung aber außerhalb des Rahmens dieses Referates liegt. Bleicherden, Gelzeolithe werden schon seit langem als Katalysator-Träger (Vanadinkontakt der SO_3-Industrie), zum Teil auch unmittelbar als Katalysatoren (Krackreaktionen) verwendet. Eine neuartige Entwicklung setzte mit den Kunstharzaustauschern ein, die insbesondere in der H- und OH-Form wichtig geworden sind (Abb. 11). Ihre Befähigung, als Molekülsiebe zu wirken, gibt die Möglichkeit, auch selektive katalytische Wirkungen zu erzielen, doch muß an dieser Stelle diese kurze Erwähnung genügen.

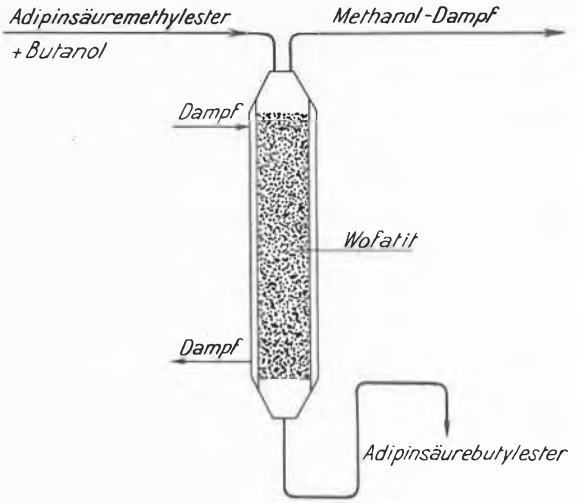


Abb. 11. Kontinuierliche Umesterung (H-Wofatit als Katalysator)

Zusammenfassung

Die vorstehenden Darlegungen sollten zeigen, daß gerade das Studium der Anomalien bei Ionenaustauschvorgängen und die Beschäftigung mit den mannigfachen Reaktionen, die sich an Ionenaustauschern abspielen und bei denen sie u.a. als Ionen- oder Molekülsiebe wirken oder neben den COULOMBschen (als den eigentlichen den Austauschvorgang beherrschenden) Kräften weitere anderer Art zur Wirkung kommen, wissenschaftlich sehr viel Interessantes bieten und auch ein technisch aussichtsreiches Arbeitsfeld erschließen.

Elektronische Geräte in chemischen Laboratorien*

Von PD Dr. E. LÜSCHER, Lausanne**

I. Einführung

Die Entwicklung elektronischer Meß- und Steuergeräte hat in den letzten Jahren ein sehr großes Ausmaß angenommen.

Diese neuen Instrumente bieten dem Forschungslaboratorium nicht allein die Möglichkeit, tiefergehende Erkenntnisse zu erarbeiten, sondern spielen eine entscheidende Rolle in der Steigerung der Leistungsfähigkeit und Abkürzung der Entwicklungszeiten für die Erforschung und Ausarbeitung neuer Produkte und Verfahren.

In der chemischen Industrie sind elektronische Geräte nicht nur im Laboratorium, sondern bereits im Fabrikationsprozeß zur Kontrolle und automatischen Steuerung eingesetzt. Ihre Bedeutung wird immer mehr zunehmen. Der Betriebschemiker wird je länger desto mehr auf die Assistenz des Elektronikers und Physikers angewiesen sein.

Wurden von den beiden Herren Vorrednern hauptsächlich die Grundlagen der Elektronik behandelt, so sollen in diesem Referat einige elektronische Geräte samt einigen charakteristischen Anwendungen besprochen werden.

Diese Ausführungen können bei weitem keinen Anspruch auf Vollständigkeit haben, da aus der großen Fülle von elektronischen Apparatetypen eine beschränkte Auswahl getroffen werden mußte.

II. Steuerungsprobleme

Die Technik der Steuerungen und Regelungen[1] hat in den letzten Jahren ganz beachtliche Fortschritte gemacht und ist zu einem fast selbständigen Wissenszweig geworden. Im Ausland sind an vielen Hochschulen ordentliche Lehrstühle dafür errichtet worden.

* Vorgetragen an der Tagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes vom 3. November 1956 in Zug.

** Institut für technische Physik, Universität Lausanne, und Optisches Labor Metrohm S.A., Herisau und Lausanne.

[1] Als Einführung sei z.B. erwähnt: W. OPPELT, *Kleines Handbuch technischer Regelvorgänge*, Verlag Chemie, Weinheim 1956. – Wichtigste Zeitschriften für Regeltechnik: *Instruments and Automation* (Pittsburgh), *Regelungstechnik* (München), *Control Engineering* (New York), *Mesures et Contrôle industriel* (Paris).

Die Aufgabe einer Regelung in einer beliebigen Anlage ist, eine physikalische Größe (Strom, Leistung, Temperatur usw.) auf einen vorgegebenen Wert zu bringen und dort zu halten, bis ein neuer Befehl kommt.

Charakteristisch ist, daß die Regelgröße ständig gemessen und mit dem Sollwert verglichen wird. Sobald eine Differenz zwischen Regelgröße und Sollwert festgestellt wird, tritt der Regelungsmechanismus in Funktion und bringt diese Differenz zum Verschwinden.

Als Beispiel betrachten wir eine elektrische Drehmomentenwaage:

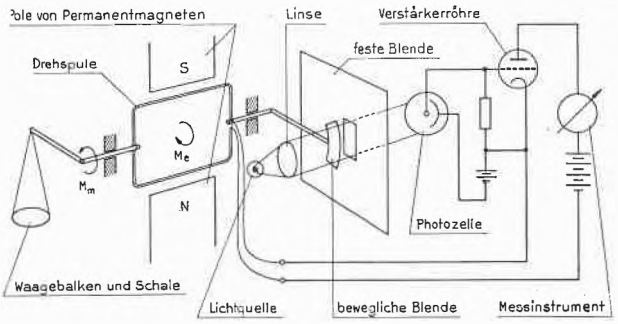


Abb. 1. Elektrische Drehmomentenwaage mit Photozellenabgriff

Bewirkt ein mechanisches Moment M_m eine Auslenkung, so fällt auf die Photozelle Licht, und es fließt solange Strom, bis das elektrische Moment M_e der Spule im permanenten Magnetfeld entgegengesetzt gleich dem mechanischen Moment wird, da die Triode so geschaltet ist, daß sie bei unbeleuchteter Photozelle sperrt. Der durch die Drehspule fließende Strom ist ein Maß für die Größe des Drehmomentes.

Eine andere Anwendung von Lichtsteuerungen ist z. B. eine Anordnung zur Überwachung von Flüssigkeitsniveaus.

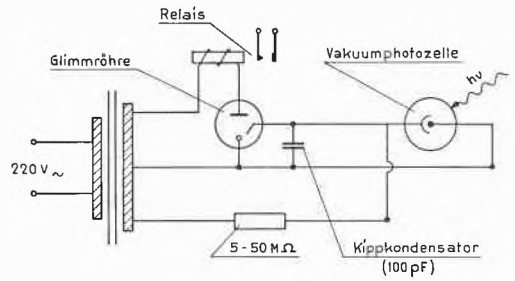


Abb. 2. Lichtsteuerung mit Glimmtriode

Der Widerstand (5 Megohm) und die Photozelle bilden einen Spannungsteiler. Die Glimmröhre[2] zündet nur bei verdunkelter Photozelle, also z. B. wenn das Licht von einer Flüssigkeitssäule absorbiert wird. Die Anwendung von Glimmtrioden auf Steuerungsprobleme ist deshalb angezeigt, da diese Röhren sofort, auch nach sehr langem Stillstand, betriebsbereit sind und keine Abnutzung zeigen.

Die Hauptentladung Kathode–Anode wird durch einen Strom über die Steuerstrecke Starter–Kathode gezündet. Fällt die Anodenspannung kurzzeitig unter die Brennspannung der Gasentladung, so löscht die Röhre.

[2] Hersteller: *Cerberus GmbH*, Bad Ragaz.

Zur Illustration seien einige Daten angeführt:

Zündspannung Kathode–Anode direkt .	300–450 Volt ~
Zündspannung Kathode–Starter	120–150 Volt =
Brennspannung Kathode–Anode . . .	100–120 Volt =
Mittlerer Anodenstrom	20 mA
Starter-Steuerstrom für Kippsteuerung	2–10 μA

III. Meßgeräte

Die Anwendungen der Elektronik auf dem Gebiet der Meßgeräte sind so mannigfaltig, daß es schwer fällt, eine kleine, aber typische Auswahl zu treffen.

a) Konduktometer

Leitwertmessungen an Elektrolyten geben dem Chemiker oft wertvolle Auskünfte über den chemischen Zustand einer Lösung. Wichtig sind z. B. konduktometrische Titrationen[3], die immer mehr angewandt werden. Ohne näher auf die theoretischen Grundlagen[4] einzugehen, sei an die Elektrodenpolarisation erinnert, die der Grund dafür ist, daß konduktometrische Messungen fast ausschließlich mit Wechselspannung durchgeführt werden. Lediglich für Lösungen mit sehr geringer Leitfähigkeit wird vorteilhaft mit hoher Gleichspannung gemessen; dabei können die auftretenden Polarisationsspannungen vernachlässigt werden.

Als Ersatzschaltbild eines Leitfähigkeitsmeßgefäßes können wir die Darstellung in Abb. 3 benutzen:

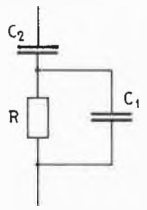


Abb. 3. Ersatzschema für Leitfähigkeitsmeßzelle

C_1 stellt die Kapazität zwischen den Meßelektroden dar. Mit C_2 symbolisieren wir die an den Elektroden durch Polarisation sich bildende Kapazität. R ist der Widerstand der Lösung. Bezeichnen wir noch die Kreisfrequenz mit ω, so wird der kapazitive Widerstand nach unserem Ersatzschema gleich

$$R_{C_2} = \frac{1}{\omega C_2}.$$

Je größer die Frequenz ω ist, desto kleiner wird der Einfluß der Polarisationskapazität. Allerdings wächst dabei der Einfluß der Nebenschlußkapazität C_1.

In Abb. 4 ist der prinzipielle Aufbau eines modernen Konduktometers[5] dargestellt.

Die Meßspannung wird dem Transformator entnommen. Mit einem Röhrenvoltmeter wird der Spannungsabfall, erzeugt durch den Meßstrom am Widerstand R_1, gemessen. Dank einer

[3] Vgl. JANDER/PFUNDT, *Die konduktometrische Maßanalyse*, Stuttgart 1945. – E. GREUTER, *Metrohm-Bulletin 1* (1950) Nr. 3.

[4] C. J. F. BÖTTCHER, *Theory of Electric Polarisation*, Amsterdam 1952.

[5] Hersteller: *Metrohm AG*, Herisau.

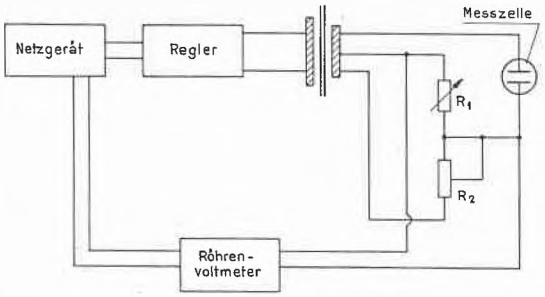


Abb. 4. Prinzipschema Metrohm-Konduktoskop

starken Gegenkopplung des Röhrenvoltmeters ist eine gute Linearität gewährleistet. Über das Potentiometer R_2 wird eine Kompensationsspannung auf die Meßzelle appliziert, um jederzeit die volle Skalenlänge des Meßinstrumentes auszunutzen.

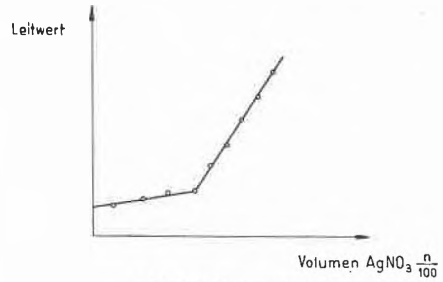


Abb. 5. Leitwertkurve
Titration von Cl^1 mit $\frac{n}{100}$-$AgNO_3$

In Abb. 5 ist der Verlauf des Leitwertes bei einer Titration von Chlorionen mit $\frac{n}{100}$-Silbernitratlösung dargestellt.

b) Direktanzeigendes Flammenphotometer

Dank den sehr vollkommenen Geräten zur Flammenphotometrie hat diese in den letzten fünfzehn bis zwanzig Jahren große Fortschritte[6] gezeitigt. Diese sind in starkem Maße beeinflußt worden von den neuen Entwicklungen auf dem Gebiet der Photozellen und Photomultiplier.

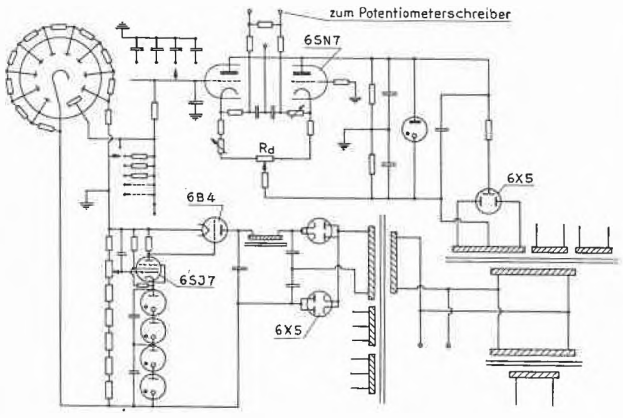


Abb. 6. Elektrisches Schaltschema zum registrierenden Flammenphotometer

[6] *Symposium on Flame Photometry*, ASTM Publication No. 116, Philadelphia 1952. – R. Herrmann, *Flammenphotometrie*, Berlin 1956.

Die Tendenz im Bau moderner Geräte geht immer mehr in Richtung der Automatisierung, auch der reinen Messungen. Immer mehr Meßinstrumente werden mit direkter Registrierung ausgerüstet. Routinemessungen sollen dabei möglichst von Hilfspersonal auszuführen sein. Dabei ist leider nicht zu vermeiden, daß sich die Tätigkeit des modernen Wissenschaftlers immer mehr auf den Schreibtisch allein beschränkt.

In Abb. 6 ist das elektrische Schaltschema eines registrierenden Flammenphotometers nach King und Priestley[7] dargestellt.

Man erkennt die beiden Hauptteile der elektrischen Schaltung; unten den stabilisierten Hochspannungsteil für die Dynodenspannungen des Photomultipliers und oben den Kathodyn-Brückenverstärker. Der Dunkelstrom des Photomultipliers kann mit dem Potentiometer *Rd* weitgehend kompensiert werden. Als Registrierinstrument wird ein Potentiometerschreiber mit einer Empfindlichkeit im Endausschlag von 10 mV verwendet.

Das Prisma des Monochromators (in Littrow-Montierung) wird synchron mit dem Papiervorschub des Schreibers gedreht.

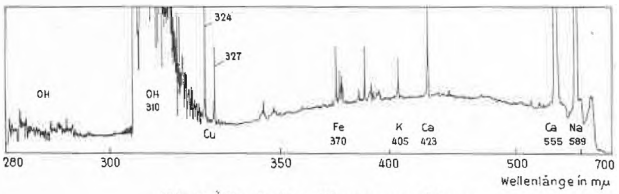


Abb. 7. Typisches Flammenspektrum

Ein typisches Flammenspektrum einer Cu, Fe, K, Ca und Na enthaltenden Probe ist in Abb. 7 dargestellt.

Die Flammenphotometrie wird häufig bei Untersuchungen von biologischem Material[8] auf Mineralien angewandt. Es können vor allem die Elemente, deren Atome ein sehr niedriges Anregungspotential besitzen, bestimmt werden. In Tab. 1 sind einige dieser Elemente aufgeführt:

Tab. 1

Element	Wellenlänge mμ	Anregungspotential eV
Ag	328,0	3,8
Al	396,1	3,1
Ba	553,5	2,2
Ca	422,6	2,9
Cr	425,4	2,9
Cu	324,7	3,8
Fe	371,9	3,3
K	766,4	1,6
Li	670,7	1,8
Na	588,9	2,1
Pb	405,7	4,4

[7] Esso Laboratories, Standard Oil Development Co., Linden (New Jersey).

[8] A. R. Robinson, K. J. Newman und E. J. Schoeb, *Anal. Chem. 22* (1950) 1026. – D. W. Brite, *Anal. Chem. 27* (1955) 1815.

Nicht nur in der Flammenphotometrie, sondern auf dem ganzen Gebiete der Spektroskopie wurden in den letzten Jahren wegen der immer mehr angewandten elektronischen Hilfsmittel entscheidende Fortschritte erzielt. Es seien deshalb im folgenden noch einige weitere Gebiete der Spektroskopie kurz besprochen.

c) Automatische Emissionsspektroskopie

Schwache Linienintensitäten können mit einer gewöhnlichen Vakuumphotozelle kaum gemessen werden, da an den Verstärker zu hohe Anforderungen gestellt werden müßten, die wegen des Rauschens (JOHNSON-Effekt) kaum erfüllt werden können. Erst die Entwicklung der Photomultiplier ermöglichte es, direkt messende und auswertende Emissionsspektrographen zu bauen. Die Photoemulsion mit ihren vielen Nachteilen als Strahldetektor wird bei dieser Apparatur ersetzt durch Photomultiplier. Man wünscht Photomultiplier mit hoher Vervielfachung und möglichst kleinem Dunkelstrom.

Wie gut diesen Ansprüchen entsprochen werden kann, wurde von BAUMGARTNER[9] ausgeführt.

Für die Grundlagen der direkten Emissionsanalyse sei auf die Literatur[10] verwiesen.

In Abb. 8 ist ein Prinzipschema eines solchen Gerätes dargestellt. Zur Erzeugung des Analysenfunkens

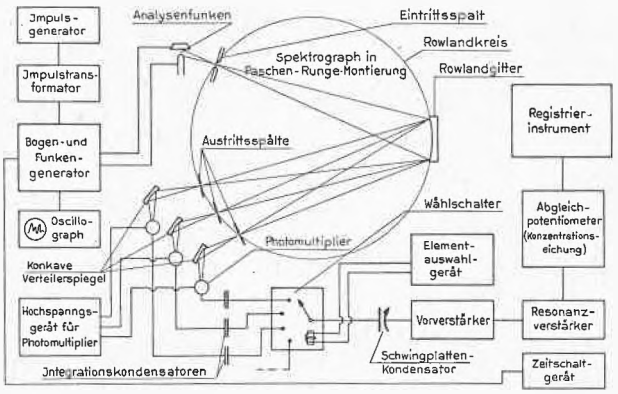


Abb. 8. Prinzipschema eines direkt auswertenden Emissionsspektrographen

oder -bogens wird ein impulsgesteuerter Generator verwendet, wie er von BARDÓCZ[11] entwickelt wurde. Der Hauptvorteil des elektronisch gesteuerten Funkengenerators gegenüber dem mechanisch gesteuerten liegt in der Möglichkeit großer Einstellungsvariation in bezug auf Funkenintervalle, Zündmoment und Frequenz. Dazu brennt der elektronisch gesteuerte Funken- bzw. Abreißbogen stabiler, was wesentlich ist für die Analysengenauigkeit.

Der Spektrograph mit einem konkaven Reflexionsgitter ist in der Montierung von RUNGE und PASCHEN. Anstelle der Photoemulsion (Film oder dünnen Platten) sind Sekundärspalte montiert, die die einzelnen interessierenden Spektrallinien ausblenden. Von diesen Blenden fällt das monochromatische Licht auf oberflächlich aluminisierte Spiegel, die es auf die entsprechenden Photomultiplier lenken. Da vor allem im Spektralbereich von 200 mμ bis 800 mμ gearbeitet wird, können handelsübliche Photomultiplier verwendet werden. Der von den Photomultipliern erzeugte Photostrom ist der Spektrallinienintensität proportional und wird im elektronischen Meßteil ausgewertet. Die in Abb. 8 dargestellte Auswertung ist von HASLER und DIETERT[12] entwickelt worden. Der Photostrom jedes einzelnen Photomultipliers wird mittels je eines hochisolierten Kondensators über eine bestimmte Zeit integriert. Die Ladungen der Kondensatoren werden dann nacheinander gemessen und auf einem Schreiber, dessen Papier direkt in Gehalts-% geeicht sein kann, aufgezeichnet. Um die Schwierigkeiten einer Gleichstromverstärkung zu umgehen, wird die Gleichspannung der Integrationskondensatoren mit einem Schwingplattenkondensator in Wechselspannung konvertiert.

Dauert die reine Analysenzeit für eine Bestimmung von sechs Elementen in einer Eisenlegierung ohne Probenvorbereitung nach der photographischen Methode bestenfalls 12 bis 15 Minuten, kann mit einem solchen direktauswertenden Spektrographen die Zeit für dieselbe Bestimmung auf 60 bis 80 Sekunden herabgesetzt werden.

Beträgt die mittlere Streuung in Prozenten der betreffenden Elementkonzentration nach der photographischen Methode 3 bis 8% bei einer Analyse von hochlegierten Stählen, so wurden mit direktauswertenden Geräten mittlere Streuungen[13] von 1% festgestellt.

Wird bei dem oben beschriebenen Spektrographen jede interessierende Linienintensität mit einem separaten Photomultiplier gemessen, sind ebenfalls Geräte[14] nach ORSAG[15] mit nur zwei Multipliern erhältlich, wovon der eine auf der Standardlinie fixiert bleibt und der zweite beweglich montiert ist, so daß die Spektrallinien nacheinander abgetastet werden können.

In neuester Zeit wurde auch ein direktauswertender Spektrograph[16] für das Gebiet des Vakuum-Ultravioletten entwickelt, der vor allem interessant ist für die Bestimmung einiger wichtiger Nichtmetalle in Stahllegierungen.

d) Spektralphotometer

Auch auf dem Gebiet der Absorptionsspektrometrie hat die Elektronik offene Türen gefunden. Visuelle Methoden sind von objektiven fast ganz verdrängt worden.

Aus der erdrückenden Zahl von Anwendungen des Spektralphotometers sei lediglich eine herausgegriffen, nämlich die Untersuchung des Tautomerie-Gleichge-

[9] W. BAUMGARTNER, erscheint demnächst in der *Chimia*.

[10] E. LÜSCHER, *Grundlagen für die direkte Auswertung von Emissionsspektren*, Berlin 1956.

[11] Á. BARDÓCZ, *Spectrochim. Acta* 5 (1953) 397.

[12] M. F. HASLER und H. W. DIETERT, *J. Opt. Soc. Amer.* 34 (1944) 751.

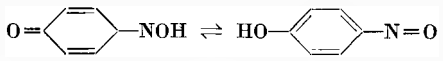
[13] D. MANTERFIELD und W. S. SYKES, *Foundry Trade J.*, Oct. 1955, S. 417.

[14] Bezugsquelle: *Cameca*, Paris.

[15] J. ORSAG, *Spectrochim. Acta* 6 (1953) 80.

[16] E. LÜSCHER, *Helv. Physica Acta* 28 (1955) 492.

wichtes zwischen Chinonmonoxim und *p*-Nitrosophenol nach ANDERSON und GEIGER[17]:



Um zu bestimmen, welche der beiden tautomeren Verbindungen in der Lösung vorherrscht, vergleicht man das Absorptionsspektrum der Verbindung mit den Spektren der beiden Methylester, die sich rein darstellen lassen und nicht der Tautomerie unterliegen. In Abb. 9 sind die drei Absorptionsspektren dargestellt. Die Ähnlichkeit der Kurven des tautomeren Gemisches und des Chinonoxim-methylesters zeigen, daß das Gleichgewicht in Äther weitgehend zugunsten der Chinoximform verschoben ist.

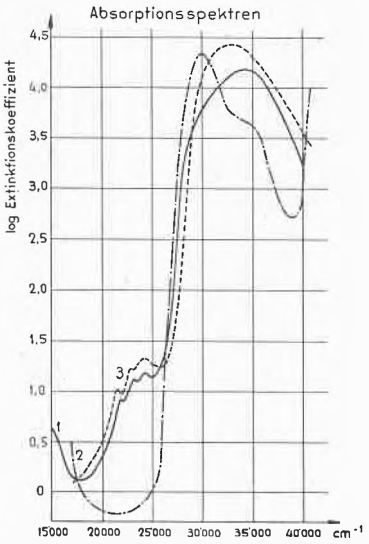
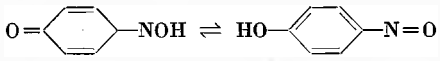


Abb. 9

Chinonmonoxim ⇌ *p*-Nitrosophenol



Kurve 1: Chinonmonoxim ⇌ *p*-Nitrosophenol
Kurve 2: *p*-Nitrosoanisol
Kurve 3: *p*-Chinonmonoxim-Methylester in ätherischer Lösung

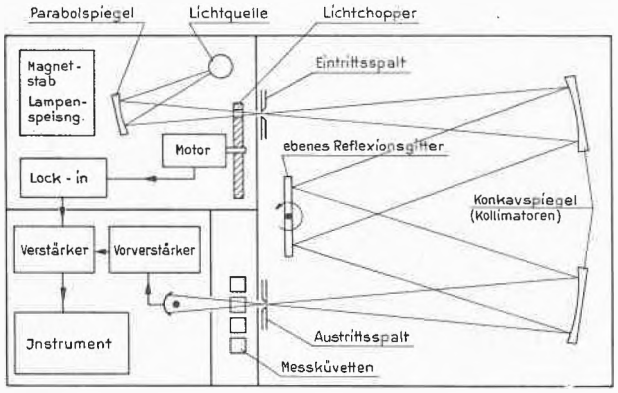


Abb. 10. Direktanzeigendes Spektralphotometer

[17] L. C. ANDERSON und M. B. GEIGER, *J. Amer. Chem. Soc. 54* (1932) 3064.

Ein direktanzeigendes Spektralphotometer ist in Abb. 10 aufgezeichnet.

Der Gittermonochromator ist in der Montierung von CZERNY-TURNER[18]. Damit eine Wechselstromverstärkung angewandt werden kann, wird der Lichtstrahl vor dem Eintrittsspalt mit einer rotierenden Lochblende moduliert, und dieselbe Modulationsfrequenz steuert direkt den Meßverstärker (sogenanntes *lock-in*-System); damit ist die Messung unabhängig von möglichen Frequenzschwankungen des Netzes. Gleichzeitig kann mit diesem System ein großer Teil des Dunkelstromes der Photozelle eliminiert werden, da nur Signale mit der Modulationsfrequenz verstärkt und gemessen werden.

e) Ultrarot- und Raman-Spektrometrie

Die große Bedeutung der Ultrarotspektroskopie[19] in der modernen Chemie verdankt diese vor allem den gewaltigen Fortschritten des Instrumentenbaues, vorab der Elektronik. Wohl würde heute die Raman-Spektroskopie dieselbe Schlüsselstellung in der modernen Chemie einnehmen wie die Ultrarotspektroskopie, allein der Raman-Apparatebau ist aus eigentlich unerklärlichen Gründen hinter den immer mehr vervollkommneten Ultrarotgeräten zurückgeblieben.

Eine grobe Einteilung des ultraroten Spektralbereiches kann nach molekülspektroskopischen Gesichtspunkten etwa folgendermaßen vorgenommen werden.

Bereich der Oberschwingungen (speziell der CH-Bindung)	0,8 bis 2 μ (12500 bis 5000 cm^{-1})
Grundschwingungen	2,5 bis 30 μ (4000 bis 330 cm^{-1})
Rotationen	oberhalb 50 μ (unterhalb 200 cm^{-1})

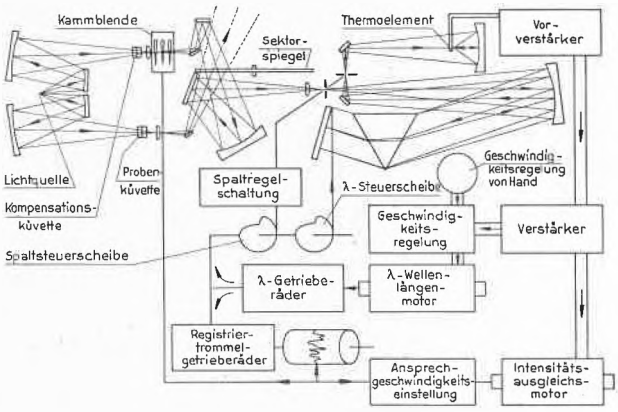


Abb. 11. IR-Spektrometer

Der überwiegende Anteil der praktisch wichtigen Spektren wird in Absorption beobachtet. Dabei können nur solche Rotationen und Vibrationen der Moleküle angeregt werden (d.h. also Absorptionsspektren nachgewiesen), die eine Änderung des elektrischen Dipolmomentes hervorrufen (ultrarotaktive Substanzen). Rotationen und Schwingungen ohne Dipolmomentänderungen können nicht mit ultrarotspektroskopischen Methoden nach-

[18] M. CZERNY und A. F. TURNER, *Z. Physik 61* (1930) 792.
[19] Als Einführung sei empfohlen: W. BRÜGEL, *Einführung in die Ultrarotspektroskopie*, Darmstadt 1954.

gewiesen werden, sondern hier muß der Raman-Effekt[20] herangezogen werden.

In Abb. 11 ist ein Blockschema eines modernen Doppelstrahl-Ultrarotspektrometers[21] dargestellt.

Der Monochromator ist in LITTROW-Aufstellung. Die beiden vom NERNST-Stift ausgehenden Lichtbündel werden mit Hilfe eines rotierenden, einseitig verspiegelten Sektors und dem nachfolgenden Spiegelsystem abwechselnd auf den gekrümmten Eintrittsspalt des Monochromators fokussiert. Als Detektor wird ein Vakuumthermoelement oder eine GOLAY-Zelle verwendet. Bei ungleicher Intensität der beiden Lichtbündel entsteht eine Wechselspannung (13 Hz), die durch einen Resonanzverstärker verstärkt wird und über einen Servomotor die Kammblende so lange verschiebt, bis gleiche Intensität der beiden Bündel erreicht ist. Mit der Bewegung der Kammblende ist ein Trommelschreiber gekoppelt, der die Durchlässigkeit der Probe aufzeichnet. Ein zweiter Motor treibt den Vorschub der Registriertrommel und betätigt gleichzeitig eine Steuerscheibe, die die Drehung des LITTROW-Spiegels besorgt. Eine zweite Steuerscheibe regelt die Eintrittsspaltbreite derart, daß dem Empfänger ein konstanter Energiestrom zugeführt wird, indem der spektralen Energieverteilung der Lichtquelle und der Durchlässigkeit des Monochromators Rechnung getragen wird. Dadurch erhält man bei jeder Wellenlänge eine optimale Auflösung.

Die mit der Spaltbreiteverkleinerung verbundene Verstärkungserhöhung bringt eine Verschlechterung des Verhältnisses Signal zu Rauschpegel mit sich. Diese Verschlechterung wird durch Verkleinerung der Bandbreite mit Hilfe elektrischer Filter ausgeglichen.

Als Beispiel ist in Abb. 12 das UR-Spektrum im Bereich von 3500 bis 700 cm^{-1} von Dicyandiamid aufgezeichnet.

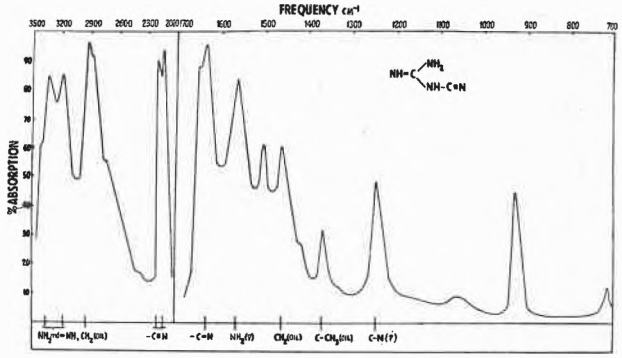


Abb. 12. Dicyandiamid

In Abb. 13 ist als weiteres Beispiel die Lage der C=C-Valenzschwingungsbanden in konjugierten Olefinen nach RASMUSSEN[22] schematisch dargestellt.

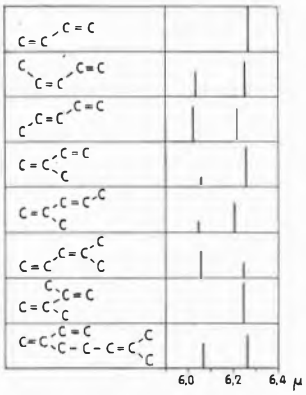


Abb. 13. Lage der C=C-Valenzschwingungsbanden in konjugierten Olefinen

In Abb. 14 ist der Einfluß der Konjugation an Polyäthylendiphenyl-Derivaten dargestellt.

Mit zunehmendem *n* erkennt man eine Verschiebung nach kürzeren Wellenzahlen.

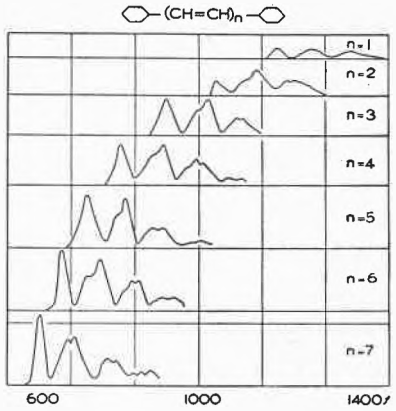


Abb. 14. Konjugationseffekt an Polyäthylendiphenyl-Derivaten

In Abb. 15 sind einige charakteristische Absorptionsbilder für aromatische Substitutionstypen dargestellt.

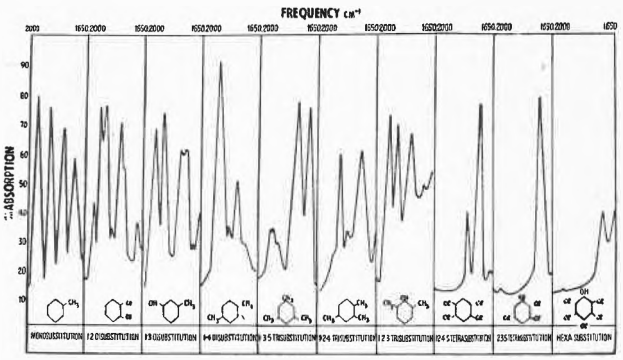


Abb. 15. Aromatische Substitutionstypen

Leider können wir in diesem Zusammenhang nicht weiter auf die mannigfachen Probleme der UR-Spektroskopie eingehen und müssen auch hier auf die Literatur[23] verweisen.

Eine Arbeit von BUSING[24] im Jahre 1952 über eine neue Raman-Apparatur beginnt mit folgenden Worten:

"Perhaps the greatest single advance in experimental Raman Spectroscopy since its discovery in 1928 has been the introduction of photoelectric methods for the detection and recording of the spectrum."

Das «perhaps» können wir heute entschieden streichen. Bedenkt man, daß bei photographischen Aufnahmen der zum Teil sehr schwachen Raman-Linienintensitäten oft tagelang, ja sogar wochenlang exponiert werden mußte, so bedeutet es einen wesentlichen Fortschritt,

[20] Kurze Einführung: W. OTTING, *Der Raman-Effekt*, Berlin 1952.
[21] Hersteller: *Perkin-Elmer Co.*, Norwalk (USA).
[22] A.S. RASMUSSEN, *Fortschr. Chem. org. Naturst. 5* (1948) 331.
[23] L.J. BELLAMY, *Infra Red Spectra of Complex Molecules*, London 1954 (übersetzt von W. BRÜGEL, Darmstadt 1955). – H.M. RANDALL, R.G. FOWLER, N. FUSON und J.R. DANGLER, *Infrared Determination of Organic Structure*, New York 1949.
[24] W.R. BUSING, *J. Opt. Soc. Amer. 42* (1952) 774.

daß mit photoelektrischen Geräten die Expositionszeit auf Minuten oder höchstens Stunden herabgesetzt werden konnte.

In Abb. 16 sehen wir ein Blockschema eines modernen Raman-Spektrographen.

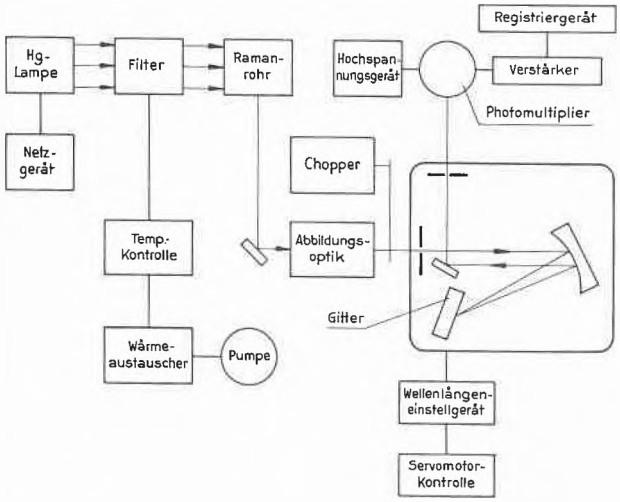


Abb. 16. Ramanspektrograph

Wie beim UR-Gerät wird der Lichtstrahl moduliert, was eine Wechselstromverstärkung ermöglicht. Als besonders intensive Lichtquelle wird immer mehr die Toronto-Lampe von WELSH[25] verwendet, diese kann auch selbst angefertigt werden, wie dies Professor GÜNTHARD an der ETH kürzlich tat.

Wesentlich ist hier die Stabilisierung der Lampenspeisung, was wieder mit einem elektronischen Regulator geschieht.

f) Röntgenfluoreszenzspektrometer

Die Grundlagen der Röntgenfluoreszenzspektroskopie sind schon sehr lange bekannt[26]. Es brauchte jedoch mehr als zwanzig Jahre, bis sich diese Methoden ins Programm der Analysenlaboratorien eingeführt haben.

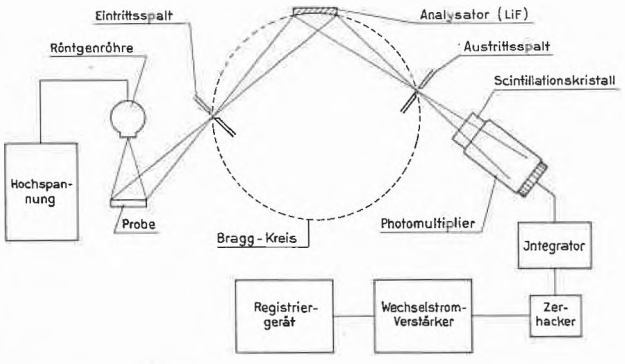


Abb. 17. Schematische Darstellung eines X-Ray-Spektrometers

[25] H. L. WELSH (University of Toronto), beschrieben in J. W. KEMP *et al.*, *J. Opt. Soc. Amer. 42* (1952) 811.

[26] J. W. DU MOND und H. A. KIRKPATRICK, *Rev. Sci. Instr. 1* (1930) 88. – G. HEVESY, *Chemical Analysis by X-Ray and Its Application*, New York 1932.

In Abb. 17 finden wir eine schematische Darstellung eines solchen Spektrometers[27]. Der Photomultiplier wird hier als Szintillationszähler mit Anthracen als Leuchtkristall verwendet. In andern Ausführungen sind GEIGER-MÜLLER-Zählrohre montiert.

Prinzipiell können Elemente der Atomnummer 20 und höher nach dieser Methode nachgewiesen werden, da der Wirkungsquerschnitt der leichten Atome zu klein ist bzw. die Sekundärstrahlung zu weich.

Die gegenwärtig wichtigste Anwendung findet die Röntgenfluoreszenzspektroskopie in der Analyse von Schwermetallverbindungen, hochtemperaturfesten Stählen und Speziallegierungen für die Atomreaktortechnik[28]. Ebenfalls können organische Substanzen auf bestimmte Elemente untersucht werden[29].

g) Magnetische Kernresonanz

Die magnetische Kernresonanz, deren Grundlagen von F. BLOCH[30] geschaffen wurden, ist eines der jüngsten Werkzeuge des Chemikers. Im Kernresonanzversuch wird die Larmorpräzessionsfrequenz von Atomkernen, herrührend von ihrem Spin und dem damit zusammenhängenden magnetischen Moment, in einem homogenen Magnetfeld gemessen.

Die Präzessionsfrequenz, die praktisch durch die Größe der Kernmomente und des Magnetfeldes bestimmt ist, wird in geringem Maße durch die Wechselwirkung mit Nachbaratomen modifiziert. Diese Beeinflussung kann sich als Verschiebung, Verbreiterung oder Aufspaltung der Resonanz äußern. Die Anwendung in der Chemie beruht auf der Beobachtung dieser Effekte. In Abb. 18 ist die schematische Meßanordnung nach BLOCH dargestellt. Um das Resonanzsignal beobachten zu können, wird die Frequenz des zusätzlichen Hochfrequenzfeldes, erzeugt vom Sender, in dem interessierenden Bereich variiert.

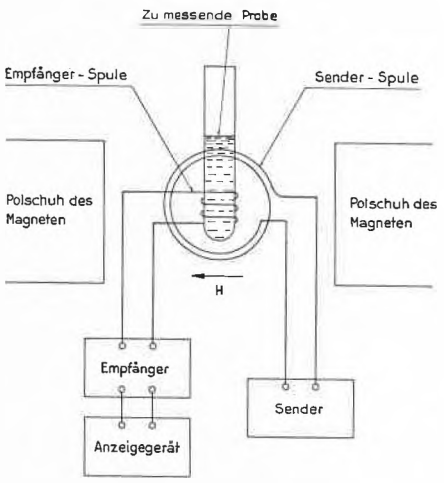


Abb. 18. Schema nach BLOCH *(Physic. Rev. 70* [1946] 460)

[27] Hersteller: *Philips*, Eindhoven; *General Electric*, Schenectady; *Applied Research Laboratories*, Glendale.

[28] W. J. CAMPBELL und H. F. CARL, *Anal. Chem. 26* (1954) 800.

[29] E. LÜSCHER, *Microchim. Acta 1955*, Heft 2–3, S. 696.

[30] F. BLOCH, *Physic. Rev. 70* (1946) 460.

Auf Abb. 19 ist der Aufbau einer solchen Anlage von MANUS und BOREL[31] an der Ecole Polytechnique de l'Université de Lausanne ersichtlich.

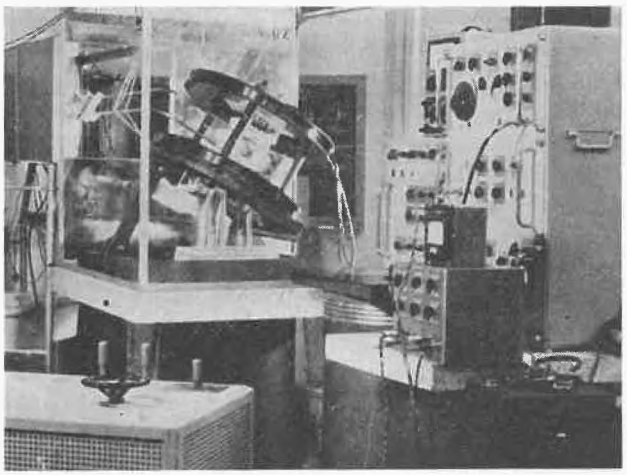


Abb. 19

Verschiebungen der Kernresonanzfrequenz können die Folge von Abschirmungen des äußern Magnetfeldes am Kernort durch die Elektronenhülle sein. Diese kleinen diamagnetischen Abschirmungen sind für gleiche Kerne in verschiedenen Bindungskonfigurationen, d.h. an chemisch verschiedenen Orten im Molekül, etwas verschieden, wie wir es auf Abb. 20 für das Sauerstoffisotop ^{17}O erkennen.

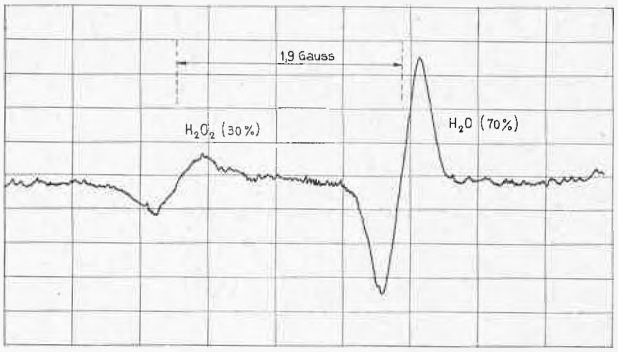


Abb. 20. ^{17}O-Shifts in H_2O und H_2O_2
Volumen: 3 cm³. Feld: 10000 Gauß (5,77 MHz)

Die Verschiebung des Signals zwischen H_2O und H_2O_2 beträgt 1,9 Gauß. Die Häufigkeit des Isotopes ^{17}O im normalen Sauerstoff beträgt $3{,}7 \cdot 10^{-2}$ Prozent, also eine genügende Menge, um ein Kernsignal zu beobachten. Das Kernmoment von ^{17}O ist $-1{,}8930$ BOHRsche Magnetons ($e/2Mc \cdot \hbar$) und der Spin $5/2\ \hbar$.

Die Methoden der Kernresonanz sind ein wertvolles Hilfsmittel zur Abklärung der Elektronenverteilung im Molekül, Strukturbestimmungen und Identifikation von bestimmten organischen Gruppen.

Mit dieser sehr bescheidenen Auswahl von elektronischen Hilfsmitteln im chemischen Laboratorium sollen diese Ausführungen schließen.

[31] C. MANUS und J.P. BOREL (Institut de Physique technique de l'Ecole Polytechnique de l'Université de Lausanne), vgl. auch *Helv. Physica Acta 28* (1955) 617.

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Betriebsanalytische Schnellbestimmung von Silicium in Gußeisen*

In Betriebslaboratorien von Eisengießereien benötigt man zur Überwachung des Schmelzbetriebes Methoden zur raschen und zuverlässigen Bestimmung des Gehaltes an Silicium mit einfachen Hilsmitteln. Auf diese Forderung wurde kürzlich von WALTER FUCHS und O. VEISER[1] hingewiesen und ein coulometrisches Titrierverfahren zur Schnellbestimmung angegeben, das wohl Abweichungen von nur 0,02% Si ergibt, jedoch eine besondere Apparatur erfordert. Wir hatten nun die Aufgabe zu lösen, Siliciumbestimmungen in Roheisen und verschiedenen Gußeisensorten mit einfachen Geräten rasch mit genügender Genauigkeit durchführen zu können, und zwar innerhalb von 10 Minuten mit einer tolerierten Abweichung bis zu maximal $\pm$ 0,1% Si.

In Gußeisen findet sich das vorhandene Silicium im allgemeinen zu etwa 80 bis 90% als Eisensilicid, FeSi, und der Rest als in der metallischen Grundmasse eingeschlossenes Oxyd, SiO_2. Beim Behandeln des Gußeisens mit starken Säuren wird auch das als Silicid vorliegende Silicium in unlösliche Kieselsäure übergeführt.

Diese Tatsache wird zur analytischen Bestimmung des Siliciumgehaltes von Gußeisen benutzt; man verglüht dabei die Kieselsäure zu Siliciumdioxyd, das dann ausgewogen wird.

Um nun die Eisenproben schnell auflösen und um hauptsächlich die darin enthaltenen Carbide und Phosphide vollständig zersetzen zu können, verwenden wir

* Eingegangen am 17. Januar 1957.

[1] WALTER FUCHS und O. VEISER, *Arch. Eisenhüttenwes. 27* (1956) 429.

als Behandlungsreagenz die Perchlorsäure, $HClO_4$[2]. Wesentlich bei der von uns benutzten Arbeitsweise ist die Maßnahme, die abfiltrierte Kieselsäure in einem Tiegel bei 1000 bis 1100 °C in einem Muffelofen im Sauerstoffstrom zu veraschen und zu verglühen.

Eine solche Arbeitsweise ist an sich nicht neu[3]; der Zeitaufwand war jedoch bisher bei den uns interessierenden höheren Siliciumgehalten wegen der anderen Arbeitsbedingungen wesentlich größer.

Wir kommen damit zu folgender *Arbeitsvorschrift:*

200 mg feingepulvertes Probegut werden auf einer Schnellanalysenwaage auf ± 2 mg genau in ein 250-cm³-Pyrex-Becherglas eingewogen. Man versetzt das Gußeisenpulver der Reihe nach mit 7 cm³ konz. Perchlorsäure, 3 Tropfen konz. Salpetersäure und 4 Tropfen konz. Salzsäure und erhitzt das Ganze sofort auf einem Asbestdrahtnetz unter einem Abzug mit voller Bunsenflammenstärke bis zum Sieden. Das Auflösen der Probe zeigt sich sofort durch Schäumen und der Bildung von nitrosen Dämpfen. Die siedende Lösung bedeckt man mit einem Uhrglas und kocht noch drei Minuten bis zum Verdrängen der nitrosen Gase durch die weißen Dämpfe der Perchlorsäure. Man stellt dann das heiße Becherglas auf eine kalte Platte und verdünnt die Lösung mit 30 cm³ destilliertem Wasser von 70 bis 90 °C. Hierauf schüttelt man die heiße Lösung kurz und filtriert sie durch ein 90-mm-Filter (Schleicher & Schuell, Nr. 604); im Filter verbleibt die ausgeschiedene Kieselsäure, durch kleine Graphitteilchen verunreinigt. Nach zweimaligem Waschen mit heißer zehnprozentiger Salzsäure und dreimaligem Aufgießen von warmem destilliertem Wasser wird der nasse Filter mit Inhalt gefaltet in einen Platintiegel gegeben und darin in einem Muffelofen im Sauerstoffstrom während 3 Minuten verascht und geglüht. Der aus reinem SiO_2 bestehende schneeweiße Glührückstand wird sofort in ein austariertes Wägeschiffchen gebracht und auf einer Schnellanalysenwaage auf 0,1 mg genau ausgewogen. 1 Gewichtsteil SiO_2 entspricht 0,4672 Gewichtsteilen Silicium. Unter Verwendung der graphischen Darstellung nach *Abb. 1* ist eine rasche Auswertung der Analysenergebnisse möglich.

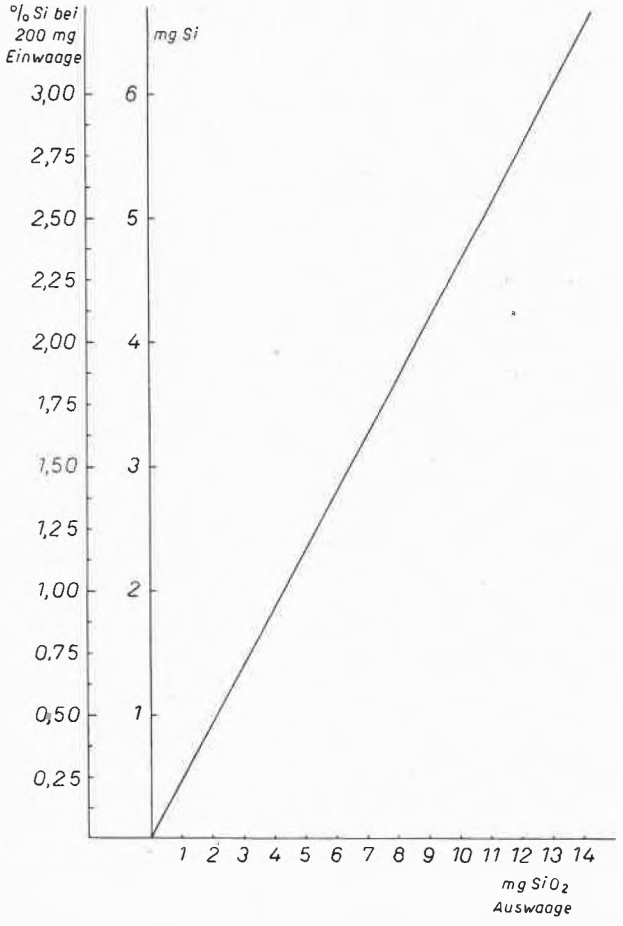


Abb. 1. Schaubild zur Berechnung des Siliciumgehaltes bei einer Einwaage von 200 mg

Der Zeitbedarf für die einzelnen Verrichtungen ist aus Tab. 1 zu entnehmen. Die angegebenen Zeiten für Abrauchen und Glühen dürfen nicht unterschritten werden, weil sonst Kieselsäure kolloidal ausfallen kann bzw. vorhandener Graphit nicht vollständig verbrennt.

Tab. 1. Zeitbedarf für die Bestimmung des Siliciums

Verrichtung	Zeit in min
Einwaage	0,5
Auflösen	1
Abrauchen	3
Verdünnen, Filtrieren und Waschen	1
Veraschen und Glühen	3
Auswaage und Auswertung	1
Insgesamt	10

Tab. 2. Ergebnisse von Siliciumbestimmungen

Probe	Sollwert % Si	gefunden % Si	Analysendauer in min
Hämatit-Roheisen mit 3,3% C	1,31		
1	1,31	1,3	11
2	1,31	1,4	10
3	1,31	1,3	11
4	1,31	1,3	10
5	1,31	1,3	9
6	1,31	1,2	9
Hämatit-Roheisen mit 3,1% C	2,03		
7	2,03	2,0	10
8	2,03	2,1	11
9	2,03	2,1	10
10	2,03	2,0	11
11	2,03	2,1	10
12	2,03	2,0	10
Kolbenringeisen (übereutektisch)	2,82		
13	2,82	2,8	10
14	2,82	2,8	9
15	2,82	2,8	9
16	2,82	2,8	9

[2] Auf die Wichtigkeit der Vorsichtsmaßregeln beim Arbeiten mit Perchlorsäure sei hingewiesen: gut ziehender Abzug, der regelmäßig zu reinigen ist; Abwesenheit organischer Substanzen.

[3] *Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium*, Band 2, S. 35; Düsseldorf 1941. Vgl. auch *Analyse der Metalle*, 2. Band, S. 103; Berlin/Göttingen/Heidelberg 1953.

Einige der bei Anwendung dieser Methode erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 2 aufgeführt. Es wurden dazu Standardproben verschiedener Eisensorten mit bekanntem Siliciumgehalt verwendet. Die aufgewendete Zeit wurde jeweils mit einer Stoppuhr gemessen.

Die Genauigkeit der Methode läßt sich leicht durch eine größere Einwaage erhöhen; damit steigt aber indirekt proportional der Zeitaufwand. Wird z. B. bei einem Gußeisen mit 1,87% Si die erhaltene Menge an SiO_2 auf $\pm$ 0,2 mg genau gewogen, so erreicht man bei verschiedener Einwaage die in Tab. 3 angegebenen Zeiten und Analysenfehler.

Durch eine Verdoppelung der von uns gewählten Einwaage von 200 mg wird wohl der Analysenfehler auf die Hälfte verringert; die Dauer wird aber gleichfalls fast verdoppelt. Mit weniger als der tolerierten Abweichung läßt sich die Bestimmung des Siliciums nach der von uns angewendeten Arbeitsweise innerhalb der verlangten Zeitspanne durchführen.

Tab. 3. Erhöhung der Analysengenauigkeit

Einwaage in mg	Analysendauer in min	Auswaage SiO_2 in mg	Wägegenauigkeit + mg	Wägefehler + %	Analysenfehler $\pm$ %
100	9	4	0,2	5	0,093
200	10	8	0,2	2,5	0,047
300	16	12	0,2	1,67	0,031
400	19	16	0,2	1,25	0,023

JACQUES GREMMINGER und LUIGI PIATTI
Laboratorien der Gebrüder Sulzer, Aktiengesellschaft, Winterthur

A Rapid, Quantitative Separation of Traces of Beryllium*

Many analytical methods for beryllium require the separation and isolation of micro amounts of Be from large concentrations of foreign materials. Existing methods involve a large number of repeated extractions and precipitations of beryllium[1]. The discovery that the radioactive nuclides, ^{7}Be and ^{10}Be, are produced in the atmosphere by cosmic rays[2,3], and the importance of Be in biological[1,4] phenomena have led us to develop a new method for the separation of micro amounts of beryllium from minerals such as bone and rocks and from interfering metals such as copper. The method utilizes the fact that Be forms a relatively strong complex ion with salicylate compounds beginning at a *p*H of about 3 while cations of the alkaline earths do not react with salicylates. Other cations such as Cu^{++} and UO_2^{++} react weakly in the same *p*H region, or else their optimum *p*H for complex ion formation is different.

The separation of Be from other cations makes use of a cation exchange resin. In one procedure the Be plus foreign cations are placed on a column of the resin from which the Be is eluted selectively and rapidly with $>$ 0.02 M sulfosalicylic or gentisic acid between a *p*H of 3 to 4.5. Neither Cu^{++}, UO_2^{++}, nor Ca^{++} are removed under these conditions. Beryllium begins to come off the column at *p*H's of 2.7 and higher depending on the concentration of the eluting agent.

In one typical experiment 2 ml. of a 0.6 M HCl solution of carrier-free ^{7}Be and 20 mg. of calcium phosphate labeled with ^{45}Ca was added to the top of a Dowex 50 resin column in the hydrogen-form. Sulfosalicylic acid, adjusted to *p*H 4.2 with NH_4OH was passed through the column. The ammonium salts are generally preferred because they leave no residue after ashing. The results of this experiment are shown in Fig. 1. No Be was eluted from the column until a *p*H = 3 was reached in the effluent. Beyond that point all the Be was removed from the column in a sharp band with no detectable ^{45}Ca contaminant. Within experimental error, all the Be and Ca were recovered: 1942 counts/min. of ^{7}Be added and 1937 counts/min. recovered; 3298 counts/min. of ^{45}Ca added and 3274 counts/min. recovered. One can reduce elution volumes by the use of a resin bed which is previously conditioned with the ammonium salt of the salicylate compound at a suitable *p*H. Under these conditions Be breaks through immediately.

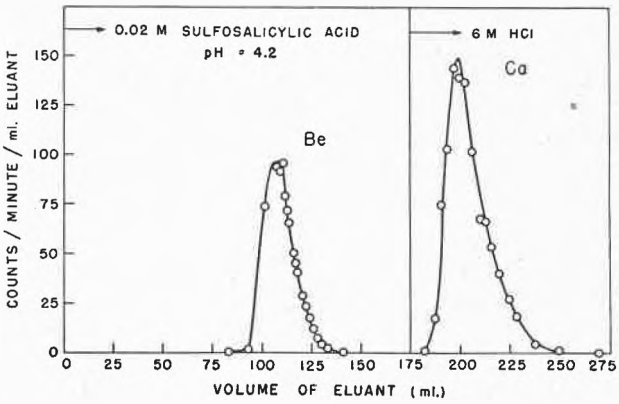


Fig. 1. Ion exchange separation of tracer quantities of ^{7}Be from 20 mg. of calcium phosphate from tracer quantities of ^{7}Be (200/300 mesh Dowex 50, 1.18 cm^2 by 14 cm deep, hydrogen form; elutriant, as shown, passed at 1 ml/min.). Resin of 60/100 mesh and faster flow rates are also successful

* Work performed under the auspices of the U.S. Atomic Energy Commission. This report is taken from a paper which has been submitted for publication in the *Journal of the American Chemical Society*.

[1] T. Y. TORIBARA and R. E. SHERMAN, *Anal. Chem. 25* (1953) 1594.
[2] J. R. ARNOLD and H. A. AL-SALIH, *Science 121* (1955) 451.
[3] A. J. CRUIKSHANK, G. COWPER and W. E. GRUMMITT, *Can. J. Chem. 34* (1956) 214.
[4] J. SCHUBERT and A. LINDENBAUM, *J. Biol. Chem. 208* (1954) 359.

After the Be is removed from the column, the remaining foreign cations can be removed by a variety of eluting agents such as HCl or H_2SO_4. Salicylate compounds can also be used at *p*H's above 4.5. For example, UO_2^{++} is eluted by sulfosalicylic acid in the *p*H region of 4.5 to 4.7. Many other separations can be made because Be, unlike practically all other polyvalent cations, does not react with complexones such as ethylenediaminetetraacetic acid.

We have made batch tests with cation and anion exchange resins in order to determine the nature of the Be complex with salicylates. We find that from *p*H = 3–6 Be forms an uncharged complex ion with salicylates while above a *p*H of 6 Be forms a negatively charged complex ion, actually a chelate. At *p*H = 6 and in the presence of sulfosalicylic acid Be is strongly absorbed by anion exchange resins, thus providing an alternative means of separation.

One complication sometimes results from the formation of insoluble oxides of Be when solutions are ashed at temperatures above 500 °C.—the Be may not be absorbed completely by the resin. However, we have found that the treatment recommended by TORIBARA[1], namely, to heat the dry ashed residues strongly with concentrated sulfuric acid for several minutes renders the Be absorbable.

When samples contain very large amounts of calcium it is possible to simply use a large enough column to absorb all the polyvalent cations which, in the case of Dowex 50, would require a minimum of roughly 10 g. of resin per g. of calcium. Most of the calcium prior to passage through the column can be removed, if desired, by precipitating the calcium as sulfate from an acidic solution without loss of ^{5}Be.

JACK SCHUBERT*, ARTHUR LINDENBAUM, and WILLIAM WESTFALL

Division of Biological and Medical Research
Argonne National Laboratory, Lemont, Illinois (U.S.A.)

* Present address: Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH, Zürich.

[5] T. Y. TORIBARA and P. S. CHEN jun., *Anal. Chem. 24* (1953) 539.

Eingegangen am 14. Januar 1957.

Chronique Chronik Cronaca

Redaktionskommission Chimia: Mit dem Ende des zehnten Jahrganges der *Chimia* ist Dr. ès sc. G. MALET, Petit-Lancy GE, aus der Redaktionskommission zurückgetreten. Dr. MALET war von Beginn an Mitglied der Redaktionskommission und hat in den vergangenen zehn Jahren die *Chimia* tatkräftig fördern helfen.

Akademische Ehrung. Die Société de Biologie in Paris hat den Physiologen der Universität Lausanne, Prof. Dr. A. FLEISCH, zu ihrem korrespondierenden Mitglied ernannt.

Marcel-Benoist-Preis 1956. Der Marcel-Benoist-Preis für die nützlichste Entdeckung, Erfindung oder Studie auf dem Gebiete vornehmlich derjenigen Wissenschaften, die für das menschliche Leben von Bedeutung sind, wurde für das Jahr 1956 dem Zürcher Forscher Dr. med. MAX HOLZMANN, Spezialarzt für Innere Medizin, zuerkannt. Dr. HOLZMANN hat sich um die klinische Bewertung der Elektrokardiographie große Verdienste erworben. Sein 1945 erschienenes Lehrbuch der klinischen Elektrokardiographie, das bereits in drei Auflagen vorliegt, gilt als internationales Standardwerk und ist in mehrere Sprachen übersetzt worden.

Förderung der wissenschaftlichen und technischen Forschung. Das Eidgenössische Volkswirtschaftsdepartement hat am 3. Januar 1957 ein Reglement für die Förderung der wissenschaftlichen und technischen Forschung durch den Bund im Dienste der Arbeitsbeschaffung erlassen. Das Reglement ordnet das Verfahren und die Grundsätze, nach welchen die Gesuche um Beiträge für zusätzliche wissenschaftliche und technische Forschungen zu beurteilen sind, und stellt Bestimmungen über die Rechte und Pflichten der Beitragsempfänger aus, insbesondere über die Verwertung von Forschungsergebnissen und Schutzrechten. Es tritt auf den 15. Januar 1957 in Kraft.

Kommission zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung. Das Eidgenössische Volkswirtschaftsdepartement hat die Kommission zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Amtsdauer vom 1. Januar 1957 bis 31. Dezember 1959 wie folgt bestellt: Vertreter der Bundesverwaltung: Direktor Dr. F. HUMMLER, Delegierter für Arbeitsbeschaffung (Bern), Vorsitzender; Dr. M. HOLZER, Direktor des Bundesamtes für Industrie, Gewerbe und Arbeit (Bern); Dr. V. H. UMBRICHT, Direktor der eidgenössischen Finanzverwaltung (Bern). – Vertreter der privaten Wirtschaft: Prof. Dr. CH. GRÄNACHER, Direktor der Ciba-Aktiengesellschaft (Basel); Dr. G. HEBERLEIN, Delegierter des Verwaltungsrates der Heberlein & Co. AG (Wattwil); Ing. F. MAURICE, Delegierter des Verwaltungsrates der Société Genevoise d'Instruments de physique (Genf). – Vertreter der Hochschulen und der Wissenschaft: Prof. Dr. A. VON MURALT, Direktor des physiologischen Instituts der Universität (Bern); Prof. Dr. H. PALLMANN, Präsident des Schweizerischen Schulrates (Zürich); Prof. Dr. G. DE RHAM (Lausanne).

Informations Informationen Notizie

Schweizerische Chemische Gesellschaft. Die Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft findet am Samstag, den 23. Februar, im Hörsaal des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Bern statt (Eingang Freiestraße 1). 9.30 Uhr: Geschäftliche Sitzung, daran anschließend sowie nachmittags Kurzreferate. 11.15 Uhr: Hauptvortrag von Professor R. DELABY (Paris) über: Synthèse au départ du carbonat de glycol; aspects chimiques et pharmacologiques.

Vorträge

Prof. Dr. C. B. Kistiakowsky (Harvard University, Cambridge USA) spricht in Basel, Bern und Zürich über das Thema: Shok and Detonation Waves as a Physico-Chemical Research Tool. Die Vorträge finden statt: vor der Berner Chemischen Gesellschaft am 25. Februar, vor der Chemischen Gesellschaft Zürich am 27. Februar und vor der Basler Chemischen Gesellschaft am 28. Februar.

Photographisches Kolloquium der ETH. Donnerstag, den 21. Februar: Dr. E. KLEIN (Agfa-Photofabrik, Leverkusen-Bayerwerk), Elektronenmikroskopische Untersuchungen zur photographischen Entwicklung (Hörsaal 22f).

Dechema-Kolloquien. Im Februar und März 1957 finden im Dechema-Haus in Frankfurt folgende Kolloquien statt: 22. Februar: Prof. Dr. H. KÖLBEL (Berlin), Verwertung von kohlenoxydhaltigen Abgasen zur Synthese von Kohlenwasserstoffen. – 15. März: Prof. Dr. P. GRASSMANN (Zürich), Stoffaustausch zwischen Dampfblasen und Flüssigkeit und die Vorausberechnung des Verstärkungsverhältnisses von Rektifizierböden. – 29. März: Dr. C. JENCKEL (Bremen), Konstruktion und Anwendung des Massenspektrometers unter besonderer Berücksichtigung neuerer Arbeiten; Korreferent: Prof. Dr. H. HINTENBERGER (Mainz).

International Symposium on Isotope Separation. Vom 23. bis 27. April 1957 findet in Amsterdam unter dem Vorsitz von Prof. Dr. J. A. A. KETELAAR ein internationales Symposium über Isotopentrennung statt. Es kommen zur Sprache: Isotope Separation with Ultra Centrifuges; Isotope Separation by Destillation; Chemical Methods for Isotope Separation; Electrochemical and Ion Exchange Methods; Production of ^{10}B; Electromagnetic Isotope Separation; Isotope Separation by Diffusion.

Internationale Kunststoffausstellung. Vom 10. bis 20. Juli 1957 findet in London die British Plastics Exhibition zum erstenmal auf internationaler Basis statt. Neben den Kunststoff-Fabrikanten Großbritanniens werden sich diejenigen Deutschlands, Frankreichs, Hollands, Italiens, Schwedens, der Schweiz und der USA beteiligen. Anfragen an: Mr. JOHN L. WOOD, British Plastics Exhibition, Dorset House, Standford Street, London S.E. 1.

Interkama 1957. Der «Internationale Kongreß mit Ausstellung für Meßtechnik und Automatik» – Interkama – findet vom 2. bis 10. November 1957 in Düsseldorf statt. Die internationale Fachausstellung umfaßt Meß-, Fernmeß- und Regelgeräte für elektrische und verfahrenstechnische Größen sowie Geräte für die betriebliche Analyse. Mit der Durchführung dieser Veranstaltung wurde von den Fachverbänden die Nordwestdeutsche Ausstellungs-Gesellschaft mbH (NOWEA), Düsseldorf, beauftragt.

Adhäsion. Im Januar erschien das 1. Heft der neuen Zeitschrift *Adhäsion.* Als Herausgeber zeichnet HANS HADERT, Verleger, Berlin. Die *Adhäsion* tritt die Nachfolge der infolge des Krieges eingegangenen Zeitschrift *Gelatine, Leim, Klebstoffe* an und behandelt Klebe- und Bindemittelprobleme.

Communications Mitteilungen Comunicazioni

Neue Mitglieder

Furrer Ernst Henry, dipl. Chem., Karpfenweg 34, Basel
Hanselmann Andreas, stud. chem., Kleinbergstraße 18 a, St. Gallen
Meier Werner, Dr. sc. nat., Ensisheimerstraße 19, Basel
Rickenbacher Hans-Rudolf, Dr., Glaserbergstraße 15, Basel
Siegrist Hans, Dr., Oberwilerstraße 38, Basel
Stocker Fritz, dipl. Chem., Kirchweg 74, Feuerthalen ZH
Theimer Kurt, dipl. Chem., Bernerring 71, Basel

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

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 31. Oktober 1956

M. EIGEN (Göttingen), *Die Kinetik sehr schnell verlaufender Lösungsreaktionen*

Die Untersuchung äußerst schneller Reaktionen in Lösungen stößt auf sehr große experimentelle Schwierigkeiten, bei deren Überwindung jedoch neuerdings wesentliche Fortschritte erzielt worden sind. Im Zeitbereich zwischen 1 und 10^{-3} sec kann die auf HARTRIDGE und ROUGHTON zurückgehende Strömungsmethode angewendet werden, die von EIGEN und v. BÜNAU weiterentwickelt wurde, indem das Fortschreiten der Reaktion im stationär strömenden Reaktionsgemisch durch eine sehr schnelle Aufnahme vollständiger Absorptionsspektren (mit Hilfe eines automatisch registrierenden Spektralphotometers) verfolgt wird. Mit dieser Methode konnte die Kinetik des Vorgangs

$$H_2SO_3 + J_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + 2HJ$$

welcher die dritte Stufe der LANDOLT-Reaktion bildet, untersucht werden.

Die für die Vermischung der Reaktionsteilnehmer notwendige Zeit kann jedoch auch bei Benützung von Strömungsmethoden nicht unterhalb 10^{-3} Sekunden herabgesetzt werden. Bei der Untersuchung schnellerer Reaktionen müssen prinzipiell neue Wege gegangen werden, wie sie die von EIGEN und Mitarbeitern entwickelten Relaxationsmeßverfahren darstellen. Das Prinzip dieser Methoden besteht darin, daß ein äußerer die Gleichgewichtslage des Systems beeinflussender Parameter (z. B. Druck, elektrisches Feld oder Temperatur) sehr schnell verändert wird und die kinetisch bedingte Verzögerung der nachfolgenden Gleichgewichtseinstellung gemessen wird. Man kann so auf die Geschwindigkeit von Reaktionen schließen, deren Halbwertszeiten bis zu 10^{-9} Sekunden betragen.

Bei Reaktionen, die von einer Volumenänderung begleitet sind, kann als äußerer Parameter der Druck gewählt werden. Die schnelle periodische Änderung des Druckes wird dabei mittels Ultraschallwellen realisiert. Wenn die Periode der letzteren im Bereiche der charakteristischen Einstellzeit des Gleichgewichts (Relaxationszeit) liegt, tritt eine zusätzliche Schallabsorption ein (Untersuchungen in Zusammenarbeit mit K. TAMM und G. KURTZE). Im Falle von Ionenreaktionen kann die Gleichgewichtslage mit Hilfe starker elektrischer Felder ($\sim 10^5$ Volt/cm) verschoben werden (2. WIENscher Effekt bzw. Dissoziationsfeldeffekt). Es werden sinusförmige und rechteckige Spannungsimpulse von sehr kurzer Dauer und hoher Flankensteilheit ($< 10^{-7}$ Sekunden) benützt, und die dabei eintretende Konzentrationsänderung wird als Änderung der elektrolytischen Leitfähigkeit nachgewiesen. Wenn die Dauer des Impulses etwa gleich groß wird wie die Relaxationszeit, tritt eine Verminderung der Amplitude der Leitfähigkeitsänderung ein (Untersuchungen gemeinsam mit J. SCHOEN und L. DE MAEYER). Was schließlich die dritte Möglichkeit der Gleichgewichtsbeeinflussung anbelangt (Temperaturänderung) so können hochfrequente periodische Änderungen oder Impulse von kurzer Dauer kaum realisiert werden, aber es ist auch hier möglich, mit Hilfe von Spannungsstößen einen plötzlichen Temperaturanstieg hervorzurufen und anschließend den Reaktionsfortschritt zu beobachten.

Mit Hilfe dieser Relaxationsmethode ist bereits eine ganze Anzahl Reaktionen untersucht worden, namentlich Ionenreaktionen in wässeriger Lösung. Die Vorgänge, an denen lösungsmitteleigene Ionen, also Protonen bzw. Hydroxylionen, beteiligt sind, sind durch eine besonders hohe Reaktionsgeschwindigkeit gekennzeichnet, was auf den anomalen Bewegungsmechanismus dieser Ionen zurückzuführen ist. Die Geschwindigkeitskonstante des Neutralisationsvorgangs beträgt etwa $1{,}3 \cdot 10^{11}$ Liter/Mol sec, d.h. daß die Reaktion zwischen 1 Mol H^+-Ion (1-*n* starke Säure) und 1 Mol OH^--Ion (1-*n*-starke Lauge) bei molekularer Durchmischung der Partner bereits in 10^{-11} Sekunden im wesentlichen abgelaufen sein sollte. Die Reaktionsgleichung kann zweckmäßig in folgender Weise geschrieben werden

$$H^+ + OH^- \xrightarrow{a} (H^+ - OH^-) \xrightarrow{b} H_2O$$

wobei $(H^+ - OH^-)$ einen «Begegnungskomplex» der hydratisierten Ionen darstellt. Die Geschwindigkeit des Teilschrittes *a* ist durch die Begegnungshäufigkeit der Ionen auf Grund ihrer Diffusionsbewegung gegeben, während die eigentliche «chemische» Reaktion sich in der Stufe *b* vollzieht. Es zeigte sich, daß der Diffusionsschritt (Stufe *a*) geschwindigkeitsbestimmend ist. Nähere Auskunft über den spontanen Reaktionsschritt (Stufe *b*) kann durch Messung der Rekombinationsgeschwindigkeit der H^+- und OH^--Ionen in einem Wasserstoffbrückensystem (z.B. in reinem Eis) erhalten werden. Allerdings war die Dissoziationskonstante des H_2O in Eis bis jetzt nicht bekannt. Auch diese kann jedoch mit Hilfe starker elektrischer Felder bestimmt werden. Die Messungen (gemeinsam mit L. De Maeyer) ergaben, daß die Gleichgewichtskonzentration der Protonen in Eis um mehrere Größenordnungen kleiner ist als in reinem Wasser. Die Rekombinationsgeschwindigkeit der Ionen ist größer, die Dissoziationsgeschwindigkeit der H_2O-Molekeln im Eisgitter dagegen kleiner als im Wasser. Die Protonenbeweglichkeit ist wesentlich höher als in reinem Wasser. Die Übergangshäufigkeit der Protonen in H-Brücken erreicht die Größenordnung von IR-Frequenzen (10^{13} bis 10^{14} sec^{-1}). *N. Ibl*

Sitzung vom 12. Dezember 1956

R. Boissonnas (Genf), *Synthese hormonaler Peptide*

In neuerer Zeit ist es gelungen, die Struktur einiger natürlicher Polypeptide aufzuklären. Darunter befinden sich auch wichtige Hormone. Vor kurzem ist z.B. die Konstitution des ganzen Insulinmoleküls bekanntgeworden. 1953 hat du Vigneaud die Struktur des uterusstimulierenden Oxytocins und des Vasopressins, das sowohl blutdrucksteigernde wie auch antidiuretische Eigenschaften aufweist, ermittelt. Diese beiden Hypophysenhinterlappenhormone bestehen aus einer Kette von 9 Aminosäuren und besitzen einen sehr ähnlichen Aufbau. Es scheint, daß keine vollkommene hormonale Spezifität vorliegt und daß eine gewisse strukturelle Toleranz vorhanden ist. Es stellt sich daher die Frage, welchem Teil des Moleküls die biologische Wirksamkeit zuzuschreiben ist. Boissonnas und seine Mitarbeiter haben sich diesem Problem gewidmet und eine Anzahl Veränderungen in den Ketten des Vasopressins und des Oxytocins vorgenommen, woraus sich verschiedene interessante Schlußfolgerungen ergaben. So zeigte sich z.B., daß die Mitte der Kette (Stellung 5) auch auf geringe Änderungen sehr empfindlich ist, während verhältnismäßig wichtige Substitutionen an den Enden der Kette (Stellung 3 und 8) die biologische Aktivität nicht ganz aufheben.

Ein weiteres hormonales Polypeptid, dessen Konstitutionsaufklärung vor kurzem gelungen ist, ist das adrenocorticotrope Hormon (ACTH), das aus einer Kette mit 39 Aminosäuren besteht. Auch hier scheint eine gewisse strukturelle Toleranz zu bestehen. Wenn die Kette von 39 auf 24 Aminosäuren abgebaut wird, bleibt die biologische Aktivität zum größten Teil erhalten. Eine Kette mit nur noch 8 Aminosäuren hat dagegen keine hormonalen Eigenschaften mehr. Boissonnas und seine Mitarbeiter haben nun den Versuch unternommen, ein Eikosapeptid synthetisch herzustellen, dessen Kette genau gleich wie diejenige des ACTH aufgebaut ist, die Zahl der Bausteine dabei aber auf 20 beschränkt bleibt und somit zwischen den beiden vorangehenden Zahlen liegt. Diese Verbindung gestattet daher weitere Rückschlüsse über die minimale Länge der Kette, welche noch ACTH-Wirkung besitzt. Diese Synthese weist verschiedene neue Aspekte auf, da bis jetzt nur sehr wenige Serin, Histidin, Arginin oder Tryptophan enthaltende Peptide synthetisiert worden sind. Die Synthese konnte bei geeignetem Schutz einiger empfindlicher Gruppen über die Zwischenstufen eines Heptapeptids, eines Undekapeptids und eines Pentadekapeptids durchgeführt werden. Das erhaltene Eikosapeptid zeigte immer noch eine biologische Aktivität, die allerdings viel schwächer war als die des obenerwähnten 24 Aminosäuren enthaltenden Peptids. Diese verschiedene Wirksamkeit kann durch die fehlenden Aminosäuren erklärt werden. Allerdings läßt sich die Möglichkeit einer im Laufe der Synthese eintretenden Razemisierung gegenwärtig noch nicht mit Sicherheit ausschließen. *N. Ibl*

Farbenchemisches Kolloquium der Universität Basel

Vortrag am 18. Dezember 1956 im Institut für Farbenchemie

H. vom Hove (Chur), *Über neuartige Endgruppenreaktionen an Polyamiden*

Die charakteristischen Endgruppen von Polyamiden bestehen aus Amino- bzw. Carboxylgruppen. Beim Färben von Polyamidfasern mit anionaktiven Farbstoffen unter den üblichen Bedingungen sind bekanntlich die in den amorphen Faseranteilen vorhandenen Aminoendgruppen für die Farbstoffbindung verantwortlich. Beim Färben im stärker sauren Bereich, unterhalb einem *p*H-Wert von 2, beteiligen sich zusätzlich die Carbonamidgruppen der Polyamide an der Bindung des Farbstoffs. Für die normalen Färbemethoden ist der Gehalt an Aminoendgruppen maßgebend.

Bei der Herstellung der Polyamide werden die Endgruppen teilweise blockiert: Aminogruppen durch ein- oder zweibasische organische Säuren, Carboxylgruppen durch geeignete organische Basen. Die Blockierung von Aminoendgruppen kann sich besonders beim Färben mit Säurefarbstoffen störend auswirken.

Für die Charakterisierung des färberischen Verhaltens von Polyamidfasern ist eine Bestimmung des Aminoendgruppengehaltes von großer Bedeutung. Amino- und Carboxylendgruppen können nach verschiedenen acidimetrischen bzw. alkalimetrischen Titrationsmethoden bestimmt werden. Für die Ermittlung des Aminogruppengehaltes ist auch die Methode nach Zahn verwendbar, die auf der spezifischen Reaktion der Aminogruppen mit 2,4-Dinitrofluorbenzol beruht.

Der Vortragende entwickelte zwei weitere Methoden zur Bestimmung des Aminoendgruppengehaltes. Polyamide nehmen nach einer noch nicht völlig aufgeklärten Weise pro Aminoendgruppe ein Molekül Tetrachlorkohlenstoff auf. Das Addukt wird nach dem Trocknen einer Halogenbestimmung unterworfen; die so erhaltenen Werte für den Aminoendgruppengehalt stimmen mit den nach anderen Methoden erhaltenen Werten recht gut überein.

Als zweite Bestimmungsmethode dient die Reaktion von Polyamiden mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff, wobei eine dem Aminogruppengehalt entsprechende Menge Brom chemisch gebunden wird. Diese Methode liefert höhere Werte für den Aminoendgruppengehalt.

Unter Verwendung der üblichen Titrationsmethoden und der zwei erwähnten neuen Bestimmungsmethoden wurden die Veränderungen des Aminoendgruppengehaltes beim Färben von Polyamidfasern mit anionaktiven Farbstoffen verschiedener Klassen untersucht. *G. Back*

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Peaceful Uses of Atomic Energy. Proceedings of the International Conference in Geneva, August 1955. United Nations, New York 1956. – Die Verhandlungen der Genfer Atomkonferenz sind als ein einzigartiges Dokument zu werten. Das Bestreben der Wissenschafter aller Länder, die friedliche Anwendung der Atomenergie durch internationalen Informationsaustausch, insbesondere auch zwischen West und Ost, zu fördern, hat an dieser Konferenz zu einem großen Erfolg geführt. Die rund 1050 präsentierten Mitteilungen, samt den Diskussionen sowie die Reden und Abendvorträge sind in 16 Bänden festgehalten. Die Verhandlungen können als ein weltumspannendes Inventar des bisher Erreichten auf diesem Gebiet betrachtet werden. Wer sich aus erster Quelle über diesen Stand orientieren will, findet hier eine Fülle von wertvollen Informationen, die voll auszuschöpfen für einen einzelnen kaum möglich ist.

Volume 1: *The World's Requirements for Energy: The Role of Nuclear Energy*. 479 Seiten. Fr. 34.–. Survey Papers on estimated power needs over the next fifty years; Alternative power sources; Individual countries need and possibilities for power and heat. Das Hauptthema dieses Bandes stellt den wachsenden Energiebedarf der ganzen Erdbevölkerung dar. Der Einsatz der Kernenergie zur Überwindung des akut werdenden Energiemangels wird untersucht und die Möglichkeiten werden dargelegt. Die Erzeugung elektrischer Energie ist die bei weitem wichtigste Zukunftsaufgabe der Kernenergie.

Volume 2: *Physics; Research Reactors*. 371 Seiten. Fr. 34.–. Special topics in nuclear physics; Fission physics; Research reactors and descriptions. Die erste Stufe bei der Entwicklung einer Energieerzeugungsanlage führt über den Bau von Versuchsreaktoren. Der Band enthält alle Informationen. die an der Konferenz über die physikalischen Grundlagen, über Bau und Betrieb derartiger Versuchsanlagen mitgeteilt wurden.

Volume 3: *Power Reactors*. 389 Seiten. Fr. 32.–. Fuel cycles; Experience with nuclear power plants; Design of reactors for power production; Power reactors prototypes. Alle bestehenden, energieerzeugenden Reaktoranlagen sind in Genf im Detail diskutiert worden. Der Band gibt einen Überblick über den Stand der Reaktortechnologie bis zum August 1955. Er enthält ebenfalls Diskussionen über die Entwicklungsarbeiten an zukünftigen Reaktortypen.

Volume 4: *Cross Sections Important to Reactor Design*. 357 Seiten. Fr. 32.–. Equipment and techniques used in measuring cross sections; Cross sections of nonfissionable materials; Delayed neutrons; Cross sections of fissionable materials; Properties of fissionable materials; Resonance analysis. Eines der wichtigsten Ergebnisse der Genfer Konferenz war die Veröffentlichung der Wirkungsquerschnitte von spaltbaren Materialien und zur Erzeugung spaltbaren Materials geeigneten Stoffen. Neben technischen Angaben werden Meßtechnik sowie Meßresultate wiedergegeben, die als Grundlage für die Reaktorentwicklung dienen.

Volume 5: *Physics of Reactor Design*. 545 Seiten. Fr. 39.–. Integral measurements; Resonance integrals; Fission product poisoning; Critical solutions; Zero energy and exponential experiments; Zero energy experiments on fast reactors and reactor kinetics; Reactor theory. Die für die Reaktorentwicklung grundlegenden Daten über Resonanzintegrale, exponentielle und kritische Experimente und kinetische Messungen geben eine Übersicht über den Stand der Reaktorphysik, die durch eine Reihe theoretischer Arbeiten ergänzt wird.

Volume 6: *Geology of Uranium and Thorium*. 825 Seiten. Fr. 39.–. Occurrence of U and Th; Prospecting for U and Th. Die Zukunft der Kernenergie hängt von der Verfügbarkeit an Uran und Thorium ab. Praktisch jedes Land machte Angaben über seine vorhandenen und erwarteten Quellen, so daß Band 6 über die Ressourcen der Kernenergie einen weltumfassenden Überblick gibt. Daneben wird auch die Technik der Prospection diskutiert.

Volume 7: *Nuclear Chemistry and Effects of Irradiation*. 691 Seiten. Fr. 43.–. The fission process; Facilities of handling highly radioactive materials; Chemistry of fission products; Surveys of chemistry of Transuranics; Effects of radiation on reactor materials; Effect of radiation on liquids; Effects of radiation on solids. Zu den wichtigsten und schwierigsten Problemen bei der Entwicklung und beim Betrieb von Reaktoren gehören die chemischen. Die Chemie der Reaktorbaustoffe, die Aufarbeitung der Fission-Produkte, die Chemie der Fission-Produkte und der Transurane und vor allem auch das Verhalten von Werkstoffen und Material unter dem Strahleneinfluß stellen ganz neuartige Anforderungen. Band 7 ist für den Chemiker von besonderem Interesse.

Volume 8: *Production Technology of the Materials Used for Nuclear Energy*. 627 Seiten. Gebunden Fr. 43.–. Treatment of Uranium and Thorium ores and ore concentrates; Production of metallic Uranium and Thorium; Analytical methods in raw material production; Heavy water; Graphite; Zirconium; Beryllium. Der Reaktorbau und -betrieb benötigt Werkstoffe, die bisher unbekannt waren. Die technologischen, chemischen und metallurgischen Fragen werden im vorliegenden Band behandelt. Über 30 analytische Arbeiten lassen auch diesen Band für den Chemiker als besonders interessant erscheinen.

Volume 9: *Reactor Technology and Chemical Processing*. 771 Seiten. Gebunden Fr. 43.–. Waste disposal problems; Metallurgy of Thorium, Uranium and their alloys; Fabrication of fuel elements; Handling liquid metal systems; Chemical aspects of nuclear reactors; Chemical processing of irradiated fuel elements; Separation and storage of fission products; Disposal in the ground; Disposal in the sea; Airborne problems. Hier sind die Probleme der Brennstoffelemente, ihre Herstellung und ihre Aufarbeitung, die Beseitigung der unverwertbaren Spaltprodukte, wie auch die Isolierung von neu erzeugtem spaltbarem Material diskutiert. Daneben kommen Korrosionsprobleme, die in großer Zahl beim Bau und Betrieb von Reaktoren auftauchen, zur Sprache. Auch Band 9 enthält vorwiegend den Chemiker interessierende Fragen.

Einführung in die Atomphysik. 4., verbesserte und ergänzte Auflage. Von W. FINKELNBURG. XI + 545 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1956. Gebunden DM 45.–. – Für jeden Naturwissenschafter, der sich mit den Eigenschaften und den Erscheinungen der Materie abgibt, ist heute eine weitgehende Kenntnis und ein Verständnis der Atomphysik unentbehrlich. Die vorliegende Einführung – aus einer Vorlesung herausgewachsen – gibt einen abgerundeten Überblick über das gesamte Gebiet der Mikrophysik (Atome, Ionen, Elektronen, Atomkerne und Photonen; Atomspektren und Atombau; die quantenmechnische Atomtheorie; die Physik der Atomkerne; Physik der Moleküle; Festkörper-Atomphysik). Der Verfasser versteht es meisterhaft, die Zusammenhänge herauszuarbeiten, ohne dabei auf die Exaktheit zu verzichten. Die anschauliche Art der Darstellung, unterstützt durch zahlreiche ausgezeichnete Abbildungen, macht das Buch gerade auch für den Chemiker besonders ansprechend. Das Erscheinen von vier Auflagen innert acht Jahren ist ein Beweis für die Beliebtheit, der sich das Buch mit Recht erfreut. *B.*

Catalytic Reactions, Photochemical Reactions, Electrolytic Reactions. Band II der von A. WEISSBERGER herausgegebenen Reihe «Technique of Organic Chemistry». 2. Auflage. Interscience Publishers, New York-London 1956. Gebunden $ 11.50. – Die Neuauflage des Bandes II der bekannten Serie «Technique of Organic Chemistry» hat ziemlich genau den doppelten Umfang gegenüber der ersten Auflage. Die erste Hälfte nimmt die Übersicht über katalytische Prozesse (V. I. KOMAREWSKY, C. H. RIESZ und F. L. MORRITZ) ein. Eine große Zahl spezieller Methoden für heterogene Katalysen, z. B. Hydrierungen, Dehydrierungen, Oxydationen, Reduktionen, Kondensationen, Umlagerungen, Polymerisationen und durch Ionenaustauscher katalysierte Reaktionen, werden besprochen. Der Titel ist insofern etwas irreführend, indem die homogenen Katalysen überhaupt nicht besprochen werden. Es scheint uns, daß es sogar bei Änderung des Titels («Heterogene Katalysen») am Platze wäre, etwas mehr als einen Satz für die vielen wichtigen Fälle homogener Katalysen zu verwenden. Die Abschnitte über photochemische Reaktionen (C. R. MASSON, V. BOEKELHEIDE und W. A. NOYES) und elektrochemische Prozesse (S. SWANN) geben eine knappe, aber klare Übersicht über die dem Organiker in beiden Fällen meist nicht sehr geläufige experimentelle Methodik. Besonders bemerkenswert erscheint uns die tabellarisch geordnete Übersicht über rund 500 elektrochemische Prozesse. Auf relativ engem Raum erlauben sie eine raschere Orientierung, als wenn der gleiche Stoff im Text verarbeitet wäre.

H. Zollinger

Chemical Engineering Kinetics. Von J. M. SMITH. IX + 402 Seiten. McGraw-Hill Book Comp., New York 1956. Gebunden 60 s, $ 8.00. – Es kann nicht bezweifelt werden, daß die Reaktionskinetik eine sehr

wichtige Rolle in der chemischen Verfahrenstechnik spielt. Allerdings liegen die Probleme im Chemie-Ingenieur-Wesen meist nicht so, daß wir die eigentliche Kinetik, die zum Grundstock des physikalisch-chemischen Wissens jedes Chemikers gehört, direkt ohne Zusätze anwenden könnten. Das neue Werk von SMITH geht in klarer Schreibweise von der wissenschaftlichen Chemie aus: Die ersten beiden Kapitel behandeln die physikalisch-chemischen Grundlagen der Thermodynamik (Wärmelehre und Gleichgewichte) und der Geschwindigkeitsgesetze. Der Autor scheut sich nicht, dabei auch theoretische Probleme, etwa die Kollisions- und *tansition-state*-Theorie kurz zur streifen – ein begrüßenswertes Vorgehen, das aber für Chemie-Ingenieur-Bücher keineswegs selbstverständlich ist! An mehreren Stellen, z.B. bei der Bemerkung, daß sich der Verfahrenschemiker aus ökonomischen Gründen meist mit einer empirischen kinetischen Gleichung begnügen und im Interesse einer raschen Produktionsaufnahme auf eine Untersuchung des Reaktionsmechanismus verzichten müsse, erkennt man, daß der Autor sein Gebiet richtig abzugrenzen weiß. Mehrere Kapitel behandeln die Zusammenhänge der Reaktionskinetik mit der Konstruktion der Apparaturen für Einzelansätze und kontinuierliche Prozesse. Besonders gut gelungen scheint uns dabei die Behandlung der Diffusionsgeschwindigkeit an porösen Katalysatoren. In allen Kapiteln findet man eine große Zahl von praktischen Beispielen, die mit allen Einzelheiten durchgerechnet werden. Im letzten Kapitel werden diejenigen Probleme der Übertragung von Reaktionswärmen, die im Zusammenhang mit der Kinetik stehen, diskutiert. Zusammenfassend kann das Buch von SMITH besonders deshalb empfohlen werden, weil es die Bedürfnisse der praktischen Verfahrenstechnik in gut abgewogener Beziehung zu den physikochemischen, wissenschaftlichen Grundlagen behandelt. *H. Zollinger*

Über eine neue Methode, die Natur und die Bewegung der elektrischen Materie zu erforschen. Von G.C. LICHTENBERG. Herausgegeben in neuer deutscher Übersetzung von H. PUPKE. Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Nr. 246. 72 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1956. – Das Bändchen umfaßt eine kurze Biographie und die Veröffentlichungen über die Entdeckung der Staubfiguren des Forscherpioniers auf dem Gebiete der Elektrostatik in der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts. Die Geschichte der Entdeckung der Staubfiguren, deren richtige Interpretation, die Versuche, diese zu reproduzieren und sie zur Basis eines neuen Forschungszweiges zu legen, erinnert uns stark an die neuzeitliche Entdeckung des Penicillins durch FLEMING. Die Sprache und die Methodik LICHTENBERGS kommt uns etwas unbeholfen vor, seine Hypothesen oft wohl kühn, zum Teil auch treffend richtig. Er scheint auch erkannt zu haben, daß nur durch automatische Registrierung vielen Problemen auf die Spur zu kommen ist. *R. Wyß*

pH Measurements, Their Theory and Practice. Von V. GOLD. Methuen's Monographs on Chemical Subjects. Herausgegeben von H.J. EMELÉUS und W.G. STYLE. 125 Seiten. Methuen & Co. Ltd., London 1956. Gebunden 9 s. 6 d. – Ohne viel vorauszusetzen, wird dem Leser klar, kurz und bündig erläutert, was er heute nach der Standardisierung durch das National Bureau of Standards und nach der damit übereinstimmenden britischen (1950) unter dem *p*H zu verstehen hat, wie und mit welcher Präzision es elektrometrisch und optisch bestimmt werden kann, welche Rolle es bei Protonen-Transfer-Gleichgewichten und bei der Säuren- und Basenkatalyse spielt. Es fehlt auch nicht ein kurzes Kapitel über den *p*H-Begriff in andern Lösungsmitteln als Wasser. Ein paar Tabellen, enthaltend häufig gebrauchte Konstanten, die wichtigsten *p*H-Standards und eine Zusammenstellung der verwendeten Symbole schließen an den Text an. – Man möchte das Büchlein in der Hand aller jener sehen, die *p*H-Bestimmungen auszuführen haben und denen das Studium anspruchsvollerer Werke (wie z.B. das Buch von R.G. BATES, vgl. Besprechung in *Chimia 9* [1955] 68) nicht zugemutet werden kann. Es ist ihm weiteste Verbreitung zu wünschen. *K. Huber*

Hydrogen Ions. Vol. 2. 4. Auflage. Von H.T.S. BRITTON. XIX + 489 Seiten. Chapman & Hall Ltd., London 1956. Gebunden 75 s. – Nachdem in Band 1 (Besprechung vgl. *Chimia 10* [1956] 101) in der Hauptsache die Grundlagen der *p*H-Bestimmung (Definition, Standardisierung, Experimentelle Methoden und Hilfsmittel) besprochen worden sind, führt der zweite Band nach zwei Kapiteln, die inhaltlich noch an den ersten anschließen (The Influence of Hydrogen-Ion Concentration on Oxydation-Reduction Processes; Potentiometric Titrations of Acids and Bases in Nonaqueous Solvents) in das weite Feld der Bedeutung und Anwendung der *p*H-Messung in der Chemie und der chemischen Industrie. – Die präparative und analytische Chemie betreffen Kapitel über die Fällung von Hydroxyden, basischer Salzen, Sulfiden, über komplexe Ionen enthaltende Lösungen, über Salze anorganischer Basen mit organischen Säuren, über die Bestimmung von Metallionen mit organischen Reagenzien. Die anorganische Technologie ist vertreten durch Kapitel über Galvanotechnik, über Keramik, über Erzflotation, die organische über Lederwarenmanufaktur und Gerberei, über Zellstoff- und Papier- und über Textil- und Farbstoffindustrie. Auf die Nahrungsmittelindustrie beziehen sich Kapitel über Zuckerfabrikation, Brauerei, Milch, Hühnerei und Backwaren, auf die Agrikulturchemie ein Kapitel über die Beziehungen zwischen *p*H und Fruchtbarkeit der Böden. Weiteres ist im letzten Kapitel unter «Miscellaneous» zusammengefaßt. – Insgesamt sind es viele Hunderte von Literaturstellen, die im Text zitiert und verarbeitet werden. Teilt man versuchsweise die zitierte Literatur in die drei Gruppen 1900–1919, 1920–1939, 1940–1956, so findet man, daß zwar im Kapitel über nichtwäßrige Lösungsmittel die dritte gegenüber der zweiten etwas überwiegt, dagegen z.B. bei den Zitaten über anorganische Chemie diejenigen der dritten nur etwa $^1/_8$, bei den Kapiteln über Leder und Gerberei etwa $^1/_{10}$ und bei Miscellaneous rund $^1/_{50}$ der zweiten ausmachen. Man fragt sich, ob nicht da und dort Neues auf Kosten des Älteren hätte aufgenommen werden können. In den Abschnitten über anorganische Chemie beispielsweise fehlen die Potential-*p*H-Diagramme von POURBAIX, und wo von basischen Salzen die Rede ist, müßte schon auch der Name FEITKNECHT Erwähnung finden. Insgesamt scheint es uns, daß die Zeitspanne, die seit der dritten Auflage verflossen ist, in der Neubearbeitung nicht überall genügend berücksichtigt wurde.

K. Huber

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Ion Exchange Technology. Herausgegeben von F.C. NACHOD und J. SCHUBERT. X + 660 Seiten. Academic Press Inc., Publishers, New York 1956. Gebunden $ 15.00.

Organic Syntheses, Vol. 36. Herausgegeben von N.J. LEONARD. VI + 120 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1956. Gebunden $ 3.75.

Synthetic Polypeptides. Preparation, Structure and Properties (Physical Chemistry, Vol. V). Von C.H. BAMFORD, A. ELLIOTT und W.E. HANBY. XIII + 445 Seiten. Academic Press Inc., Publishers, New York 1956. Gebunden $ 10.00.

Chemiker-Kalender. Herausgegeben von H.U.v. VOGEL. VII + 560 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1956. Gebunden Fr. 22.35.

Organo-Metallic Compounds. Von G.E. COATES. VII + 197 Seiten. Methuen & Co. Ltd., London 1956. Gebunden 12 s. 6 d.

Chain Reactions. An Introduction. Von F.S. DAINTON. XII + 183 Seiten. Methuen & Co. Ltd., London 1956. Gebunden 15 s.

Die Trennung von Racematen auf chromatographischem Wege. Von H. KREBS. Nr. 270 der Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen. 49 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1956. Geheftet DM 12.95.

Histochemische Methoden. Lieferung 11. Herausgegeben von W. LIPP. 24 Seiten. Verlag R. Oldenbourg, München 1956. Geheftet DM 6.–.

The Reactive Intermediates of Organic Chemistry. Von J.E. LEFFLER. IX + 275 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1956. Gebunden $ 6.00.

Rheology Theorie and Applications, Vol. I. Herausgegeben von F.R. EIRICH. XIV + 761 Seiten. Academic Press Inc., Publishers, New York 1956. Gebunden $ 20.00.

Jahrbuch der Elektrowärme. Herausgegeben von H. MÜLLER. XXIII + 726 Seiten. Vulkan-Verlag Dr. W. Classen, Essen 1956. Gebunden DM 64.–.

Anorganische Pigmente und Röntgenstrahlen. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Beiträge, Neue Folge, Nr. 54. Von R. KÖNIG. XI + 132 Seiten. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1956. Gebunden DM 27.–.

L'Industrie chimique en Europe. Etude préparée par le Comité des Produits Chimiques. 217 Seiten. Herausgegeben von der OECE. Organisation Européenne de coopération économique, Paris 1956. Geheftet ffr. 700.–.

Medizin und Chemie, Band V. Abhandlungen aus den Medizinisch-chemischen Forschungsstätten der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen. 535 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1956. Gebunden DM 30.–.

Photoconductivity Conference. Herausgegeben von R.G. BRECKENRIDGE, B.R. RUSSELL und E.E. HAHN. XIII + 653 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1956. Gebunden $ 13.50.

Die komplexometrische Titration. Die chemische Analyse, Bd. 45. Zweite, umgearbeitete und erweiterte Auflage. Von G. SCHWARZENBACH. XV + 119 Seiten. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1956. Gebunden DM 21.–.

Advances in Cancer Research, Vol. IV. Herausgegeben von J. P. GREENSTEIN und A. HADDOW. IX + 416 Seiten. Academic Press Inc., New York 1956. Gebunden $ 10.00.

Technique of Chemistry, Vol. III. 2nd revised and augmented edition. Part I: *Separation and Purification.* Herausgegeben von A. WEISSBERGER. IX + 873 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York/London 1956. Gebunden $ 17.50.

Photoconductivity Conference. Herausgegeben von R. G. BRECKENRIDGE, B. RUSSELL und E. E. HAHN. XIII + 653 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New Jork 1956. Gebunden $ 13.50.

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Schädlingsbekämpfung

Wisconsin Alumni Research Foundation, Madison (USA):

315245 (P 52). Nagetierbekämpfungsmittel zur Anwendung bei der Herstellung von Wasserködern, bestehend aus einem Alkalisalz eines antikoagulierend wirkenden, in 3-Stellung substituierten 4-Oxycumarins als Überzug auf einem inerten Träger.

Dr. Samuel Wild, Basel:

314573 (52). Fraßgiftpräparat, enthaltend ein geschmackswidriges Fraßgift, das von Acetylcellulose bzw. einem funktionellen Derivat derselben umgeben ist.

Agnes Anne Osborne, Deschênes/South Hull (Canada):

314231 (P 53). Insektizid, enthaltend Senfpulver, Seife und Kochsalz.

Dr. Paul D. Naeff, Basel:

315516 (53). Bekämpfung von Pilzen, Bakterien oder Viren durch Anfangskondensationsprodukte von Verbindungen mit einer reaktionsfähigen Carbonylgruppe mit Amiden mit mindestens einem reaktionsfähigen Wasserstoffatom am Stickstoffatom.

Usines Chimiques des Laboratoires Français, Paris:

315811 (P 52). Fungicid, bestehend aus einer Lösung eines organischen Kupfersalzes in einer wasserunlöslichen Säure oder einem niederen Ester einer solchen.

Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica, Milano:

316085 (P 51). Verwendung eines aus gifttragenden Insekten hergestellten Präparates für die Bekämpfung von Insekten.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

315595 (P 52). 0,0-Dimethyl-0-4-nitro-3-chlor-phenyl-thio-phosphat. Stark insektizid wirkende Substanz mit sehr geringer toxischer Wirkung gegen Warmblüter. Durch Umsetzung von 0,0-Dimethylchlorothiophosphat mit 4-Nitro-3-chlorphenol.

Variapat AG, Basel:

315319 (53). Trifluormethylsubstituierte N,N'-Diphenylharnstoffe; zum Schützen von Keratinfasern gegen den Fraß durch Larven von Kleinschmetterlingen. Durch Umsetzung von Phenylcarbaminsäurederivaten mit Anilinen, wobei in mindestens einem der Reaktionspartner eine Trifluormethylgruppe vorhanden ist.

Ethyl Corporation, New York:

315321 (P 52). 2,4-Dichlor-6-(2-chloranilino)-*s*-triazin; Substanz, welche gegenüber Materialien, welche dem Pilzbefall unterworfen sind, eine hohe Schutzwirkung ausübt. Durch Umsetzung von Cyanursäurechlorid mit 2-Chloranilin.

Borax Consolidated Limited, London:

316336 (53). Herstellung eines ein Chlorat eines Alkali- oder Erdalkalimetalles und ein Natriumborat enthaltenden Unkrautvertilgungsmittels. Eine wäßrige Lösung der Mischkomponenten wird in einen Strom von heißer Luft zerstäubt, um das Wasser aus den einzelnen Tröpfchen zum Verdampfen zu bringen.

Textilveredlung

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

316133 (52). Präparat zum Färben von Acrylnitrilpolymeren, enthaltend eine Metallverbindung eines sulfonsäuregruppenfreien Azofarbstoffes und ein Quellmittel für Polyacrylnitril.

314321 (52). Textilhilfsmittel, insbesondere geeignet zum Netzen und Knitterfreimachen. Polyamine, die mindestens 2 und höchstens 6 Stickstoffatome enthalten, wovon mindestens 2 durch einen Alkylenrest verbunden sind und einen Kohlenwasserstoffrest von mindestens 12 Kohlenstoffatomen aufweisen, werden mit höhermolekularen Carbonsäuren oder deren funktionellen Derivaten acyliert.

313767 (52). Als optische Aufhellmittel geeignete Oxdiazolderivate. Man läßt Schwefeltrioxyd auf ein Gemisch von Hydrazin und einer Carbonsäure, die eine mit der O=C Doppelbindung in Konjugation befindliche Doppelbindung aufweist, in der Weise einwirken, daß sich die Stickstoffatome eines Hydrazinmoleküls und die Carbonsäuregruppen zweier Carbonsäuremoleküle zum 1,3,4-Oxdiazolring schließen.

Cassella Farbwerke Mainkur AG, Frankfurt am Main-Fechenheim:

313554 (P 52). Optische Bleichmittel. Man läßt auf Verbindungen der Stilbenreihe, welche noch freie Aminogruppen enthalten, oxalkylierende Mittel einwirken.

317085 (P 51). Präparat zur Erzeugung wasserunlöslicher Azofarbstoffe auf der Faser durch Aufdrucken von Kupplungskomponenten und stabilisierten Diazoverbindungen, enthaltend ein Salz der α,α'-Dichloradipinsäure oder ein beim Erwärmen in Gegenwart von Alkalien in ein Salz übergehendes Derivat dieser Säure.

Compagnie Française des Matières Colorantes S. A., Paris:

314620 (P 52). Präparat zum Färben von Textilfasern, enthaltend das Natriumsalz der 1-Phenylamino-4-aminobenzol-N_1-sulfonsäure und das Chlorat eines Metalles der zweiten Gruppe des periodischen Systems.

317083 (P 52). Präparat zum Färben von Textilfasern, enthaltend ein Oxydationsmittel und ein Salz der 1-Phenylamino-4-aminobenzol-N_1-sulfonsäure.

American Cyanamid Company, New York:

316703 (P 52). Verfahren zum Stabilisieren des durch Kuppeln von tetrazotiertem Dianisidin mit 1-Amino-8-oxynaphtol-2,4-disulfonsäure und Kupfern erhaltenen Farbstoffes. Man vermischt den Farbstoff mit einer zur Komplexbildung befähigten organischen Substanz, die eine zur Bildung eines Salzes mit einem Schwermetallion befähigte anionische Gruppe und ein nichtmetallisches Element der 5. oder 6. Gruppe des periodischen Systems enthält, das zur Bildung einer koordinativen Bindung gegenüber dem Metallion befähigt ist, um mit solchen Schwermetallionen Komplexe zu bilden, die wasserlöslich sind.

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen:

316134 (P 51). Stabile Druckpaste für das Pigmentdruck- bzw. -klotzverfahren. Man vermischt Mischpolymerisate, die reaktionsfähige Gruppen tragen und unter Verwendung elastifizierend wirkender Vinyl- oder Divinylverbindungen hergestellt sind, mit Vernetzungsmitteln, die bei der Entwicklung des Druckes als solche oder in Form ihrer Spaltprodukte mit den reaktionsfähigen Gruppen der Mischpolymerisate zu reagieren vermögen.

Unilever N. V., Rotterdam:

315859 (P 52). Reinigungsmittel in Form einer klaren wäßrigen Lösung, enthaltend 10 bis 40% eines organischen anionischen, von Seife verschiedenen Reinigungsmittels und nicht mehr als 5% eines Celluloseschwefelsäureesters.

Sandoz AG, Basel:

315882 (53). Verbindungen der Formel

$$RO\text{–}CH_2\text{–}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\text{–}CH_2\text{–}SO_3Me$$

worin Me ein Alkalimetall und R einen Alkylrest mit 5 bis 7 C-Atomen bedeutet. Netzmittel für wässerige Alkalisierungsflüssigkeiten. Man führt eine Verbindung der Formel

$$RO\text{–}CH_2\text{–}CHOH\text{–}CH_2\text{–}Halogen$$

durch Abspaltung von Halogenwasserstoff in das entsprechende Epoxyd über und läßt auf dieses ein wasserlösliches Salz der schwefligen Säure einwirken.

A. Halter

BUCHDRUCKEREI H. R. SAUERLÄNDER & CO. AARAU (SCHWEIZ)

CHIMIA

Volumen 11 Fasc. 3 1957 Pag. 57 – 84

Die Transuranelemente*[1]

Von Dr. PETER GRAF

Reaktor AG, Würenlingen**

1. Vom Uran zum Mendelevium

Die Suche nach künstlichen Elementen, die das periodische System der Elemente über Uran hinaus erweitern, beginnt mit dem Auffinden des Neutrons durch CHADWICK[2] im Jahre 1932 bei der Bestrahlung von Beryllium mit α-Teilchen (Heliumkerne) eines Radiumpräparates:

$$^{9}_{4}\mathrm{Be} + ^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow ^{12}_{6}\mathrm{C} + ^{1}_{0}n + \gamma$$

und mit der Entdeckung der künstlichen Radioaktivität durch JOLIOT und CURIE[3] anfangs 1934. Sie bestrahlten leichte Elemente, wie Bor und Aluminium, mit α-Teilchen von Polonium, wobei Positronen (β^+), welche kurz zuvor in der kosmischen Strahlung festgestellt wurden[4], emittiert werden. Da die Positronenemission nach beendigter Bestrahlung nicht abbricht, sondern mit konstanter, charakteristischer Halbwertszeit abklingt, muß sie von instabilen, durch die Kernreaktion gebildeten Atomkernen herrühren:

$$^{27}_{13}\mathrm{Al} + ^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow ^{30}_{15}\mathrm{P}^* + ^{1}_{0}n$$

$$^{30}_{15}\mathrm{P}^* \rightarrow ^{30}_{14}\mathrm{Si} + \beta^+$$

* bedeutet β-instabile, radioaktive Atomart

Das einzige stabile Phosphorisotop ist ^{31}P.

Es war vor allem FERMI, der die Möglichkeit erkannte, durch Neutroneneinfang instabile Atomkerne mit Neutronenüberschuß aufzubauen, die unter Emission eines Elektrons aus dem Kern, eines sogenannten Negatrons (β^-), in den isobaren Atomkern des Elements nächsthöherer Kernladungszahl, d.h. nächsthöherer Ordnungszahl im periodischen System, zerfallen (Isobare = Atomkerne gleicher Massenzahl A und verschiedener Kernladungszahl Z, Isotope = Atomkerne gleicher Kernladungszahl und verschiedener Massenzahl). So entsteht z.B. bei der Bestrahlung von Jod mit langsamen Neutronen das Edelgas Xenon:

$$^{127}_{53}\mathrm{I} + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{128}_{53}\mathrm{I}^* + \gamma$$

$$^{128}_{53}\mathrm{I}^* \rightarrow ^{128}_{54}\mathrm{Xe} + \beta^- + \gamma$$

oder in abgekürzter Schreibweise:

$$^{127}\mathrm{I}\,(n,\gamma)\,^{128}\mathrm{I}^* \xrightarrow{\beta^-} {}^{128}\mathrm{Xe}$$

FERMI und seine Mitarbeiter[5] bestrahlten in der Folge praktisch alle Elemente bis hinauf zum Uran mit in Wasser oder Paraffin gebremsten Neutronen von Radium-Beryllium-Quellen und fanden zahlreiche durch Neutroneneinfang gebildete radioaktive Isotope auf. Nach dem Stand der damaligen Beschleunigungsmaschinen für geladene Teilchen war das Neutron das einzige Geschoßteilchen, das imstande war, dank seiner Ladungsneutralität, das COULOMB-Feld der schweren Atomkerne zu durchdringen.

Bei der Bestrahlung von Uran mit langsamen Neutronen fanden FERMI und Mitarbeiter mehrere zum Teil sehr kurzlebige β-Aktivitäten, die teilweise genetisch zusammenhängen, so daß man annehmen mußte, es handle sich dabei um Zerfallsprodukte β-instabiler Uranisotope, d.h. um radioaktive Atomkerne von Elementen der Ordnungszahl 93 oder 94, um sogenannte Transurane[6]. Mit Hilfe radiochemischer Tracerexperimente, wie sie seit der Entdeckung der natürlichen Radioaktivität zur Untersuchung unwägbarer Mengen radioaktiver Atomarten angewendet werden, konnten HAHN und MEITNER nachweisen, daß in neutronenbestrahltem Uran eine β-Aktivität mit 23 min Halbwertszeit dem Uranisotop-239 zuzuschreiben ist[7,8,8a], und daß mindestens eines der instabilen von FERMI beobachteten Zerfallsprodukte mit keinem bekannten Element in der Umgebung von Uran

* Nach einem Vortrag, gehalten vor der Chemischen Gesellschaft in Bern am 18. Oktober 1956.

** Zurzeit Chemistry Division, Argonne National Laboratory, Lemont, Ill. (USA).

[1] *Monographien über Transurane:* National Nuclear Energy Series (N.N.E.S.) Div. IV, Vol. 14A, *The Actinide Elements*, Editors: G.T. SEABORG und J.J. KATZ, McGraw Hill Book Co., New York 1954. – National Nuclear Energy Series (N.N.E.S.) Div. IV, Vol. 14B, I und II, *The Transuranium Elements*, Editors: G.T. SEABORG, J.J. KATZ und W.M. MANNING, McGraw Hill Book Co., New York 1949. – *Peaceful Uses of Atomic Energy*. Proceedings of the International Conference in Geneva, August 1955, UNO, New York. – "Nuclear Properties of the Very Heavy Elements", von J.O. NEWTON, in *Progr. Nuclear Physics 4* (1955) 234–86. – "The Preparation and Chemistry of the Transuranium Elements", von C. MCKAY und J. MILSTED, in *Progr. Nuclear Physics 4* (1955) 287–329. – "The Transuranium Elements", von E.K. HYDE und G.T. SEABORG, in *Handbuch der Physik*, Bd. 39 (im Druck).

[2] J. CHADWICK, *Nature 129* (1932) 312; *Proc. Roy. Soc.* (London) *A 136* (1932) 692.

[3] F. JOLIOT und I. CURIE, *C. R. Acad. Sci. 198* (1934) 254, 559.

[4] C.D. ANDERSON, *Science 76* (1932) 238; *Physic. Rev. 43* (1933) 491.

[5] E. AMALDI, O. D'AGOSTINO, E. FERMI, B. PONTECORVO, F. RASETTI und E. SEGRÈ, *Proc. Roy. Soc.* (London) *A 146* (1934) 483, *A 149* (1935) 522.

[6] E. FERMI, *Nature 133* (1934) 898.

[7] O. HAHN und L. MEITNER, *Naturwiss. 24* (1936) 158.

[8] O. HAHN, L. MEITNER und F. STRASSMANN, *Ber. dtsch. chem. Ges. 69* (1936) 905.

[8a] O. HAHN, L. MEITNER und F. STRASSMANN, *Ber. dtsch. Chem. Ges. 70* (1937) 1374.

chemisch identisch ist. HAHN und Mitarbeiter fanden eine Anzahl weiterer β-aktiver Atomarten, die sich nach ihrer chemischen Ähnlichkeit mit Rhenium und den Platinelementen als Ekarhenium (Element 93) Ekaosmium (94), Ekairidium (95) und Ekaplatin (96) eingruppieren ließen[8a, 9]. In Wirklichkeit handelte es sich dabei, wie die Entdeckung der Kernspaltung von ^{235}U mit thermischen Neutronen durch HAHN und STRASSMANN[10] im Jahre 1939 dann aufdeckte, um radioaktive Spalt- oder sogenannte Fissionprodukte, d.h. um instabile Isotope der Palladiumelemente.

11. *Element 93: Neptunium*

Die Entdeckung des ersten Transuranelementes, das *Neptunium* (Np) genannt wurde, erfolgte 1940 durch MCMILLAN und ABELSON[11]. Sie bestrahlten Uran mit Neutronen des 60-inch-Zyklotrons der University of California. Neben dem bereits durch HAHN identifizierten, durch Neutroneneinfang des häufigeren Uranisotops ^{238}U gebildeten ^{239}U, mit einer Halbwertszeit von 23 min, konnten sie dessen Tochtersubstanz $^{239}_{93}Np$ nachweisen, die ihrerseits ein β-Strahler mit 2,33 Tagen Halbwertszeit ist. Die Kernreaktionen, die zu dem neuen Element führen, sind die folgenden:

$$^{238}_{92}U\,(n,\gamma)\,^{239}_{92}U \xrightarrow[23\ m]{\beta^-} {}^{239}_{93}Np \xrightarrow[2{,}33\ d]{\beta^-} {}^{239}94$$

Bereits diese ersten Tracerexperimente zeigten, daß sich Neptunium chemisch sehr ähnlich wie Uran verhält; hinsichtlich der Reduzier- bzw. Oxydierbarkeit der verschiedenen Wertigkeiten weisen die beiden Elemente gewisse Unterschiede auf, wie aus dem Vergleich der Redoxpotentiale in Tab. 1 hervorgeht:

Neben dem erwähnten Einfangprozeß von Resonanzneutronen wird mit energiereichen Neutronen ein Neutron aus dem Kern ^{238}U ausgestoßen[14]:

$$^{238}_{92}U\,(n,2n)\,^{237}_{92}U \xrightarrow{\beta^-} {}^{237}_{93}Np\ (\alpha : 2{,}2 \cdot 10^6 a)$$

und führt zum β-stabilen Neptuniumisotop-237[15], das sich infolge seiner langen α-Halbwertszeit von $2{,}2 \cdot 10^6$ Jahren in Urankernreaktoren in wägbaren Mengen pro-

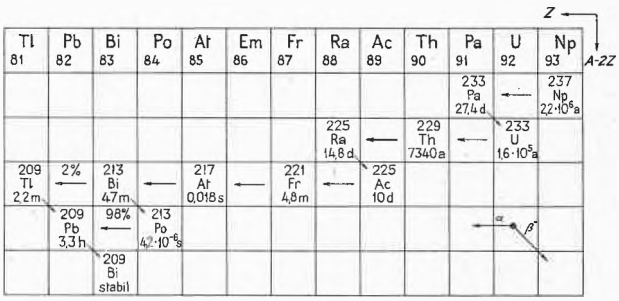
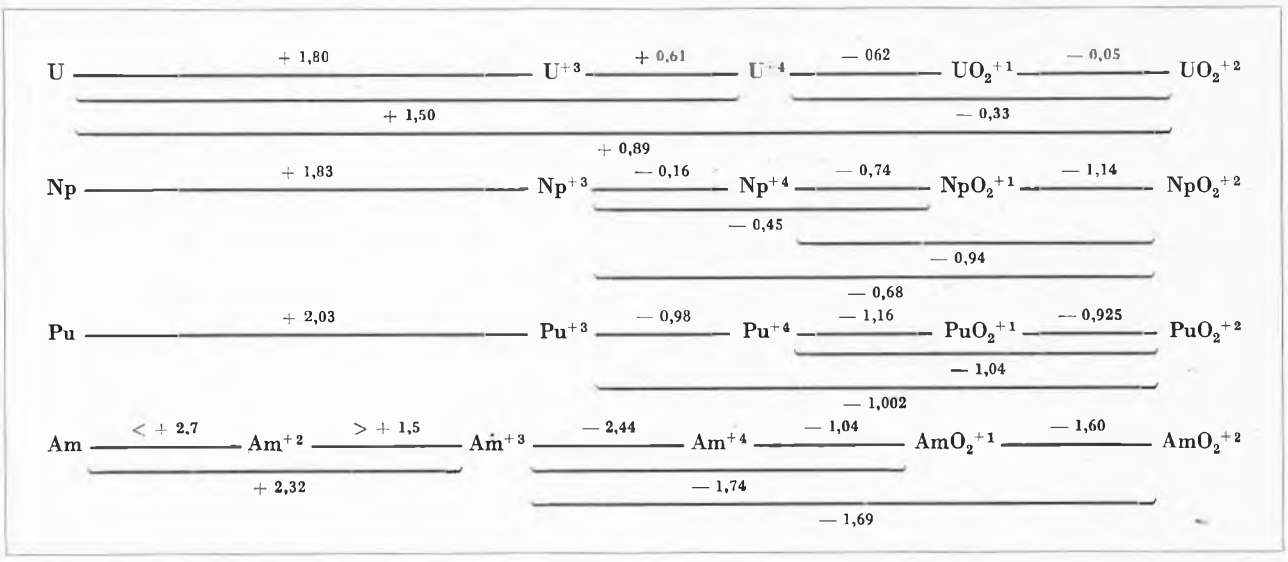


Abb. 1. Schema der $(4n+1)$-Zerfallsreihe

duzieren läßt[16]. ^{237}Np kann als die Muttersubstanz der in der Natur fehlenden $(4n+1)$-Zerfallsreihe angesehen werden (Abb. 1). Die andern drei Zerfallsreihen, die Thoriumreihe $(4n)$, die Uran-Radium-Reihe $(4n+2)$

Tab. 1. Redoxpotentiale (in Volt) von Uran-[12], Neptunium-[12b, 13], Plutonium-[12a] und Americium-Ionen[12c] in Perchlorsäure



[9] O. HAHN, L. MEITNER und F. STRASSMANN, *Naturwiss. 26* (1938) 475.

[10] O. HAHN und F. STRASSMANN, *Naturwiss. 27* (1939) 11, 89, 163.

[11] E. M. MCMILLAN und P. H. ABELSON, *Physic. Rev. 57* (1940) 1185.

[12] H. R. HOEKSTRA und J. J. KATZ, Chap. 6.6, N.N.E.S., Div. IV, Vol. 14 A (1954).

[12a] R. E. CONNICK, Chap. 8.3, N.N.E.S., Div IV, Vol. 14 A (1954).

[12b] B. B. CUNNINGHAM und J. C. HINDMAN, Chap. 12.2, N.N.E.S., Div. IV, Vol. 14 A (1954).

[12c] I. PERLMAN und K. STREET, Chap. 14.2, N.N.E.S., Div. IV, Vol. 14 A (1954).

[13] D. COHEN und J. C. HINDMAN, *J. Amer. Chem. Soc. 74* (1952) 4682.

[14] Y. NISHINA, T. YASAKI, K. KIMURA und M. IKAWA, *Physic. Rev. 58* (1940) 661.

[15] A. C. WAHL und G. T. SEABORG, *Physic. Rev. 73* (1948) 940.

[16] L. B. MAGNUSSON und T. J. LA CHAPELLE, *J. Amer. Chem. Soc. 70* (1948) 3534.

und die Uran-Actinium-Reihe ($4n + 3$) kommen in der Natur vor, da ihre Muttersubstanzen ^{232}Th, ^{238}U und ^{235}U infolge ihren längern Halbwertszeiten die geologischen Zeiten überlebt haben. Neptunium ist in Pechblenden in einer Konzentration $^{237}Np : {}^{238}U = 1{,}8 \cdot 10^{-12}$ nachgewiesen[17]; es bildet sich durch Neutronenreaktion in Uran.

12. *Element 94: Plutonium*

Da ^{239}Np selbst ein β-Strahler ist, der mit einer Halbwertszeit von 2,33 Tagen in das Element 94 zerfällt, war die Brücke zu weiteren Transuranen bereits geschlagen. Es gelang 1941 KENNEDY, SEABORG, SEGRÈ und WAHL[18] in einem starken ^{239}Np-Präparat dessen Tochtersubstanz $^{239}_{94}$Pu, einen α-Strahler, zu identifizieren, die infolge der relativ langen Halbwertszeit von 24360 Jahren vorher der Beobachtung entgangen war. Das erste Isotop des Elementes 94, *Plutonium*, wurde kurze Zeit zuvor in Form des kurzlebigen ^{238}Pu durch Bombardierung von Uran mit beschleunigten Deuteronen entdeckt[19]:

$$^{238}_{92}\mathrm{U}\,(d\,2n)\,^{238}_{93}\mathrm{Np}\xrightarrow[2{,}1\ \mathrm{d}]{\beta^-}{}^{238}_{94}\mathrm{Pu}\,(\alpha : 89{,}6\ \mathrm{a})$$

Dank der Spaltbarkeit von ^{239}Pu mit thermischen Neutronen (Wirkungsquerschnitt $= 750 \cdot 10^{-24}$ cm^2) hat Plutonium große Bedeutung in der Atomwaffenproduktion und als Brennstoff in den sogenannten Breeder-Kernreaktoren erlangt.

Einen Meilenstein in der Chemie der künstlichen Elemente bildet die Isolierung von Plutonium aus neutronenbestrahltem Uran im Jahre 1942 durch CUNNINGHAM und WERNER[20] in einer Menge von knapp 3 γ unter Anwendung ultramikrochemischer Methoden[21]. Dies war die erste Isolierung eines künstlichen Elementes in sicht- und wägbarer Menge, frei von Verunreinigungen und Trägersubstanzen.

In der Natur wird Plutonium in Mengen von $Pu : U = 10^{-11}$ in Pechblenden und Monaziten angetroffen, in Carnotit beträgt das Verhältnis ungefähr 10^{-14} [22,23,24]. Die Bildung erfolgt durch Einfang von Neutronen in ^{238}U, die ihren Ursprung in der kosmischen Strahlung, aus der spontanen Kernspaltung von Uran und aus (α, n)-Reaktionen in leichten Elementen durch die α-strahlenden Glieder der drei radioaktiven Zerfallsreihen haben.

Heute wird Plutonium in großer Menge in Urankernreaktoren produziert, wobei das erste großtechnische Trennverfahren, das in den Hanford Works (Wash. USA) angewendet wird, auf den Experimenten mit wenigen γ basiert. Im sogenannten Wismutphosphatprozeß[25] wird Plutonium als Pu (IV) selektiv durch Wismutphosphat mitgefällt und von Uran und den meisten Spaltprodukten getrennt; nach Oxydation zu Pu (VI) lassen sich die übrigen Spaltprodukte, die unlösliche Phosphate bilden, entfernen. Die Konzentrierung des Plutoniums erfolgt dann unter gleichzeitiger Reinigung durch Lanthantrifluorid als sogenannten «Carrier». Die neuern Prozesse beruhen meist auf Gegenstromextraktionsverfahren der Nitrate zwischen wäßrigen Salpetersäurelösungen verschiedener Konzentration und Lösungen von Tributylphosphat (TBP) oder Dibutylcarbitol oder der Chelatkomplexe mit α-Thenoyltrifluoroaceton (TTA)[25,26,27].

13. *Element 95: Americium*

Americium (Am), wurde als viertes Transuranelement während des Krieges am Metallurgical Laboratory der University of Chicago im Laufe der Arbeiten unter dem «Manhatten District, Plutonium Project» entdeckt[28]. Das erste identifizierte Isotop ^{241}Am entsteht durch intensive Neutronenbestrahlung von Plutonium bzw. Uran in Urankernreaktoren:

$$^{239}_{94}\mathrm{Pu}\,(n,\gamma)\,^{240}_{94}\mathrm{Pu}\,(n,\gamma)\,^{241}_{94}\mathrm{Pu}\xrightarrow[13\ \mathrm{a}]{\beta^-}{}^{241}_{95}\mathrm{Am}\,(\alpha : 461\ \mathrm{a})$$

^{241}Am, ein α-Strahler mit 461 Jahren[29] Halbwertszeit, ist 1945 in wägbarer Menge isoliert worden[30]. In der Natur kommt Americium nicht vor. ^{243}Am hat unter den zahlreichen bekannten Am-Isotopen dank seiner Halbwertszeit von 7900 Jahren[31] für chemische Versuche große Bedeutung. Es läßt sich heute in mg-Quantitäten in Kernreaktoren mit sehr hohem Neutronenfluß nach mehrjähriger Bestrahlung von Plutonium durch mehrfachen Neutroneneinfang herstellen (siehe Abb. 5 und Abb. 2).

14. *Element 96: Curium*

Curium (Cm) ist das höchste Transuran, das bis heute in wägbarer Menge isoliert werden konnte[32]. Es wurde

[17] D. F. PEPPARD, G. W. MASON, P. R. GRAY und J. F. MECH, *J. Amer. Chem. Soc. 74* (1952) 6081.
[18] J. W. KENNEDY, G. T. SEABORG, E. SEGRÈ und A. C. WAHL, *Physic. Rev. 70* (1946) 555.
[19] G. T. SEABORG, E. M. MCMILLAN, J. W. KENNEDY und A. C. WAHL, *Physic. Rev. 69* (1946) 366, 367.
[20] B. B. CUNNINGHAM und L. B. WERNER, *J. Amer. Chem. Soc. 71* (1949) 1521.
[21] B. B. CUNNINGHAM, *Nucleonics 5*, Nr. 5 (1949) 62.
[22] G. T. SEABORG und M. L. PERLMAN, *J. Amer. Chem. Soc. 70* (1948) 1571.
[23] C. A. LEVINE und G. T. SEABORG, *J. Amer. Chem. Soc. 73* (1951) 3278.
[24] D. F. PEPPARD *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc. 73* (1951) 2529.
[25] "Progress in Nuclear Energy", Series 3, Vol. 3: *Process Chemistry*, Editors: F. R. BRUCE, J. M. FLETCHER, H. H. HYMAN und J. J. KATZ, Pergamon Press Ltd. (1956).
[26] E. K. HYDE, Chap. 15, N.N.E.S., Div. IV, Vol. 14 A (1954).
[27] E. K. HYDE, Paper P/728, in *Peaceful Uses of Atomic Energy*, 1955.
[28] A. GHIORSO, R. A. JAMES, L. O. MORGAN und G. T. SEABORG, *Physic. Rev. 78* (1950) 472.
[29] G. R. HALL und T. L. MARKIN, *J. Inorg. Nucl. Chem. 2* (1956) 203.
[30] B. B. CUNNINGHAM, Paper 19.2, N.N.E.S., Div. IV, Vol. 14 B (1949).
[31] P. GRAF und J. W. WALLMAN, unveröffentlichte Ergebnisse U. C. R. L. (1956).
[32] L. B. WERNER und I. PERLMAN, Paper 22.5, N.N.E.S., Div. IV, Vol. 14 B (1949).

erstmals bei der Bombardierung von ^{239}Pu mit beschleunigten α-Teilchen nachgewiesen[33]:

$$^{239}_{94}\mathrm{Pu}\,(\alpha, n)\,^{242}_{96}\mathrm{Cm}\,(\alpha : 162{,}5\ \mathrm{d})$$

Größere als Tracermengen bilden sich durch Neutroneneinfang in ^{241}Am bei intensiver Neutronenbestrahlung von Plutonium in Form der Isotope ^{242}Cm (α: 162,5 d) und ^{244}Cm (α: 19 a). Nach dem Reaktionsschema in Abb. 5 bilden sich in 350 mg ^{239}Pu nach Bestrahlung mit insgesamt 10^{22} Neutronen, wofür im zurzeit stärksten Reaktor (MTR in Idaho USA) etwa drei Jahre erforderlich sind, rund 3 mg Curium, vorwiegend ^{244}Cm (siehe Abb. 2).

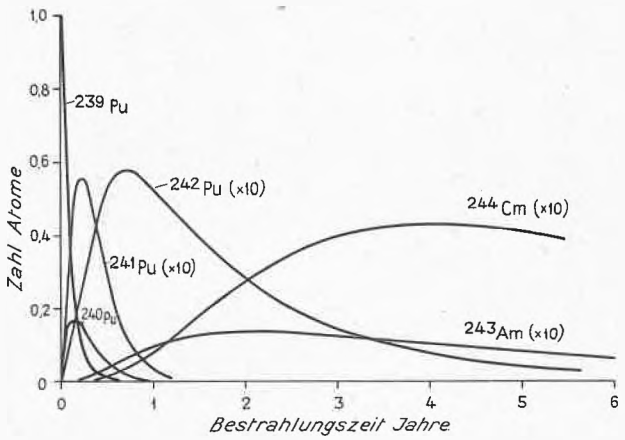


Abb. 2. Produktion von Americium und Curium durch Neutronenbestrahlung von ^{239}Pu (Neutronenfluß $3 \cdot 10^{14}$ $n/s \cdot cm^2$)[56a] Wirkungsquerschnitt in barn ($= 10^{-24}$ cm^2):

$$^{239}\mathrm{Pu}\ \sigma_{\mathrm{fiss.}}^{315};\ ^{765}\quad ^{240}\mathrm{Pu}\ \sigma_{\mathrm{fiss.}} < 0{,}5;\quad ^{241}\mathrm{Pu}\ \sigma_{\mathrm{fiss.}}^{350};\ ^{1100}$$

$$^{242}\mathrm{Pu}\ \sigma_{\mathrm{fiss.}} < 0{,}3;\quad ^{243}\mathrm{Am}\ \sigma_{\mathrm{fiss.}} < 25$$

Die Untersuchungen der chemischen Eigenschaften von Curium werden durch die starke α-Radioaktivität sehr behindert. Die Aktivität von 1 mg ^{242}Cm beträgt rund 10^{14} α-Zerfälle je min (das entspricht ungefähr 50 Curies oder der Strahlung von 50 g Radium), was zu einer Energieabgabe von 1,2 Watt/mg führt. Deshalb ist die genaue Temperaturkontrolle besonders bei kalorimetrischen Messungen infolge der Selbsterwärmung der Curiumpräparate sehr schwierig; ein kompaktes Curiummetallstück beginnt im Hochvakuum von selbst zu glühen. Wäßrige Lösungen kommen bei einer Konzentration $> 0{,}1$-m zum Sieden und fluoreszieren durch Selbstanregung im Dunkeln orange bis blaßviolett. Viele Reaktionen in wäßriger Lösung werden durch die strahleninduzierte Zersetzung von H_2O unter Peroxyd- und Radikalbildung stark gestört. Infolge des Rückstoßes der zerfallenden Atome und der starken Anregung der Gitterbausteine durch die herumfliegenden α-Teilchen wird das Kristallgitter von Curium und seinen festen Verbindungen zerstört, so daß die Kristalle zerstäuben.

[33] G. T. Seaborg, R. A. James und A. Ghiorso, Paper 22.2, N.N.E.S., Div. IV, Vol. 14 B (1949).

15. *Elemente 97 und 98: Berkelium und Californium*

Ende 1950, zehn Jahre nach der Entdeckung des ersten Transurans, umfaßt das periodische System durch das Hinzufügen von *Berkelium* (Bk) und *Californium* (Cf) 98 Elemente. Diese beiden Transurane sind kurz nacheinander bei Bombardierung von Americium bzw. Curium mit 35-MeV-α-Teilchen des 60-inch-Zyklotrons am Radiation Laboratory der University of California identifiziert worden:

$$^{241}_{95}\mathrm{Am}\,(\alpha, 2n)\,^{243}_{97}\mathrm{Bk}^{34}$$

$$^{242}_{96}\mathrm{Cm}\,(\alpha, n)\quad ^{245}_{98}\mathrm{Cf}^{35}$$

Bisher sind die chemischen Eigenschaften von Berkelium[36] und Californium[37] nur durch Tracerexperimente untersucht worden; insbesondere zeigt es sich, daß Elutionsversuche in Anionen- und Kationenaustauschersäulen mit komplexbildenden Agentien, wie HCl[38], NH_4-Citrat oder NH_4-Lactat[39,40], den üblichen Tracermethoden mit «Carrier-Substanzen» stark überlegen sind und neben der selektiven Trennung der chemisch sehr ähnlichen Transplutoniumelemente guten Einblick in ihr chemisches Verhalten liefern. Die Isotope ^{249}Bk (β^-: 270 d[51], 290 d[50]), ^{249}Cf (α: 400 a[49], 470 a[50]), ^{250}Cf (α: 12 a[49], 10 a[50]) und ^{252}Cf (α: 2,2 a[50]) bilden sich durch multiplen Neutroneneinfang (siehe Reaktionsschema Abb. 5 und Tab. 2) in intensiv bestrahltem Plutonium[41,50], so daß dereinst wägbare Mengen davon anfallen und chemische Untersuchungen mit Hilfe ultramikrochemischer Methoden ermöglicht werden.

Californium hat seit kurzem wesentliche Bedeutung in der Astrophysik erlangt: es scheint, daß die spontane Kernspaltung von ^{254}Cf mit einer Halbwertszeit von 55 Tagen[56] verantwortlich ist für den Kurvenverlauf des Lichtabfalls der Supernovas vom Typ I, der in exponentieller Form mit einer Halbwertszeit von 55 Nächten abklingt[42].

16. *Elemente 99 und 100: Einsteinium und Fermium*

Die ersten Isotope der Elemente 99 und 100 wurden in einer sorgfältigen Analyse auf Transurane im aktiven Niederschlag der Thermonuklearexplosion vom November 1952 auf dem Bikini-Atoll, bekannt als «Operation Mike», nachgewiesen. Drei Gruppen Kernche-

[34] S. G. Thompson, A. Ghiorso und G. T. Seaborg, *Physic. Rev. 80* (1950) 781.

[35] S. G. Thompson, K. Street, A. Ghiorso und G. T. Seaborg, *Physic. Rev. 80* (1950) 790.

[36] S. G. Thompson, B. B. Cunningham und G. T. Seaborg, *J. Amer. Chem. Soc. 72* (1950) 2798.

[37] K. Street, S. G. Thompson und G. T. Seaborg, *J. Amer. Chem. Soc. 72* (1950) 4832.

[38] R. M. Diamond, K. Street und G. T. Seaborg, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 1461.

[39] L. Wish, E. C. Freiling und L. R. Bunney, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 3444.

[40] R. A. Glass, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 807.

[41] H. Diamond *et al.*, *Physic. Rev. 94* (1954) 1083.

[42] G. R. Burbidge, F. Hoyle, E. M. Burbidge, R. F. Christy und W. A. Fowler, *Physic. Rev. 103* (1956) 1145.

miker, am Radiation Laboratory der University of California (U.C.R.L.), am Argonne National Laboratory bei Chicago (A.N.L.) und am Los Alamos Scientific Laboratory (L.A.S.L.), arbeiteten an der Isolierung und Trennung der gebildeten Transurane aus Filter- und Trümmerproben dieses Testes[43]. Die Identifizierung von Plutonium- und Americiumisotopen hoher Massenzahl, wie ^{246}Pu, ^{246}Am [44,45], ließ vermuten, daß sehr kurzlebige Uranisotope mit hohem Neutronenüberschuß gebildet wurden, aus denen durch mehrfachen β-Zerfall höhere

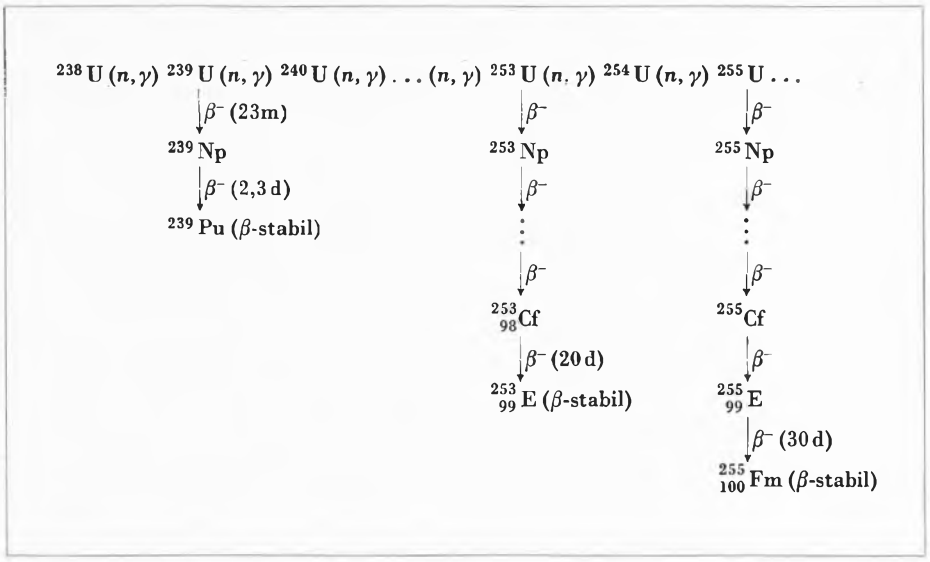


Abb. 4. Bildung der Elemente 99 und 100 im «Mike»-Test[43,56]

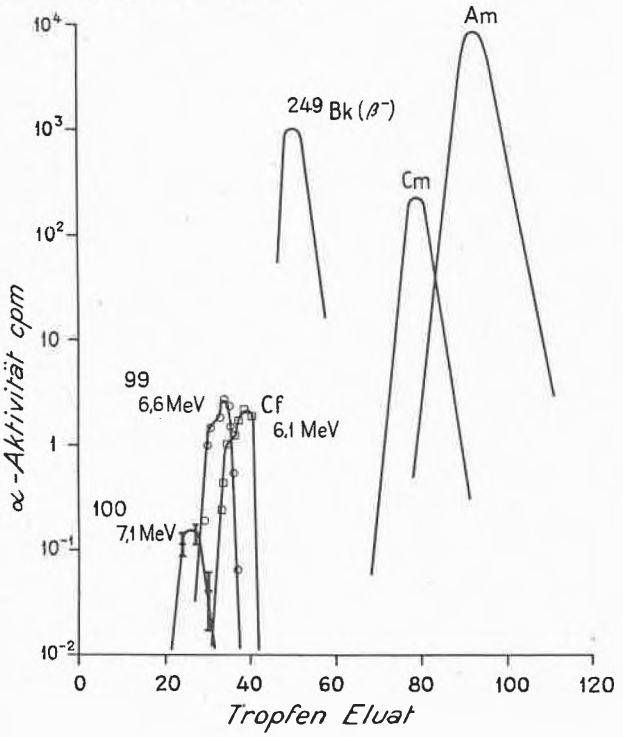


Abb. 3. Elutionskurven von Einsteinium und Fermium von Dowex-50 mit Ammoniumcitrat (nach[43])

Transurane hervorgehen. Die Transuranfraktion wurde durch Adsorption an Dowex-50-Kationenaustauscher und Elution mit 13-*n* HCl von den verunreinigenden seltenen Erden gereinigt und von einer zweiten Dowex-50-Säule (2×60 mm) mit gepufferter NH_4-Citratlösung (pH 3,35) bei 87 °C in die einzelnen Transurane getrennt. Wie Abb. 3 zeigt, ist die Elutionskurve von Cf im Gegensatz zu denen von Am, Cm und Bk aus drei Substanzen zusammengesetzt: die 6,6-MeV-α-Teilchen müssen einem Isotop des Elementes 99 (E), die 7,1-MeV-α-Teilchen einem Isotop des Elementes 100 (Fm) zugeschrieben werden, da die beiden Aktivitäten etwas vor Cf eluiert werden. Über die Wirksamkeit des Ionenaustauschverfahrens und über die Quantitäten der beiden neuen Elemente gibt die Umrechnung der gemessenen Aktivitäten von Abb. 3 in die Anzahl Atome ein eindrückliches Bild: den 12 cpm der integrierten Elutionskurve von ^{253}E (Halbwertszeit 20 d[46,47]) entsprechen 10^6 Atome, den rund 0,3 cpm von ^{255} Fm (Halbwertszeit 21,5 h[48]) nur knapp 10^3 Atome.

Während der Explosion wurde das in der Konstruktion vorhandene Uran in Sekundenbruchteilen einem ungeheuren Neutronenfluß ausgesetzt, so daß sich ein sukzessiver Neutroneneinfang in ^{238}U während eines im Vergleich zu den Halbwertszeiten der instabilen Neutronenüberschußkerne kurzen Zeitintervalls abspielte, was zum Aufbau von ^{253}U, ^{255}U oder noch schwereren Atomkernen führte. Unter sechsmaligem β-Zerfall bildet sich aus ^{253}U über die 253-Isotope der Transurane $^{253}_{98}Cf$, das mit einer Halbwertszeit von 20 Tagen[49,50] in $^{253}_{99}E$ zerfällt; analog entsteht aus ^{255}U über ^{255}Cf $^{255}_{99}E$, aus dessen β-Zerfall mit 30 Tagen Halbwertszeit[46] $^{255}_{100}Fm$ hervorgeht (siehe Abb. 4). Der Neutronenüberschuß im Urankern muß so groß sein, da ^{253}Cf bzw. ^{255}E die leich-

[43] A. Ghiorso, S. G. Thompson, G. H. Higgins und G. T. Seaborg (U.C.R.L.); M. H. Studier, P. R. Fields, S. M. Fried, H. Diamond, J. M. Mech, G. L. Pyle, J. R. Huizenga, A. Hirsch und W. M. Manning (A.N.L.; C. I. Browne, H. L. Smith und R. W. Spence (L.A.S.L.): *Physic. Rev. 99* (1955) 1048.

[44] C. I. Browne *et al.*, *J. Inorg. Nucl. Chem. 1* (1955) 254.

[45] D. Engelkemeir *et al.*, *J. Inorg. Nucl. Chem. 1* (1955) 345.

[46] G. R. Choppin, S. G. Thompson, A. Ghiorso und B. G. Harvey, *Physic. Rev. 94* (1954) 1080.

[47] M. H. Studier *et al.*, *Physic. Rev. 93* (1954) 1428.

[48] B. G. Harvey *et al.*, unveröffentlichte Ergebnisse, U.C.R.L. (1955).

[49] A. Ghiorso *et al.*, *Physic. Rev. 94* (1954) 1081.

[50] L. B. Magnusson *et al.*, *Physic. Rev. 96* (1954) 1576.

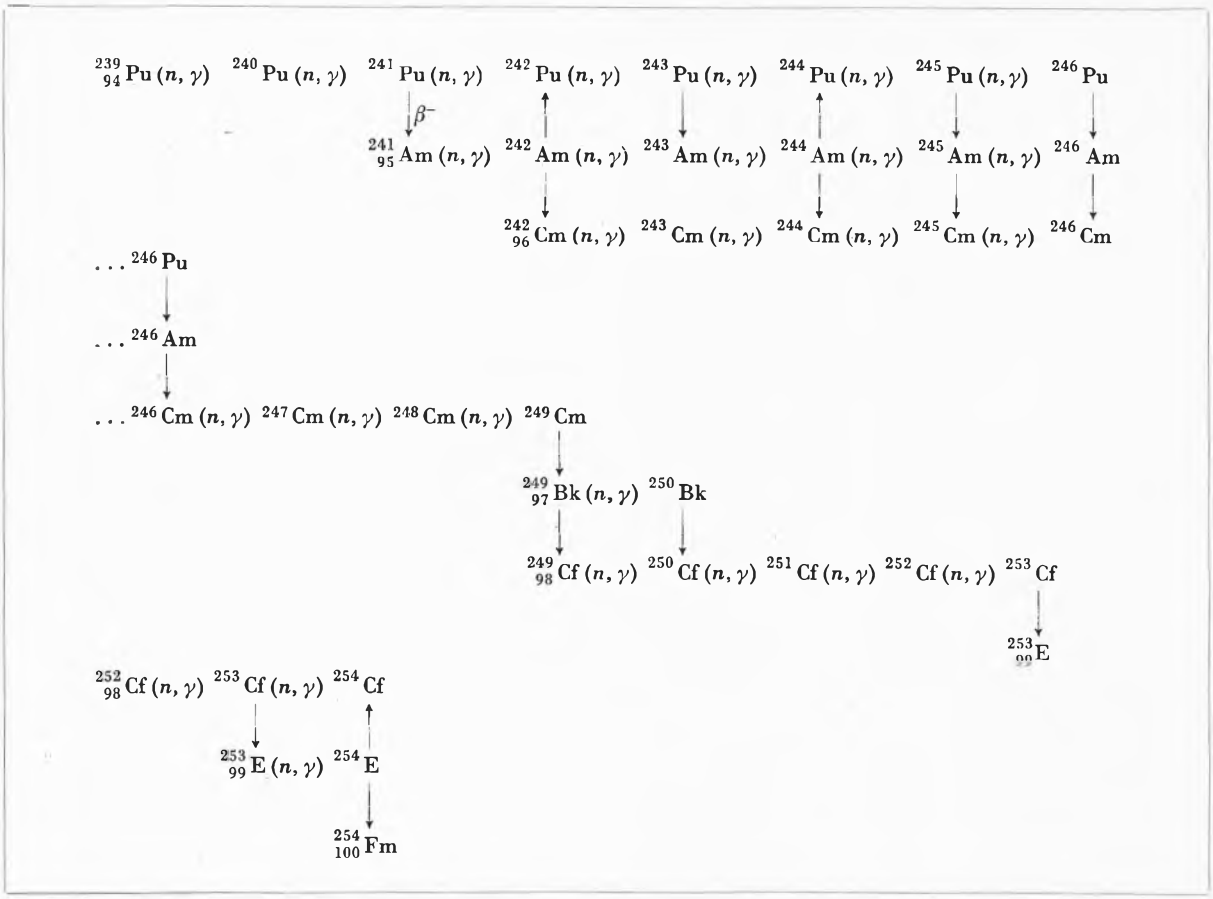


Abb. 5. Produktion höherer Transurane durch intensive Neutronenbestrahlung von Plutonium im MTR[51,53,56,56a] (die durch den α-Zerfall der β-stabilen Atomarten bewirkten rückläufigen Verzweigungen sind nicht berücksichtigt)

testen β-instabilen Isotope mit Negatronemission dieser Elemente sind.

Später sind stärkere Präparate von Einsteinium[47,51] durch mehrjährige Bestrahlung von Plutonium im "Materials Testing Reactor" (Arco, Idaho USA) produziert worden, die dann durch weitern Neutroneneinfang über einen isomeren Zustand von ^{254}E[52] zu Fermium[46,53,54,55] führen. Es findet in ^{239}Pu ein sukzessiver Neutroneneinfang statt, wobei infolge der langen notwendigen Bestrahlungszeit nur die Atomarten mit relativ langer Halbwertszeit und hohem Einfangquerschnitt die Kette weiterführen, so daß die in Abb. 5 dargestellte verzweigte Reaktionsreihe entsteht. In Tab. 2 sind die aus Plutonium, das als Pu-Al-Legierung während ungefähr drei Jahren einem Neutronenfluß von 10^{14} $n/s \cdot cm^2$ ausgesetzt wurde, isolierten Transurane und ihre Mengen zusammengestellt. Wie aus diesen Zahlen hervorgeht, bewirkt der größte Teil der Neutronen

Tab. 2. Mengen der durch multiplen Neutroneneinfang (integrierter Fluß > 10^{21} Neutronen) in ^{239}Pu (1,5 g) gebildete Transurane im MTR

Element	Menge[48]	Isotopenzusammensetzung[50,57] Atom %	Halbwertszeit
Am	57 mg	^{241}Am 13,8 ^{243}Am 86,2	α: 461 a[29] α: 7900 a[31]
Cm	29 mg	^{242}Cm 16,8 ^{244}Cm 82,1 ^{245}Cm 0,93 ^{246}Cm 0,24 ^{247}Cm < 0,004	α: 162,5 d α: 19 a α: $1{,}4 \cdot 10^4$ a[44] α: 2300 a[44] > 60 d[57]
^{241}Bk	$11 \cdot 10^{-9}$ g		β⁻: 270[51], 290 d[50]
Cf	$20 \cdot 10^{-9}$ g	^{249}Cf 4,3 ^{250}Cf 49 ^{251}Cf 11 ^{252}Cf 36	α: 400[49], 470 a[50] α: 12[49], 10 a[50] ⩾ 18 d[50] α: 2.2 a[50]
^{253}E	$7{,}5 \cdot 10^6$ dpm		α: 19,3[54], 20 d[46,47]

[47] S. G. Thompson, A. Ghiorso, B. G. Harvey und G. R. Choppin, *Physic. Rev. 93* (1954) 908.

[52] G. R. Choppin, B. G. Harvey, S. G. Thompson und A. Ghiorso, *Physic. Rev. 98* (1955) 1519.

[53] B. G. Harvey, S. G. Thompson, A. Ghiorso und G. R. Choppin, *Physic. Rev. 93* (1954) 1129.

[54] P. R. Fields *et al.*, *Physic. Rev. 94* (1954) 209.

[55] B. G. Harvey, S. G. Thompson, G. R. Choppin und A. Ghiorso, *Physic. Rev. 99* (1955) 337.

[56] P. R. Fields, M. H. Studier, H. Diamond, J. F. Mech, M. G. Ingrahm, G. L. Pyle, C. M. Stevens, S. Fried und W. M. Manning (A.N.L.); A. Ghiorso, S. G. Thompson, G. H. Higgins und G. T. Seaborg (U.C.R.L.), *Physic. Rev. 102* (1956) 180.

[56a] W. C. Bentley *et al.*, Paper P/809, in *Peaceful Uses of Atomic Energy*, 1955.

[57] C. M. Stevens *et al.*, *Physic. Rev. 94* (1954) 974.

(der über Zeit und Fläche integrierte Fluß beträgt im genannten Experiment zwischen 10^{21} und 10^{22}, d.h. nahezu 1 Mol Neutronen) Kernspaltung, so daß nur rund 5% des ursprünglich vorhandenen Plutoniums zu Transplutoniumelementen führt.

Neben der Komplexbildung mit Tributylphosphat (TBP)[47] und α-Thenoyltrifluoraceton (TTA)[58] in Extraktionsversuchen ist besonders das Verhalten von Einsteinium und Fermium in Ionenaustauschern bei Elution mit komplexbildenden Anionen untersucht[59]. Die selektivste Trennung der beiden Elemente von Californium und den niederen Transplutoniumelementen wird durch Adsorption auf Dowex-50-Kationenaustauscher und Elution mit 0,4-*m* NH_4-α-hydroxyisobutyrat (*p*H 4,25) erreicht[60,61,62]. Aus der sehr guten Übereinstimmung der Elutionspositionen mit denjenigen der entsprechenden Elemente der seltenen Erden[63] geht die Homologie von Einsteinium und Fermium mit Holmium und Erbium klar hervor (siehe Abb. 9).

17. *Element 101: Mendelevium*

Beim Versuch, auf dem Weg des sukzessiven Neutroneneinfangs zu noch höheren Transuranen als Fermium zu gelangen, stößt man bereits für das Element 101 auf unüberbrückbare Schwierigkeiten. Aus der Systematik der Kerneigenschaften der schwersten Atomarten[64] ergibt sich, daß das erste β-instabile Fermiumisotop mit Negatronzerfall die Massenzahl 259 haben wird; es muß demnach durch multiplen Neutroneneinfang mindestens ein Kern der Massenzahl 259 aufgebaut werden, damit durch Negatronzerfall ein Isotop des Elementes 101 gebildet wird:

$$\ldots {}^{254}_{100}\mathrm{Fm}\,(n,\gamma)\,{}^{255}\mathrm{Fm}\,(n,\gamma)\,{}^{256}\mathrm{Fm}\,(n,\gamma)\,{}^{257}\mathrm{Fm}\,(n,\gamma)\,{}^{258}\mathrm{Fm}\,(n,\gamma)\,{}^{259}\mathrm{Fm} \xrightarrow{\beta^-} {}^{259}101$$

Aus Abb. 6 geht hervor, daß mit zunehmender Kernladungszahl die Stabilität der Atomkerne rapid abnimmt[64]; insbesondere steigt die Wahrscheinlichkeit, daß ein Kern von selbst zerplatzt, exponential an[65,66]; der log der Halbwertszeit als Funktion von Z^2/A nimmt linear ab, wobei bei konstanter Protonenzahl *(Z)* die Kurven der Halbwertszeit ein Maximum aufweisen[67,68,69].

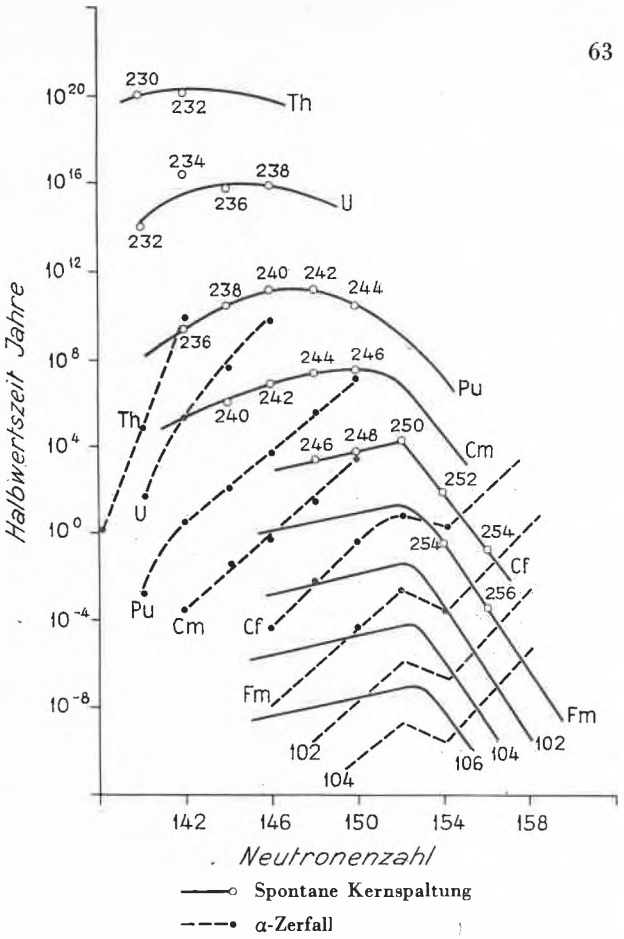


Abb. 6. Halbwertszeit für spontane Kernspaltung und α-Zerfall der schweren Atomkerne mit gerader Protonenzahl *(Z)* und gerader Neutronenzahl *(A–Z)* (nach [69])

Die Halbwertszeit für spontane Kernspaltung von ^{256}Fm beträgt nur mehr 3 h[52], während ^{254}Fm noch einen Wert von 200 Tagen[46,54] aufweist; für ^{258}Fm wird die Halbwertszeit vermutlich in der Größenordnung von Minuten liegen, so daß bei der notwendigen jahrelangen Bestrahlung im Kernreaktor der Weg zum Isotop 259 blockiert ist.

Durch Kernreaktionen mit beschleunigten α-Teilchen ist es, ausgehend von Einsteinium, möglich, die sich leicht spaltenden Fermiumisotope zu überspringen und direkt zum Element 101 zu kommen, dessen Isotope ungerade Protonenzahl und deshalb erfahrungsgemäß eine um mehrere Zehnerpotenzen größere Stabilität gegen spontane Kernspaltung besitzen. Durch Bombardierung von ^{253}E mit 48-MeV-Heliumionen des 60-inch-Zyklotrons der University of California wurden Anfang 1955 einige Atome des Elementes 101, das zu Ehren des Begründers des periodischen Systems der Elemente, des russischen Chemikers MENDELEW, den Namen Mendelevium (Mv) trägt, produziert und mit subtilen radiochemischen Methoden nachgewiesen[70]:

$${}^{253}_{99}\mathrm{E}\,(\alpha,n)\,{}^{256}_{101}\mathrm{Mv} \xrightarrow[\sim 10\,\mathrm{m}]{K} {}^{256}_{100}\mathrm{Fm}\ (\text{spont. Fission } 3\,\mathrm{h})$$

[58] L. B. MAGNUSSON und M. L. ANDERSON, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 6207.
[59] S. G. THOMPSON, B. G. HARVEY, G. R. CHOPPIN und G. T. SEABORG, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 6229.
[60] G. R. CHOPPIN, B. G. HARVEY und S. G. THOMPSON, *J. Inorg. Nucl. Chem. 2* (1956) 66.
[61] H. L. SMITH und D. C. HOFFMAN, *J. Inorg. Nucl. Chem. 3* (1956) 243.
[62] J. MILSTED und A. B. BEADLE, *J. Inorg. Nucl. Chem. 3* (1956) 248.
[63] G. R. CHOPPIN und R. J. SILVA, *J. Inorg. Nucl. Chem. 3* (1956) 153.
[64] R. A. GLASS, S. G. THOMPSON und G. T. SEABORG, *J. Inorg. Nucl. Chem. 1* (1955) 3.
[65] W. J. WHITEHOUSE und W. GALBRAITH, *Nature 169* (1952) 494.
[66] G. T. SEABORG, *Physic. Rev. 85* (1952) 157.
[67] J. R. HUIZENGA, *Physic. Rev. 94* (1954) 158.
[68] P. R. FIELDS, M. H. STUDIER, L. B. MAGNUSSON und J. R. HUIZENGA, *Nature 174* (1954) 265.
[69] A. GHIORSO, Paper P/718, *Peaceful Uses of Atomic Energy*, 1955.
[70] A. GHIORSO, B. G. HARVEY, G. R. CHOPPIN, S. G. THOMPSON und G. T. SEABORG, *Physic. Rev. 98* (1955) 1518.

Damit das Target-Einsteinium nicht durch den Chemieprozeß mitgeschleppt wird, und die Bestrahlung im Zyklotron kontinuierlich aufrechterhalten werden kann, wurden die 10^9 Atome ^{253}E elektrolytisch auf einer Goldfolie abgeschieden und von der Rückseite her mit einem stark fokussierten α-Strahl bestrahlt. Unter Ausnützung des die Kernreaktion begleitenden Rückstoßes lassen sich die wegfliegenden Produktkerne auf einer zweiten aufgepreßten Goldfolie targetfrei sammeln. Nach Lösen dieser Folie, Extraktion des $AuCl_3$ in Äthylazetat und Reinigung der Transuranfraktion durch Elution mit 6-*n* HCl von Dowex-1-Anionenaustauscher, erfolgte die Trennung der einzelnen Transuranelemente durch Elution mit NH_4-α-hydroxyisobutyrat[60] von Dowex-50-Kationenaustauscher. Abb. 7 zeigt die erhaltenen Elutionskurven. Im ganzen sind in mehreren direkt aufeinanderfolgenden Versuchen 17 spontane Kernspaltungen registriert worden, die von ^{256}Fm [52], der Tochtersubstanz von ^{256}Mv stammen; der größere Teil der spontanen Kernspaltungen liegt in der Fermiumelutionsposition, als Folge bereits vor der chemischen Trennung eingetretenen Zerfalls von ^{256}Mv, während die restlichen in der Transfermiumposition analog der seltenen Erde Thulium der erwarteten Elutionsposition des Elementes 101 entsprechen. Die schwache, den *K*-Einfang von ^{256}Mv begleitende charakteristische Röntgenstrahlung läßt sich bei der enorm kleinen Zahl vorhandener zerfallender Atome nicht beobachten (beim *K*-Einfangzerfall wird ein Hüllenelektron meist aus der *K*-Schale in den Atomkern eingefangen), so daß die Identifizierung des neuen Transurans Mendelevium nur anhand der spontanen Kernspaltung des Tochterkerns ^{256}Fm möglich war, die als sehr seltenes Ereignis in der Natur den sichern Nachweis eines einzelnen Atoms gestattet. Die genetischen Zerfallseigenschaften von ^{256}Mv sowie die Zuordnung der Elutionsposition als Ekathuliumelement sind dann mit stärkeren Präparaten an etwas mehr als 200 Atomen eindeutig bestätigt worden[71].

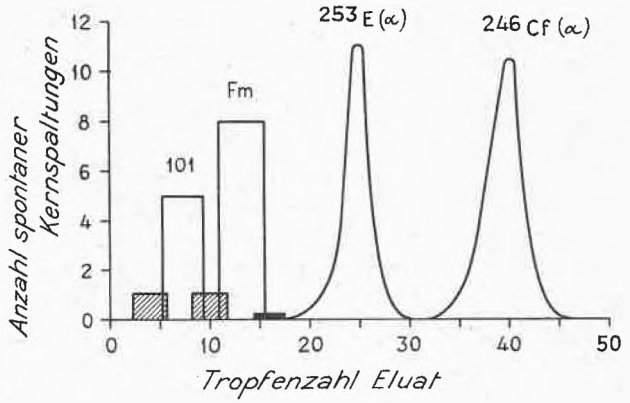


Abb. 7. Elutionskurven der Elemente 98 bis 101 von Dowex-50 mit Ammonium-α-hydroxyisobutyrat (nach [70])

[71] A. Ghiorso *et al.*, unveröffentlichte Ergebnisse, U.C.R.L. (1956).

Man kann sich fragen, wie weit die Transuranreihe noch fortgesetzt werden kann. Neben den Schwierigkeiten des chemischen Nachweises der höhern Transurane als Folge der immer kürzer werdenden Halbwertszeiten von α- und β-Zerfall sowie besonders von spontaner Kernspaltung, wodurch dem chemischen Experimentieren in der Umgebung des Elementes 106 eine Grenze gesetzt wird, müssen neue Wege zu ihrem Aufbau gesucht werden. Große Hoffnungen werden auf Kernreaktionen mit beschleunigten schweren Ionen[76a], wie Kohlenstoff-, Stickstoff- und Neonionen gesetzt; dadurch wird es möglich sein, ausgehend von Uran oder Plutonium viele Glieder der Reaktionskette zum Transuran zu überspringen, da mit einem einzigen Geschoßteilchen mehrere Nukleonen auf einmal in den getroffenen Kern eindringen[72]. Mit zyklotronbeschleunigten ^{12}C- und ^{13}C-Ionen sind in Uran Californium-Isotope[73], mit sechsfach geladenen ^{14}N-Ionen Transurane bis Einsteinium[74,75a] und mit ^{16}O-Ionen ein Isotop von Fermium[75,75a], vermutlich ^{250}Fm, produziert und nachgewiesen worden. Die Stromstärken schwerer Ionen genügend hoher Energie, die mit Zyklotronbeschleunigungsanlagen erreicht werden, sind indessen sehr klein, so daß bei dem starken Überwiegen induzierter Kernspaltung[76] die Ausbeuten schwerer Transurane verschwindend klein ausfallen. Am Radiation Laboratory in Berkeley (Calif.) wird demnächst ein riesiger Linearbeschleuniger für schwere Ionen, der sogenannte «Hilac», fertiggestellt, mit dem es möglich sein wird, starke Ionenströme von Elementen bis zu Argon mit einer Energie von etwa 12 MeV pro Nukleon zu erhalten. Mit dieser Maschine hofft man in der Reihe der Transurane weiter vorzustoßen.

2. Die Transurane – eine Gruppe chemisch ähnlicher Elemente – und ihre Stellung im periodischen System der Elemente

Bereits die Tracerexperimente mit Neptunium und Plutonium zeigten, daß die Transurane sich deutlich von ihrer damaligen Stellung im periodischen System als Ekarhenium und Ekaplatinelemente unterscheiden. Die chemische Verwandtschaft der Transurane wurde mit der Entdeckung von Americium und Curium und der Untersuchung ihrer chemischen Eigenschaften immer augenscheinlicher, und man erkannte, es mit einer den seltenen Erden ähnlichen Serie zu tun zu haben,

[72] A. Ghiorso, S. G. Thompson, K. Street und G. T. Seaborg, *Physic. Rev. 81* (1951) 154.

[73] J. H. Fremlin, K. M. Glover und J. Milsted, *J. Inorg. Nucl. Chem. 2* (1956) 265.

[74] A. Ghiorso, G. B. Rossi, B. G. Harvey und S. G. Thompson, *Physic. Rev. 93* (1954) 257.

[75] H. Atterling, W. Forsling, L. W. Holm, L. Melander und B. Aström, *Physic. Rev. 95* (1954) 585.

[75a] L. I. Guseva *et al.*, *J. Nucl. Energy 3* (1956) 341.

[76] F. Brown, M. R. Price und H. H. Willis, *J. Inorg. Nucl. Chem. 3* (1956) 9.

[76a] D. Walker, *Prog. Nucl. Physic. 4* (1955).

wobei Elektronen in die unaufgefüllte 5*f*-Schale eingebaut werden. Gemäß der BOHRSCHEN Theorie des Aufbaus der Atomhülle[77] ist zu erwarten, daß eine solche 5*f*-Übergangsserie mit 14 chemisch sehr ähnlichen Elementen in der Umgebung von Uran auftritt. Die Komplexität des theoretischen Problems ließ eine genaue Berechnung des Eintritts des ersten Elektrons in das 5*f*-Niveau nicht zu, so daß nach den Arbeiten verschiedener Theoretiker sowohl das Element 95 bis hinunter zum Element 90, Thorium, in Frage kommt[78–87].

Auf Grund des zunehmend dreiwertigen Charakters von Plutonium, Americium und Curium postulierte SEABORG[88–91] die Einordnung der Transurane in eine Actinidenserie analog der Lanthanidenserie der seltenen Erden, wobei das erste 5*f*-Elektron im Element 90, Thorium, eingebaut würde (die Elektronenkonfiguration über der Radonedelgasschale für Actinium ist: $7s^2\,6d^1$). Obschon man über den Begriff einer 5*f*-Serie für die Transurane einig ist, gehen die Meinungen über ihren Beginn noch auseinander; im Vordergrund stehen die Actiniden-[92,93], die Thoriden-[94] und die Uranidenserie[95,96]. Dies vor allem, weil die niedern Glieder: Plutonium, Neptunium, Uran, besonders aber Protactinium und Thorium sich in ihrem chemischen Verhalten von Actinium und den seltenen Erden stark unterscheiden. Die abweichenden Eigenschaften der untersten Glieder beruhen darauf, daß die Elektronenbindungsenergien des 5*f*-, 6*d*- und 7*s*-Niveaus in dieser Gegend sehr nahe beieinander liegen und sich überschneiden; für Thorium ist das 6*d*-Niveau tiefer, während es für Uran gerade etwas höher als das 5*f*-Niveau zu liegen scheint, so daß in der Nähe der Kreuzungsstelle die Energie zum Elektronenübergang von einer Schale zur andern in den Bereich der chemischen Bindungsenergien fällt[91,97]. So ist die Anzahl 5*f*-Elektronen für

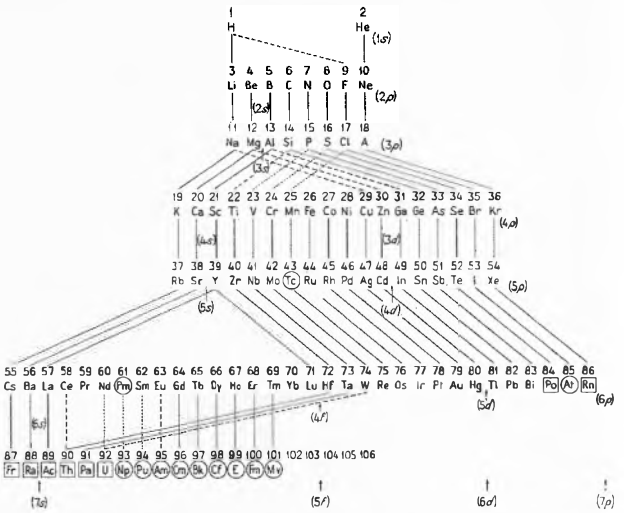


Abb. 8. Das periodische System der Elemente (die Transurane sind als Actinidenserie eingeordnet

das gasförmige Atom nicht unbedingt dieselbe wie für das gleiche Element im metallischen Zustand; und die Verhältnisse in chemischen Verbindungen, in denen Hydratations- und Gitterenergien von Bedeutung sind, brauchen in keiner direkten Beziehung zu der elementaren Elektronenkonfiguration zu stehen.

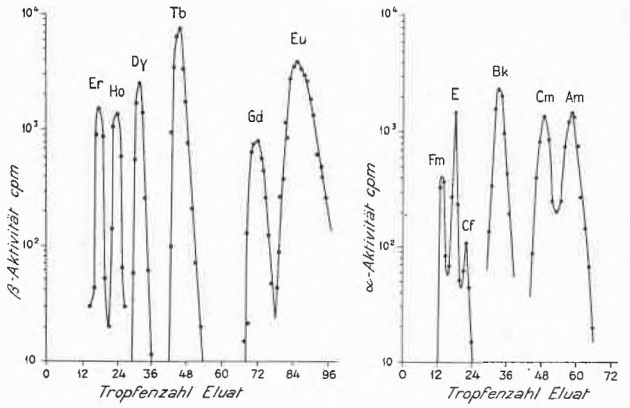
Im folgenden sei das Actinidenkonzept anhand chemischer und physikalischer Eigenschaften der Elemente oberhalb Actinium näher erläutert.

21. *Verhalten der Transurane in Ionenaustauscherharzen*[98–108]

Ein eindrückliches Bild der Analogie zwischen Actiniden und Lanthaniden gibt das Diagramm der Elutionskurven in einer Kationenaustauschersäule in Abb. 9. Abgesehen davon, daß das «Elutionsspektrum» der Lanthaniden als Ganzes gegenüber den Actiniden verschoben ist (die Lanthaniden treten später aus der

[77] N. BOHR, *Philos. Mag. 26* (1913) 1, 476.
[78] Y. SUGUIRA und H. C. UREY, *Kgl. danske Vidensk. Selsk. mat.-fysiske Medd. 7*, Nr. 13 (1926) 3.
[79] N. BOHR, *Nature 112* (1923) 29.
[80] V. KARAPETOFF, *J. Franklin Inst. 210* (1930) 609.
[81] T. Y. WU und S. GOUDSMIT, *Physic. Rev. 43* (1933) 496, *44* (1933) 727.
[82] M. GOEPPERT-MAYER, *Physic. Rev. 60* (1941) 184.
[83] V. M. GOLDSCHMIDT, *Travaux du Congrès Jubilaire Mendelew II* (1937) 387.
[84] R. SWINNE, *Z. Elektrochem. 31* (1925) 417.
[85] J. C. MCLENNAN, A. B. MCFAY und H. G. SMITH, *Proc. Roy. Soc.* (London) *A 112* (1926) 76.
[86] J. PERRIN, *Grains de Matière et de Lumière, II* 30, Hermann & Cie, Paris 1935.
[87] G. E. VILLAR, *J. Chem. Educat. 19* (1942) 329.
[88] G. T. SEABORG, *Chem. Eng. News 23* (1945) 2190, *24* (1946) 1192, *25* (1947) 358.
[89] G. T. SEABORG, *Science 104* (1946) 379; *Record Chem. Progr. 7* (1946) 1, *8* (1947) 73.
[90] G. T. SEABORG, *Sci. in Progr. 6* (1949) 80.
[91] G. T. SEABORG, *Nucleonics 5*, Nr. 5 (1949) 16.
[92] G. T. SEABORG, Paper 21.1, N.N.E.S., Div. IV, Vol. 14B (1949).
[93] G. T. SEABORG, Chap. 17, N.N.E.S., Div. IV, Vol. 14A (1954).
[94] W. H. ZACHARIASEN, Chap. 18, N.N.E.S., Div. IV, Vol. 14A (1954).
[95] F. A. PANETH, *Discovery 9* (1948) 286.
[96] M. HAISSINSKY, z. B. *Experientia 9* (1953) 117.
[97] K. STARKE, *Naturwiss. 34* (1947) 69.
[98] K. STREET und G. T. SEABORG, *J. Amer. Chem. Soc. 72* (1950) 2790.
[99] K. STREET, S. G. THOMPSON und G. T. SEABORG, *J. Amer. Chem. Soc. 72* (1950) 4832.
[100] R. M. DIAMOND, K. STREET und G. T. SEABORG, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 1461.
[101] S. G. THOMPSON, B. G. HARVEY, G. R. CHOPPIN und G. T. SEABORG, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 6229.
[102] S. W. MAYER und E. C. FREILING, *J. Amer. Chem. Soc. 75* (1953) 5647.
[103] L. WISH, E. C. FREILING und L. R. BUNNEY, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 3444.
[104] R. A. GLASS, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 807.
[105] G. R. CHOPPIN, B. G. HARVEY und S. G. THOMPSON, *J. Inorg. Nucl. Chem. 2* (1956) 66.
[106] G. R. CHOPPIN und R. J. SILVA, *J. Inorg. Nucl. Chem. 3* (1956) 153.
[107] H. L. SMITH und D. C. HOFFMAN, *J. Inorg. Nucl. Chem. 3* (1956) 243.
[108] J. MILSTED und A. B. BEADLE, *J. Inorg. Nucl. Chem. 3* (1956) 248.

Säule), besteht sehr gute Übereinstimmung der Elutionsposition entsprechender Glieder beider Reihen, wie das aus den relativen Tropfenzahlen ersichtlich ist, so daß sich die Ordnungszahl der unbekannten Transurane



Element	Tropfenzahl ×0,721	Element	Tropfenzahl
Er	13	100	13,6
Ho	17,2	99	18
Dy	23	98	22
Tb	33	97	33
Gd	52	96	49
Eu	62,6	95	58,5

Abb. 9. Elutionskurven der dreiwertigen Ionen der Lanthaniden und Actiniden von Dowex-50 (12% vernetzt, 400 mesh, 2 × 60-mm-Säule) mit 0,4-*m* Ammoniumlactat (*p*H 4,0–4,5) bei 87°C (Tropfenzahl 1 pro 2 min)[101]

nach ihren Elutionseigenschaften eindeutig bestimmen läßt. Der größere Zwischenraum zwischen Bk und Cm markiert die Serienmitte analog zu Tb und Gd mit halbaufgefülltem *f*-Niveau. Die selektive Elution der chemisch sehr ähnlichen Elemente der seltenen Erden und der Transurane beruht auf den kleinen Unterschieden im Komplexbildungsvermögen mit den Anionen der Elutionslösung einerseits und im Ionenaustauschgleichgewicht mit dem Ionenaustauscherharz andererseits, die im Zusammenhang mit der regelmäßigen Abnahme des Ionenradius von Glied zu Glied der beiden Reihen stehen (siehe Tab. 4), und die durch Multiplikation in der Säule zu einer saubern Trennung führen.

22. *Wertigkeit in wäßriger Lösung und in festen Verbindungen*

Die charakteristische Wertigkeit der Elemente einer Actinidenserie ist im Gegensatz zu einer Thoriden- oder Uranidenserie + 3, wie bei den seltenen Erden die stabile Valenzstufe in wäßriger Lösung. Das erste Glied der Actiniden, das dreiwertig auftritt, ist Uran, d.h. das dritte Actinidenelement. Thorium ist nur in festen Verbindungen, wie den Di- und Trihalogeniden[109–111] und Sulfiden[110,112] mit zum Teil metallischem Charakter, niedriger als vierwertig. Von Protactinium ist mit Röntgenanalyse ein Dioxyd, ein Tetrachlorid und Tetrafluorid identifiziert worden[113,114]; einige Versuche zeigen, daß sich Pa (V) mit starken Reduktionsmitteln, wie Zinkamalgam, in wäßriger Lösung reduzieren läßt[115–117]. Erst bei Americium ist das positiv dreiwertige Ion die stabilste Valenzstufe in wäßriger Lösung; mit zunnehmender Ordnungszahl wird die Dominanz der Dreiwertigkeit und damit die Analogie zu den seltenen Erden immer deutlicher (siehe Tab. 3.), besonders auch die Drei- und Vierwertigkeit von Bk und Tb mit einem *f*-Elektron mehr als die halbaufgefüllte 5*f*- bzw. 4*f*-Schale; letzteres ist mit 7 ungepaarten *f*-Elektronen eine besonders stabile Elektronenkonfiguration.

Die zunehmende Stabilität des positiv dreiwertigen Ions geht aus der ansteigenden Kurve der Bildungsenergien von U^{+3}, Np^{+3}, Pu^{+3} und Am^{+3} in Abb. 10 hervor, während alle fallenden Kurven der höherwertigen Ionen abnehmende Stabilität mit zunehmender Ordnungszahl anzeigen.

Die Dominanz der Dreiwertigkeit ist im Fall der Actiniden nicht so stark ausgeprägt wie bei den Lanthaniden;

[109] E. Hayek und Th. Rehner, *Experientia 5* (1949) 114.
[110] J.S. Anderson und R.W.M. D'Eye, *J. Chem. Soc. 1949*, 244.
[111] E. Hayek, Th. Rehner und A. Franck, *Mh. Chem. 82* (1951) 575.
[112] E.D. Eastman, L. Brewer, L.A. Bromley, P.W. Gilles und N.L. Lofgren *J. Amer. Chem. Soc. 72* (1950) 4019.
[113] R. Elson, S. Fried, P. Sellers und W.H. Zachariasen, *J. Amer. Chem. Soc. 72* (1950) 5791.
[114] R. Elson, Chap. 5, N.N.E.S., Div. IV, Vol. 14A (1954).
[115] G. Bouissières und M. Haissinsky, *J. Chem. Soc. 1949*, 256.
[116] M. Haissinsky und G. Bouissières, *Bull. Soc. Chim. France 18* (1951) 146.
[117] S. Fried und J.C. Hindman, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 4863.

Tab. 3. Wertigkeit der Lanthaniden und Actiniden

Zahl in Klammern bedeutet nur in fester Verbindung nachgewiesen; kursive Zahl ist die stabilste Wertigkeit in wäßriger Lösung

Ordnungszahl	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Element	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Wertigkeit						2	2							2	
	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		4	4						4						
Ordnungszahl	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101		
Element	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	E	Fm	Mv		
Wertigkeit	*3*	(3)	(3?)	3	3	3	*3*	*3*	*3*	*3*	*3*	*3*	3		
		4	4	4	4	*4*	(4)		4						
			5	5	*5*	5	5								
				6	6	6	6								

daraus darf aber nicht ohne weiteres geschlossen werden, es handle sich bei den zusätzlich abgegebenen innern Elektronen eher um $6d$- als um $5f$-Elektronen, da auch

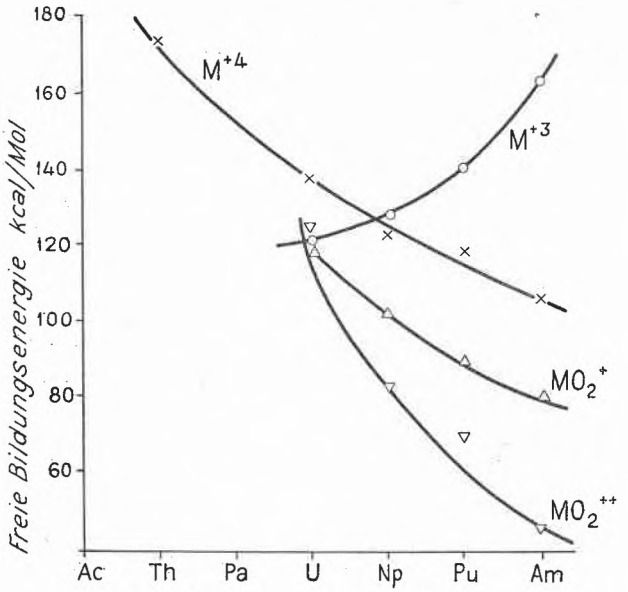


Abb. 10. Freie Bildungsenergie der Ionen von Thorium bis Americium[118]

bei den seltenen Erden $4f$-Elektronen für Redoxreaktionen verwendbar sind, so daß am Anfang und in der Mitte der Lanthanidenserie Ionen von der Dreiwertigkeit abweichen.

23. *Kristallchemische Eigenschaften*

Trotz der Schwierigkeiten, die die Radioaktivität, besonders die durchdringenden γ-Strahlen der Transurane für die röntgenographische Strukturanalyse mit sich bringen, sind durch ZACHARIASEN[119] und Mitarbeiter viele Verbindungen der Actiniden in ihrer Struktur aufgeklärt worden, wobei die Verbindungen zum Teil in Mengen von einigen wenigen Mikrogramm direkt in den Röntgenkapillaren hergestellt werden[120].

Viele Kristallverbindungen der Actiniden weisen das gleiche Kristallgitter wie die entsprechenden seltenen Erden auf. So kristallisieren die Trifluoride von Ac, U, Np, Pu, Am[132] und Cm[123], die Trichloride von Ac, U, Np, Pu und Am hexagonal wie LaF_3; die Sesquioxyde von Ac[130], Pu[131] und Am[132] sind in der hexagonalen, diejenigen von Pu[133], Am[132] und Cm[121] auch in der kubischen Modifikation von La_2O_3 erhalten worden. Die Oxychloride von Ac[124], Pu[124] und Am[132] zeigen wie viele Lanthaniden[122] die gleiche Struktur wie LaOCl. Alle diese Daten stehen im Einklang mit dem Actinidenkonzept; im Gegensatz dazu bilden die isostrukturellen Reihen der Verbindungen der höherwertigen Ionen eine wichtige Stütze der Thoridenhypothese. So bilden alle Elemente von Th bis zu Cm[121] ein kubisches Dioxyd; die monoklinen Tetrafluoride[124] von Th, U, Np, Pu und Am[125] und die tetragonalen Tetrachloride von Th, Pa, U und Np kristallisieren in den gleichen entsprechenden Gittern. Aber auch die Hexafluoride von U, Np[127] und Pu[128,129] und Verbindungen mit sechswertigen Ionen, wie $Na(XO_2)(C_2H_3O_2)_3$ (X = U, Np, Pu und Am[126]). zeigen diese enge kristallographische Verwandtschaft, Die aus den Kristallabständen bestimmten Ionenradien der Actiniden weisen eine ähnliche regelmäßige Abnahme mit zunehmendem Einbau von Elektronen in die f-Schale auf, wie das bei den seltenen Erden als sogenannte Lanthanidenkontraktion bekannt ist (siehe Tab. 4).

Im Gegensatz zu den Kristallverbindungen haben die Actinidenmetalle strukturell einen ganz eigenen Charakter. Alle Elemente von Actinium bis Curium sind als reine Metalle hergestellt worden, meist durch Reduktion der Fluoride mit den Erdalkalimetallen Mg, Ca und besonders Ba im Hochvakuum bei Temperaturen zwischen 1000 und 1200 °C[134,139]. Die Metalle sind sehr reaktionsfähig und stark elektropositiv, was sie an die Seite der seltenen Erdmetalle stellt.

Mit Ausnahme von Actinium[135] (kubisch flächenzentriert[136]) und Thorium (kubisch flächenzentriert)

Tab. 4. Ionenradien und metallische Radien der Actiniden

Element	Ionenradius (Å) $\times^{+3}$	$\times^{+4}$	Metallischer Radius (Å) mit Valenzzustand ( ).	
Ac	1,11		1,88	(+3)
Th	1,08	0,99	1,79	(+4)
Pa	(1,05)	0,96	1,63	(+5)
U	1,03	0,93	1,54	(+6)
Np	1,01	0,92	1,50	(+6)
Pu	1,00	0,90		
Am	0,99	0,89	1,82	(+3)
Cm	0,98			

[118] B.B. CUNNINGHAM, Paper P/726 in *Peaceful Uses of Atomic Energy*, 1955.
[119] W.H. ZACHARIASEN, Chap. 18, N.N.E.S., Div. IV, Vol. 14 A (1954).
[120] S. FRIED und W.H. ZACHARIASEN, Paper P/730 in *Peaceful Uses of Atomic Energy*, 1955.
[121] L.B. ASPREY, F.H. ELLINGER, S. FRIED und W.H. ZACHARIASEN, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 1707.
[122] D.H. TEMPLETON und C.H. DAUBEN, *J. Amer. Chem. Soc. 75* (1953) 6069.
[123] L. B. ASPREY und F. H. ELLINGER, U.S.-A.E.C.-Report, A.E.C.D. 3627.
[124] W.H. ZACHARIASEN, *Acta Crystallogr. 2* (1949) 388.
[125] L.B. ASPREY, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 2019.
[126] L.B. ASPREY, S.E. STEPHANOU und R.A. PENNEMAN, *J. Amer. Chem. Soc. 73* (1951) 5715.
[127] W.H. ZACHARIASEN, U.S.-A.E.C.-Report, M.D.D.C. 1151.
[128] J. MALM und B. WEINSTOCK, Paper P/733 in *Peaceful Uses of Atomic Energy*, 1955.
[129] B. WEINSTOCK und J. MALM, *J. Inorg. Nucl. Chem. 2* (1956) 380.
[130] W.H. ZACHARIASEN, *Acta Crystallogr. 2* (1949) 388.
[131] D.H. TEMPLETON und C.H. DAUBEN, U.S.-A.E.C.-Report, U.C.R.L. 1886 (1952).
[132] D.H. TEMPLETON und C.H. DAUBEN, *J. Amer. Chem. Soc. 75* (1953) 4560.
[133] W.H. ZACHARIASEN, U.S.-A.E.C.-Report, C.K. 1530.
[134] S. FRIED und N. DAVIDSON, *J. Amer. Chem. Soc. 70* (1948) 3539.
[135] J.A. STITES, M.L. SOLUTSKY und B.D. STONE, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 237.
[136] J.D. FARR, A.L. GIORGI, R.K. MONEY und M.G. BOWMAN, U.S.-A.E.C.-Report, L.A. 1545 (1953).

Tab. 5. Eigenschaften der Plutonium-Modifikationen[144]

Modifikation	Umwandlungspunkt (°C)	Kristallstruktur (Å)		Dichte (g/cm³)
α	$\alpha \rightarrow \beta$ 122 ± 2	?		19,74 (25 °C)
β	$\beta \rightarrow \gamma$ 206 ± 3	?		17,69 (150 °C)
γ		o-rhombisch	$a = 3{,}160$	17,19 (210 °C)
	$\gamma \rightarrow \delta$ 319 ± 5		$b = 5{,}762$	
			$c = 10{,}141$	
δ	$\delta \rightarrow \delta'$ 451 ± 4	kubisch-flächenzentriert	$a = 4{,}637$	15,92 (320 °C)
δ'		tetraedrisch	$a = 4{,}701$	15,99 (465 °C)
	$\delta' \rightarrow \varepsilon$ 476 ± 5		$b = 4{,}489$	
ε	$\varepsilon \rightarrow$ Schmelze 639 ± 2	kubisch-raumzentriert	$a = 3{,}638$	16,48 (500 °C)

weichen die Raumtemperaturmodifikationen der Actiniden von den üblichen dichtest gepackten Metallstrukturen ab: Protactinium[137] (tetragonal körperzentriert[138], Uran (orthorhombisch) und Neptunium[134] (orthorhombisch[140]) haben alle verschiedene, eigene Strukturen, die sich auf mehr oder weniger starke Deformation des kubisch oder hexagonalen Gitters zurückführen lassen. Alle Actinidenmetalle haben eine ausgeprägte Neigung zu Allotropie; das schönste Beispiel liefert Plutonium mit sechs Modifikationen (siehe Tab. 5)[141–144]. Die genauen Umwandlungstemperaturen wurden anhand der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität ermittelt[145]. Bemerkenswert ist die starke Dichteabnahme der α-Modifikation mit nahezu 20 g/cm³ auf rund 16 der δ-Modifikation, ebenso einzigartig ist der negative thermische Ausdehnungskoeffizient zwischen 320 und 475 °C. Beide Umstände bewirken bei der Warmverformung von Plutonium erhebliche Volumenänderungen, was mit den stark verschiedenen mechanischen Eigenschaften der vielen Phasen die Metallurgie von Plutonium schwierig gestaltet. Americium[139] ist das erste Actinidenelement mit lanthanähnlichen Eigenschaften im Elementarzustand: es kristallisiert wie La, Pr und Nd[147] in doppelt hexagonaler dichtester Packung ($a = 36{,}42$ Å, $c = 11{,}76$ Å)[146]; der metallische Radius von 1,82 Å und die magnetische Suszeptibilität von $1000 \cdot 10^{-6}$ cgs stehen im Einklang mit drei an der Bindung beteiligten Elektronen. Von Curium[148] ist nur die Dichte bekannt, die den erstaunlich kleinen Wert von 7 g/cm³ hat.

24. *Lichtabsorption, Fluoreszenz und Emissionsspektren*

Die Absorptionsspektren wäßriger Lösungen von Uran[149], Neptunium[150], Plutonium[151–154] und Americium weisen sehr scharfe Banden auf, die bei Kristallen beinahe zu Linien verengert sind. Diese scharfen Absorptionsbanden erlauben die Anwendung spektrophotometrischer Methoden zur quantitativen Analyse der entsprechenden Ionen. Im Gegensatz zu den *d*-Übergangsserien der Eisen-, Palladium- und Platingruppe sind ähnliche Spektren mit scharfen Absorptionsbanden bei den Ionen mit mehr als einem $4f$-Elektron der seltenen Erden bekannt; die scharfen Übergänge beruhen auf der Anregung von *f*-Elektronen, die durch die äußern *s*- und *p*-Elektronen weitgehend abgeschirmt sind[155 156].

Das Spektrum von Am (III)[157–159] zeigt bis in die Feinstruktur große Ähnlichkeit mit dem Homologen Eu (III). Analog steht Cm (III) mit einem bedeutend einfacheren, ins UV verschobenen Spektrum[160], was durch den stabilisierten Grundzustand des halbaufgefüllten *f*-Niveaus mit sieben ungepaarten Elektronen bedingt ist, Gd (III) an der Seite. Uran-, Neptunium- und Plutoniumionen absorbieren stark im sichtbaren Licht, so daß ihre Lösungen alle intensiv gefärbt sind: U^{+3} rot, U^{+4} grün, UO_2^{+2} gelb, Np^{+3} blaßpurpur, Np^{+4} gelbgrün, NpO_2^{+} grünblau, NpO_2^{+2} blaßrosa; Pu^{+3} blau, Pu^{+4} braun, PuO_2^{+} nahezu farblos, PuO_2^{+2} schwach braun. Die IR-Spektren der isoelektronischen Ionen U(IV), Np(V), Pu(VI) und U(III), Np(IV), Pu(V) lassen sich auf die Elektronenkonfiguration $5f^2$ bzw. $5f^3$ zurück-

[137] A. V. Grosse und M. Agruss, *J. Amer. Chem. Soc. 56* (1934) 2200. R. E. Elson, S. Fried und P. A. Sellers, U.S.-A.E.C.-Report, A.N.L. 4593 (1951).
[138] W. H. Zachariasen, U.S.-A.E.C.-Report, A.E.C.D. 3113 (1951).
[139] E. F. Westrum und L. Eyring, *J. Amer. Chem. Soc. 73* (1951) 3399.
[140] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr. 5* (1952) 660.
[141] C. S. Smith, *Physic. Rev. 94* (1954) 1068; *Metal Progr. 65* (1954) 81.
[142] W. B. H. Lord, *Nature 173* (1954) 534.
[143] J. G. Ball, J. A. L. Robertson, P. Mardon, J. A. Lee und E. T. Adams, *Nature 173* (1954) 535.
[144] E. R. Jette, *J. Chem. Physics 23* (1955) 365.
[145] J. K. Dawson, *J. Chem. Soc. 1954*, 3393.
[146] P. Graf, B. B. Cunningham *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 2340.
[147] F. H. Spedding, A. H. Daane und K. W. Herrmann, *Acta Crystallogr. 9* (1956) 559.
[148] J. C. Wallman, W. W. T. Crane und B. B. Cunningham, *J. Amer. Chem. Soc. 73* (1951) 493.
[149] J. J. Howland, "Absorptionspectra of Uranium", N.N.E.S., Div. VIII, Vol. 6 (im Druck).
[150] J. C. Hindman, L. B. Magnusson und T. J. LaChapelle, Paper 15.2, N.N.E.S., Div. IV, Vol. 14B (1949); *J. Amer. Chem. Soc. 71* (1949) 687, *73* (1951) 1744.
[151] J. C. Hindman, Paper 4.4, N.N.E.S., Div. IV, Vol. 14B (1949).
[152] R. E. Connick *et al.*, Paper 4.20, N.N.E.S., Div. IV, Vol. 14B (1949).
[153] G. E. Moore und K. A. Kraus, Paper 4.22, N.N.E.S., Div. IV, Vol. 14B (1949).
[154] R. E. Betts und B. G. Harvey, *J. Chem. Physics 16* (1948) 1089.
[155] S. Freed, *Physic. Rev. 38* (1931) 2122.
[156] J. H. Van Vleck, *J. Physic. Chem. 41* (1937) 67.
[157] S. F. Stephanou, J. P. Nigon und R. A. Penneman, *J. Chem. Physics 21* (1953) 42.
[158] B. J. Stover, J. G. Conway und B. B. Cunningham, *J. Amer. Chem. Soc. 73* (1951) 491.
[159] S. Freed und F. J. Leitz, *J. Chem. Physics 17* (1949) 540.
[160] L. B. Werner und I. Perlman, Paper 22.5, N.N.E.S., Div. IV, Vol. 14B (1949).

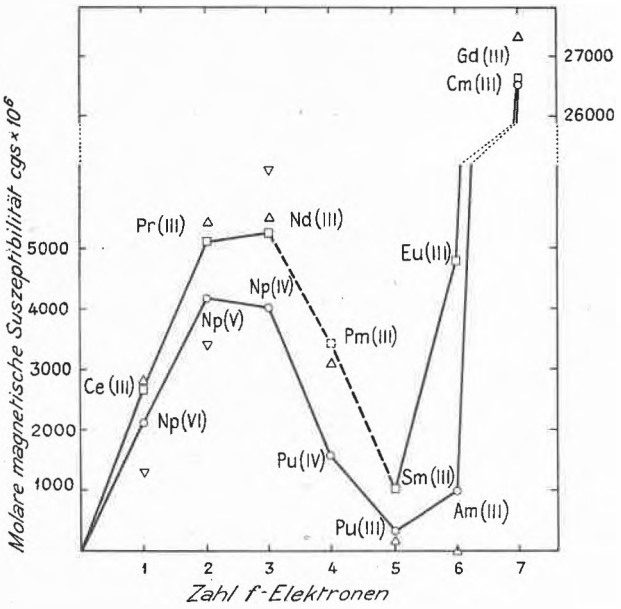
führen[161]. NpO_2^+ und PuO_2^{+2} haben analoge Absorptionsbanden, während sie bei NpO_2^{+2} mit nur einem Elektron über der Radonkonfiguration fehlen[162].

Mischkristalle von $AmCl_3$ in Lanthantrichlorid[163] und desgleichen von $PuCl_3$[164] fluoreszieren unter Selbstanregung durch die Radioaktivität von ^{241}Am bzw. ^{239}Pu; einige Fluoreszenzlinien stimmen mit Absorptionslinien genau überein und stellen vermutlich Übergänge in den Grundzustand dar.

Obschon gerade die Emissionsspektren in unmittelbarem Zusammenhang mit dem Bau der Elektronenhülle stehen, lassen sich im Fall der Actiniden infolge der linienreichen, komplizierten Spektren bis jetzt nur wenige sichere Aussagen über die Elektronenkonfiguration machen. Am eingehendsten sind die Thoriumspektren untersucht. Die Elektronenkonfiguration des gasförmigen Thoriumatoms ist nach dem Th-I-Spektrum zu schließen ($6d^2\,7s^2$); es besitzt demnach kein $5f$-Elektron. Im Th-II-Spektrum[165-167] sind für das einfach geladene Ion die untersten Energiezustände ($6d\,7s^2$)-, ($6d^2\,7s$)- und ($6d^3$)-Konfigurationen zuzuschreiben; einige niedere Zustände lassen sich indessen auf ($5f\,7s^2$) und ($5f\,6d\,7s$) zurückführen. Die Übergänge in Th^{+2} und Th^{+3} ergeben sehr kleine Energieunterschiede für $6d$- und $5f$-Elektronen[168-172], z. B. liegen $^3F_2(6d^2)$ und $^3H_4$ ($5f\,6d$) im Th-III-Spektrum nur 809,9 cm^{-1} oder rund 2,3 kcal/Mol auseinander[172]. Im Fall von Uran sind im Bogenspektrum gegen 9000 Linien ausgemessen[173, 173a]; die niedrigsten Terme führen alle zu Elektronenzuständen mit drei $5f$-Elektronen[174, 175]; dasselbe gilt für das U-II-Spektrum[176, 177]. Die Emissionsspektren der Transurane zeigen Ähnlichkeit mit denjenigen der homologen seltenen Erden. Der Grundzustand von Pu^{+1} [178, 179] ist identisch mit dem von Sm^{+1}, ebenso scheint aus dem Am-I-Spektrum der Grundzustand für das gasförmige Americium in enger Analogie zu Eu zu stehen[180]. Von Curium ist das Spektrum beobachtet, aber nicht analysiert worden[181].

25. *Magnetische Eigenschaften*

Die ungepaarten Elektronen in den Actiniden führen zu Paramagnetismus, so daß man aus der magnetischen Suszeptibilität Aufschluß über die Elektronenverhältnisse erhält. Jedes ungepaarte Elektron führt ungeachtet der Elektronenschale, in der es sich befindet, zu paramagnetischem Verhalten des Atoms oder Ions; infolge der verschieden starken Abschirmung des *d*- und *f*-Niveaus durch die Außenelektronen ergeben sich indessen quantitative Unterschiede. Die magnetische Suszeptibilität läßt sich für gasförmige Atome berechnen[182], wobei sie im Fall eines *f*-Elektrons eine Funktion des gesamten Drehimpulses des Atoms ist, während sie sich im Fall eines *d*-Elektrons fast ausschließlich aus dem Anteil des Elektronenspins zusammensetzt. Während diese vereinfachte Theorie bei den meisten seltenen Er-



▽ theoretischer Wert für *d*-Elektronen
△ theoretischer Wert für *f*-Elektronen
□ experimenteller Wert für Lanthaniden
○ experimenteller Wert für Actiniden

Abb. 11. Molare magnetische Suszeptibilität von Ionen der Actiniden und Lanthaniden[183-186] (nach [93])

[161] R. Rohmer, R. Freymann, A. Chevet und P. Hamon, *Bull. Soc. Chim. France 1952* 603.
[162] D. M. Gruen, *J. Chem. Physics 20* (1952) 1818.
[163] D. M. Gruen, J. G. Conway, R. D. McLaughlin und B. B. Cunningham, *J. Chem. Physics 24* (1956) 1115.
[164] B. B. Cunningham, D. M. Gruen, J. G. Conway und R. D. Mc Laughlin, *J. Chem. Physics 24* (1956) 1275.
[165] J. R. McNally, G. R. Harrison und H. B. Park, *J. Opt. Soc. Amer. 32* (1942) 334.
[166] J. R. McNally, *J. Opt. Soc. Amer. 35* (1945) 390.
[167] T. L. de Bruin, P. Schuurmans und P. F. A. Klinkenberg, *Z. Physik 121* (1943) 667, *122* (1944) 23.
[168] R. J. Lang, *Canad. J. Res. A 14* (1946) 43.
[169] T. L. de Bruin und P. F. A. Klinkenberg, *Proc. Acad. Sci Amsterdam 43* (1948) 581.
[170] T. L. de Bruin, P. F. A. Klinkenberg und P. Schuurmans, *Z. Physik 118* (1941) 58.
[171] P. A. F. Klinkenberg und R. J. Lang, *Physica 15* (1949) 774.
[172] P. A. F. Klinkenberg, *Physica 16* (1950) 185, 618.
[173] C. C. Kiess, C. J. Humphreys und D. D. Laun, *J. Res. Nat. Bur. Standards 37* (1946) 57.
[173a] J. J. Katz und E. Rabinowitch, "*The Chemistry of Uranium*", in Chap. 22, N.N.E.S., Div. VIII, Vol. 5 (1950).
[174] P. Schuurmans, *Physica 11* (1946) 419.
[175] P. Schuurmans, J. C. van den Bosch und N. Dijkwel, *Physica 13* (1947) 117.
[176] J. R. McNally, *Physic. Rev. 77* (1950)417.
[177] J. C. van den Bosch, *Physica 15* (1949) 503; *Physic. Rev. 80* (1950) 100.
[178] P. M. Griffin und J. R. McNally, *J. Opt. Soc. Amer. 45* (1955) 63.
[179] J. R. McNally, *J. Opt. Soc. Amer. 45* (1955) 901.
[180] M. Fred und F. S. Tomkins, *J. Opt. Soc. Amer. 44* (1954) 824.
[181] J. G. Conway, M. F. Moore und W. W. T. Crane, *J. Opt. Soc. Amer. 73* (1951) 1308.
[182] F. Hund, *Z. Physik 33* (1925) 855.
[183] J. J. Howland und M. Calvin, *J. Chem. Physics 18* (1950) 239.
[184] W. W. T. Crane, J. C. Wallmann und B. B. Cunningham, U.S.-A.E.C.-Report, U.C.R.L. 846 (1950).
[185] W. W. T. Crane und B. B. Cunningham, U.S.-A.E.C.-Report, U.C.R.L. 1220 (1951).
[186] P. Graf, B. B. Cunningham *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 2340.

den recht gut die experimentellen Daten wiedergibt, sind die Einflüsse der Lösungs- und Kristallumgebung auf die innern Elektronen bei den Actiniden nur unvollständig abgeschirmt. Obschon, wie man aus Abb. 11 sieht, zum Teil große Abweichungen von den theoretischen Werten vorliegen, ist der Kurvenverlauf der magnetischen Suszeptibilität von Ionen gleicher Elektronenzahl über der entsprechenden Edelgaskonfiguration für die Actiniden und Lanthaniden recht ähnlich; die Punkte für Am(III) und Gd(III) decken sich nahezu. Die starken Abweichungen von Sm(III) und Eu(III) vom theoretischen Wert kommen bei Anwendung einer verbesserten Theorie von VAN VLECK und FRANCK[187] zu guter Übereinstimmung, besonders auch das verlangte Minimum in der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität.

Die experimentellen Arbeiten und Interpretationen über das magnetische Verhalten der Actiniden sind sehr zahlreich[188, 189]; im allgemeinen stehen die magnetischen Eigenschaften in besserem Einklang mit dem Actinidenkonzept, als man dies aus dem generellen chemischen Verhalten erwartet hätte. ThS und Th_2S_3 sind im Gegensatz zu den Cerverbindungen nicht paramagnetisch, sondern leicht diamagnetisch[190, 191], was auf das Vorhandensein von $6d$-Elektronen schließen läßt. Eine große Zahl magnetischer Messungen sind an U(III)- und U(IV)-Verbindungen vorgenommen worden[192–204], wobei die meisten auf $6d$-Elektronenkonfigurationen zurückgeführt werden[199, 200, 203, 204]; einzelne Ergebnisse, so die Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität von U(IV)-Sulfat und -Oxalat und Messungen von paramagnetischer Resonanzabsorption an UCl_3 in Lanthantrichlorid[213], deuten indessen auf das Vorhandensein von $5f$-Elektronen[196]. Die magnetische Suszeptibilität der untersuchten Plutonium-[205] und Neptuniumverbindungen läßt sich größtenteils mit reinen $5f$-Konfigurationen erklären: Pu^{+3} $(5f^5)$[206], Pu^{+4} $(5f^4)$[207]; NpO_2^{+1}, PuO_2^{+2} $(5f^2)$[208, 209], NpO_2^{+2} $(5f^1)$[208], wobei paramagnetische Resonanzversuche an Mischeinkristallen[210–213] die Theorie der Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität[214, 215] bestätigen. In PuF_6 sind, nach der kleinen, nahezu temperaturunabhängigen Suszeptibilität zu schließen, die beiden an der Bindung beteiligten Elektronen im Gegensatz zu den isoelektronischen Ionen U^{+4}, NpO_2^{+1} und PuO_2^{+2} gepaart[216].

Zusammenfassend bestätigen sehr viele chemische und physikalische Eigenschaften die Actinidenhypothese; vor allem verkörpert Curium ohne Zweifel das Element mit sieben $5f$-Elektronen, d.h. mit halbaufgefüllter $5f$-Schale, und die Transcuriumelemente sind direkte Homologe der seltenen Erden der zweiten Hälfte der Lanthanidenserie. Die niederen Elemente der Actiniden lassen sich indessen nicht ohne weiteres mit den entsprechenden Gliedern der Lanthaniden vergleichen, auch wenn gerade die neuern Interpretationen der magnetischen Eigenschaften und die Analysen der Emissions- und Absorptionsspektren auf das Vorhandensein von $5f$-Elektronen in Plutonium-, Neptunium- und einzelnen Uranverbindungen schließen lassen; denn die Elektronenkonfiguration hängt hier, wie dies deutlich aus den Elektronenzuständen der Thoriumspektren hervorgeht, infolge der geringen Energieunterschiede zwischen dem $6d$- und $5f$-Niveau vom Ionisationszustand und den chemischen Bindungsverhältnissen ab. In Anbetracht dieser komplexen Elektronenverhältnisse und der Tatsache, daß das chemische Verhalten der Elemente wohl im allgemeinen von den Außenelektronen bestimmt ist, aber nicht vollständig durch sie beherrscht wird, ist ein Vorschlag CORYELLS[217] noch erwähnenswert, der die Elemente oberhalb Radon rein nach der allgemeinen chemischen Verwandtschaft ins periodische System einordnet (vgl. Abb. 8): Radium gehört in die Gruppe der Erdalkalien; Actinium ist wie Yttrium verwandt mit Lanthan und der Gruppe der seltenen Erden; Thorium hat wohl gemeinsame Eigenschaften mit Cer, es steht indessen Hafnium viel näher, und Protactinium kann nur als ein Homologes der d-Übergangselemente Niob und Tantal zwanglos eingeordnet werden; Uran, Neptunium und Plutonium bilden eine eigene, eingeschobene Übergangsgruppe zwischen der begonnenen $6d$-Serie von Thorium und Protactinium und der bei Curium rein dastehenden $5f$-Serie.

[187] J.H. VAN VLECK und A. FRANCK, *Physic. Rev. 34* (1929) 1494, 1625.
[188] J.K. DAWSON und G.R. HALL, Paper P/440, *Peaceful Uses of Atomic Energy*, 1955.
[189] J.K. DAWSON, *Nucleonics 10*, Nr. 9 (1952) 39.
[190] M. CALVIN, in E.D. EASTMAN *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc. 72* (1950) 4019, 2248.
[191] J.K. DAWSON und R.D'EYE in [189].
[192] R. LAWRENCE, *J. Amer. Chem. Soc. 56* (1934) 776.
[193] W. SUCKSMITH, *Philos. Mag. 14* (1935) 1115.
[194] H. HARALDSEN und R. BAKKEN, *Naturwiss. 28* (1940) 127.
[195] H. BOMMER, *Z. anorg. Chem. 247* (1941) 249.
[196] C.A. HUTCHISON und N. ELLIOTT, *J. Chem. Physic. 16* (1948) 920; *Physic. Rev. 73* (1948) 1229.
[197] L. SACCONI, *Atti. Accad. naz. Lincei 6* (1949) 639.
[198] N. ELLIOTT, *Physic. Rev. 76* (1949) 431.
[199] J.K. DAWSON und M.W. LISTER, *J. Chem. Soc. 1950*, 2181.
[200] W. TRZEBIATOWSKI und P.W. SELWOOD, *J. Amer. Chem. Soc. 72* (1950) 4504.
[201] J.K. DAWSON, *J. Chem. Soc. 1951*, 429.
[202] R. STOENNER und N. ELLIOTT, *J. Chem. Physics 19* (1951) 950.
[203] J.K. DAWSON, *J. Chem. Soc. 1951*, 2889, *1952*, 1185.
[204] J.K. DAWSON und M.W. LISTER, *J. Chem. Soc. 1952*, 5041.
[205] M. CALVIN *et al.*, Paper 4.23, N.N.E.S., Div. IV, Vol. 14B (1949).
[206] J.K. DAWSON, C.J. MANDLEBERG und D. DAVIES, *J. Chem. Soc. 1951*, 2047.
[207] J.K. DAWSON, *J. Chem. Soc. 1952*, 1882.
[208] D.M. GRUEN und C.A. HUTCHISON, *J. Chem. Physics 22* (1954) 386.
[209] J.K. DAWSON, *J. Chem. Soc. 1952*, 2705.
[210] B. BLEANEY, P.M. LLEWELLYN, M.H.L. PRYCE und G.R. HALL, *Philos. Mag. 45* (1954) 773, 992.
[211] C.A. HUTCHISON und W.B. LEWIS, *Physic. Rev. 95* (1954) 1096.
[212] S.N. GOSH, W. GORDY und D.G. HILL, *Physic. Rev. 96* (1954) 36.
[213] C.A. HUTCHISON, P.M. LLEWELLYN, E. WONG und P. DORAIN, *Physic. Rev. 102* (1956) 292.
[214] R.J. ELLIOTT, *Physic. Rev. 89* (1953) 659.
[215] J.C. EISENSTEIN und M.H.L. PRYCE, *Proc. Roy. Soc.* (London) *A 229* (1955) 20.
[216] D.M. GRUEN, J.G. MALM und B. WEINSTOCK, *J. Chem. Physics 24* (1956) 905.
[217] C.D. CORYELL, *Record Chem. Progr. 12* (1951) 55.

La liaison hydrogène et son aspect stéréochimique*

Par R. Jaunin, Dr ès sc., chargé de cours

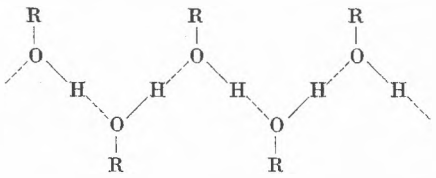
Laboratoire de Chimie organique de l'Université de Lausanne

Bien que l'idée de liaison hydrogène ait été formulée dès 1902 dans les travaux de Werner[1] et dès 1910 dans ceux de Pfeiffer[2], le terme même de «liaison hydrogène» a été introduit en chimie en 1920 par les Américains Latimer et Rodebush[3]. Ces chimistes montrèrent notamment que l'hypothèse de la liaison hydrogène permet d'interpréter les propriétés de composés fortement associés tels que l'acide fluorhydrique. On sait, en effet, que cet acide forme des polymères $(H–F)_n$ aussi bien en phase gazeuse qu'en phase liquide ou solide ; il faut donc admettre que chaque atome H est attiré par deux atomes F à la fois :

$$\cdots H–F\cdots H–F\cdots H–F\cdots H–F\cdots$$

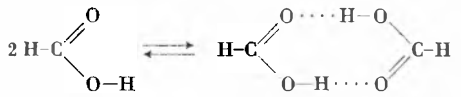
L'atome H constitue ainsi une sorte de liaison entre deux atomes F, d'où le terme de «liaison hydrogène» ou «pont hydrogène».

On explique de même les associations moléculaires de l'eau, de l'ammoniac, de l'acide cyanhydrique, ainsi que celles d'un très grand nombre de composés organiques[4]. Par exemple, dans les alcools cristallisés, les molécules sont associées par des liaisons hydrogène et forment de longues chaînes du type :



Une telle structure serait tout à fait stable en phase solide, tandis qu'en phase liquide on suppose qu'il y a constamment des liaisons hydrogène qui se rompent tandis que d'autres se forment.

Il existe également des composés qui s'associent en ne donnant que des dimères. C'est ainsi que les acides carboxyliques sont, d'une manière générale, dimérisés à l'état liquide et en solution dans les solvants non polaires. Les plus simples, comme les acides formique et acétique, sont même partiellement dimérisés à l'état de vapeur ; par exemple, l'acide formique gazeux donne lieu à l'équilibre :



* D'après une leçon inaugurale donnée à l'Université de Lausanne le 7 novembre 1956.

[1] A. Werner, *Liebigs Ann. Chem. 322* (1902) 261.

[2] P. Pfeiffer, *Liebigs Ann. Chem. 376* (1910) 285.

[3] W. M. Latimer et W. H. Rodebush, *J. Amer. Chem. Soc. 42* (1920) 1419.

[4] L. Pauling, *La nature de la liaison chimique* (Paris 1949), chap. IX : La liaison hydrogène.

Coolidge, en étudiant l'effet de la température sur la constante de cet équilibre, a trouvé qu'il fallait 14,12 kcal. pour dissocier une molg. de dimère en deux molg. de monomère[5] ; il en résulte que la rupture d'une liaison hydrogène exige une énergie de l'ordre de 7 kcal./molg. Cette valeur de 7 kcal./molg. représente l'ordre de grandeur de l'énergie d'une liaison hydrogène en général. A titre de comparaison, les liaisons covalentes habituelles ont des énergies de l'ordre de 25 à 100 kcal./molg. Ainsi, l'énergie de la liaison hydrogène est relativement faible, autrement dit, la liaison hydrogène elle-même est relativement peu solide ; elle se formera facilement, mais elle se rompra aussi facilement, et ceci même à la température ordinaire.

La liaison hydrogène, en permettant ces phénomènes d'association, va avoir naturellement une grande influence sur les propriétés physiques des corps associés. C'est ainsi que la volatilité des liquides associés est anormalement basse, tandis que leur viscosité et leur constante diélectrique sont au contraire anormalement élevées. La liaison hydrogène, en tant que force d'attraction intermoléculaire, a également des effets importants sur la solubilité des composés organiques dans l'eau et divers solvants, sur le spectre infra-rouge et encore sur bien d'autres propriétés physiques[6].

Quant au mécanisme de la liaison hydrogène, il a donné lieu à de nombreuses controverses, et plusieurs théories ont été émises pour l'expliquer. Actuellement, cependant, les spécialistes paraissent d'accord pour admettre que la liaison hydrogène est de nature essentiellement électrostatique, autrement dit, la formation de liaisons hydrogène serait due avant tout à des forces ioniques[7]. Cette théorie est confirmée par le fait que seuls les éléments très fortement électronégatifs et de faible rayon atomique peuvent participer à des liaisons hydrogène. En fait, à part le fluor, les seuls éléments capables de former des liaisons hydrogène d'une stabilité appréciable sont l'oxygène et l'azote ; le chlore, bien qu'il ait la même électronégativité que l'azote, mais un rayon atomique relativement grand, ne donne que des liaisons hydrogène très faibles. Pratiquement, les types les plus importants de liaisons hydrogène sont les types

$$O–H\cdots O \qquad N–H\cdots O \qquad O–H\cdots N$$

Le type $O–H\cdots O$, très fréquent, est responsable en particulier des associations moléculaires de l'eau, des

[5] A. S. Coolidge, *J. Amer. Chem. Soc. 50* (1928) 2166.

[6] Voir p. ex. a) M. Davies, "Physical Aspects of the Hydrogen Bond" dans *Annu. Rep. Progr. Chem. 43* (1946) 5 ; b) L. N. Ferguson, *J. Chem. Educ. 33* (1956) 267.

[7] Pour un résumé de cette théorie électrostatique, voir P. Rumpf, *Bull. Soc. Chim. France 15* (1948) 211.

alcools, des phénols et des acides carboxyliques. Les deux autres types, qui font intervenir des atomes d'azote, sont particulièrement importants en biochimie ; ils jouent notamment un rôle fondamental dans la structure des polypeptides et des protéines[8].

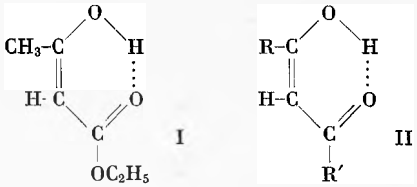
La liaison hydrogène n'étant ni une covalence, ni, à proprement parler, une électrovalence, sa nature rappellerait plutôt celle des forces attractives intermoléculaires dites de VAN DER WAALS. Cependant, en réalité, la liaison hydrogène est bien plus qu'une simple force d'attraction entre les molécules ; on a pu établir, en effet, qu'en raison même de son caractère électrostatique, son action ne peut s'exercer que dans certaines directions définies. Plus précisément, on a constaté chez un grand nombre de substances cristallines, dont on a étudié la structure à l'aide de la diffraction des rayons X, que la liaison hydrogène tendait toujours à être aussi rectiligne que possible ; en d'autres termes, pour autant que les conditions stériques le permettent, les trois atomes participant à une liaison hydrogène forment une ligne droite[9]. Or, on s'est rendu compte, très rapidement, que ce phénomène avait des conséquences stéréochimiques d'une portée incalculable non seulement en chimie mais également en physique et en biologie. Aussi, la stéréochimie de la liaison hydrogène a-t-elle suscité un très grand nombre de travaux, qui se sont efforcés d'en dégager aussi bien les fondements théoriques que les conséquences pratiques[10]. La suite de cet exposé est une présentation de quelques exemples illustrant cet aspect stéréochimique de la liaison hydrogène.

Du point de vue pratique, les conséquences stéréochimiques de la liaison hydrogène se manifestent principalement dans trois domaines : 1) dans les composés chélatés, 2) dans les structures cristallines, 3) dans les macromolécules.

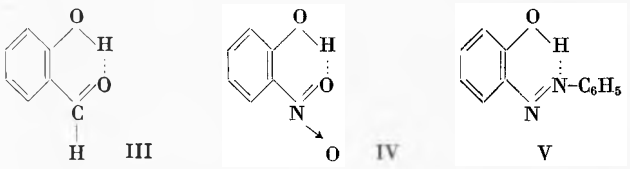
Liaison hydrogène et composés chélatés

Dans les exemples cités jusqu'ici, nous avions affaire à des liaisons hydrogène reliant deux ou plusieurs molécules. Or, il existe également des liaisons hydrogène reliant deux atomes appartenant à la même molécule. Une telle liaison *intramoléculaire* conduit alors à la formation d'un cycle, d'un anneau, et l'on parle d'un phénomène de *chélation*.

La stabilité des cycles de chélation dépend, en particulier, de leur dimension et de leur rigidité. Les plus stables sont les cycles à six atomes renfermant deux doubles liaisons conjuguées ; une telle structure se trouve, par exemple, dans la forme énolique de l'acétylacétate d'éthyle (I)[11], ainsi que, d'une manière générale, dans les formes énoliques de toutes les β-dicétones (II)[12].



On observe, de plus, que la stabilité du cycle est encore accrue lorsque l'une des doubles liaisons fait partie d'un système aromatique ; c'est le cas notamment chez les phénols *ortho*-substitués tels que l'aldéhyde salicylique (III), l'*o*-nitro-phénol (IV) et l'*o*-hydroxy-azobenzène (V) :



La stabilité remarquable de ces structures cycliques est due au fait que les deux substituants en position *ortho* sont conjugués avec le noyau benzénique (effet mésomère) ; dans ces conditions, le cycle de chélation est plan, et l'énergie de la liaison hydrogène est particulièrement élevée. Ainsi s'explique le fait bien connu que, lorsque les conditions sont favorables à la formation d'une liaison hydrogène intramoléculaire stable, on n'observe pas de phénomènes d'association moléculaire ; par exemple, la cryoscopie permet d'établir que les phénols *ortho*-substitués III, IV et V sont monomoléculaires, tandis que leurs isomères *méta* et *para* sont associés grâce à la présence de liaisons hydrogène intermoléculaires[13].

Le phénomène de chélation va entraîner deux conséquences importantes :

1° Les composés chélatés n'étant pas associés, leurs propriétés physiques sont différentes de celles de leurs isomères chez lesquels une association moléculaire est possible. C'est ainsi que l'*o*-nitro-phénol est beaucoup plus volatil que les *m*- et *p*-nitro-phénols ; il est également plus facilement soluble dans le benzène, beaucoup moins soluble dans l'eau et l'alcool, etc.[13] Notons également que les spectres infra-rouges des composés chélatés présentent des caractéristiques qui permettent de les distinguer de leurs isomères formant des associations moléculaires[14]. Enfin, relevons l'intéressante constatation faite par HOYER : dans le cas de composés isomères, celui qui possède une liaison hydrogène intramoléculaire est aussi celui qui est le plus faiblement adsorbé par le gel de silice ou l'alumine[15] ; on voit immédiatement les applications qu'on peut en tirer en chromatographie.

[8] Pour une revue sur les divers types de liaison hydrogène, voir a) J. DONOHUE, *J. Physic. Chem. 56* (1952) 502; b) L. HUNTER, "The Hydrogen Bond" dans *Annu. Rep. Progr. Chem. 43* (1946) 141.

[9] N.V. SIDGWICK, *Annu. Rep. Progr. Chem. 30* (1933) 114.

[10] Voir p. ex. L. HUNTER, "The Stereochemistry of the Hydrogen Bond" dans W. KLYNE, *Progress in Stereochemistry*, vol. I, p. 223, London 1954.

[11] N.V. SIDGWICK, *J. Chem. Soc. 127* (1925) 907.

[12] N.V. SIDGWICK, *Annu. Rep. Progr. Chem. 31* (1934) 41.

[13] E.N. LASSETTRE, *Chem. Rev. 20* (1937) 259.

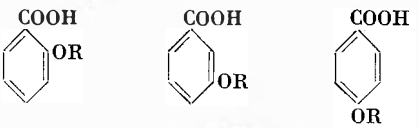
[14] L.J. BELLAMY, *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*, p. 86, London 1954.

[15] H. HOYER, *Z. Elektrochem. 54* (1950) 413.

2° Les propriétés chimiques des composés chélatés sont également modifiées, et en particulier celles du groupe porteur de l'atome H participant à la liaison interne. Ainsi, dans tous les phénols *ortho*-substitués chélatés, le caractère phénolique du groupe OH est affaibli, voire supprimé. On sait, par exemple, que les composés azoïques *ortho*-hydroxylés, qui constituent une classe très importante de matières colorantes dont le prototype est le composé V, se distinguent notamment de leurs isomères *méta* et *para*-hydroxylés par leur quasi insolubilité dans les alcalis[16] et leur inaptitude à réagir avec le diazométhane[17]; de plus, leur propriété, mise à profit en teinture, de former des laques avec certains hydroxydes métalliques serait également une conséquence de la chélation[18].

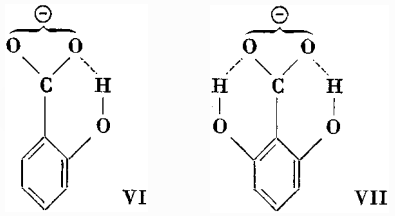
L'effet de la chélation sur les propriétés de certains acides est frappant. Par exemple, l'acide salicylique est un acide beaucoup plus fort que ses isomères *méta* et *para;* en revanche, les dérivés éthoxylés correspondants sont des acides de forces comparables :

Constantes de dissociation K_a des acides hydroxy- et éthoxy-benzoïques



R = H	$10^{-2,98}$	$10^{-4,08}$	$10^{-4,58}$
R = C_2H_5	$10^{-4,21}$	$10^{-4,17}$	$10^{-4,45}$

Ce phénomène s'explique si l'on admet que, pour des raisons d'ordre électrostatique, la liaison hydrogène interne est plus forte dans l'anion salicylate (VI) que dans l'acide salicylique lui-même[19]. Cet effet est encore plus net dans le cas de l'acide dihydroxy-2,6-benzoïque ($K_a = 10^{-2,30}$), qui est de force comparable à l'acide phosphorique, et dont l'anion a la structure VII[20].



Liaison hydrogène et structures cristallines

En raison de sa faible énergie, la liaison hydrogène intermoléculaire est particulièrement sensible à l'agitation thermique; on peut donc s'attendre à ce que son importance, comme facteur stéréochimique, soit nettement plus grande dans les cristaux que dans les liquides ou les gaz. En fait, la liaison hydrogène est considérée comme la plus importante des forces susceptibles d'agir dans un réseau cristallin : non seulement, elle intervient comme force de cohésion, mais elle détermine également l'arrangement des molécules dans le cristal. Les molécules s'arrangent, en effet, de façon à réaliser le plus grand nombre possible de liaisons hydrogène ; de plus, comme nous l'avons déjà relevé, les liaisons hydrogène tendent toujours à être aussi rectilignes que possible. Il s'agit là de principes tout à fait généraux, qui ont été vérifiés par la diffraction des rayons X dans un grand nombre de substances cristallines aussi bien minérales qu'organiques.

Une conséquence importante de ces deux principes, c'est que la structure cristalline, ainsi imposée par la liaison hydrogène, n'est pas nécessairement la plus compacte, la plus dense. Il en résulte que la liaison hydrogène aura souvent pour effet de maintenir les molécules à une certaine distance les unes des autres, produisant ainsi ce que l'on appelle en cristallographie une structure relativement «ouverte». Ce fait ne saurait être mieux illustré que par l'exemple de la glace :

On a prouvé, en effet, que la glace a une structure nettement «ouverte» dans laquelle chaque atome d'oxygène est entouré tétraédriquement par quatre atomes d'hydrogène[21] (fig. 1) ; il y a donc formation de quatre liaisons hydrogène sur chaque molécule d'eau.

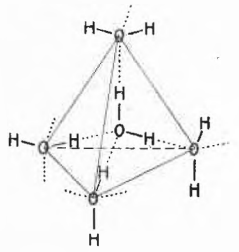


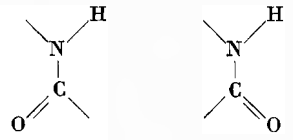
Fig. 1. Disposition tétraédrique des molécules H_2O dans la glace

Lorsque la glace fond, une partie des liaisons hydrogène se rompt (environ 15% d'après PAULING[4]), et un entassement plus compact des molécules devient alors possible ; la fusion va ainsi provoquer une augmentation de la densité. D'autre part, lorsqu'on élève la température au-dessus de 0°, deux phénomènes antagonistes vont se manifester : tandis que, de 0 à 4°, la rupture progressive des liaisons hydrogène tend à augmenter encore la densité de l'eau, à partir de 4°, cet effet est dominé par la dilatation thermique normale qui entraîne au contraire une diminution de la densité[22]. Le phénomène exceptionnel du maximum de densité de l'eau à 4° est donc lui aussi une conséquence des propriétés stéréochimiques de la liaison hydrogène.

En chimie organique, la diffraction des rayons X a permis de résoudre de nombreux problèmes de structure moléculaire. On a prouvé, par exemple, que le groupe

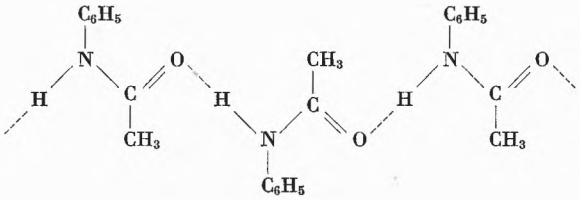
[16] G. ODDO et E. PUXEDDU, *Gazz. Chim. Ital. 36* II (1906) 1.
[17] C. SMITH et A. D. MITCHELL, *J. Chem. Soc. 93* (1908) 843.
[18] M. ELKINS et L. HUNTER, *J. Chem. Soc. 1935*, 1598.
[19] G. E. K. BRANCH et D. L. YABROFF, *J. Amer. Chem. Soc. 56* (1934) 2568.
[20] W. BAKER, *Nature 137* (1936) 236.
[21] J. D. BERNAL et R. H. FOWLER, *J. Chem. Physics 1* (1933) 515.
[22] H. ULICH, *Angew. Chem. 49* (1936) 279.

–CONH– des amides est plan* et qu'il adopte de préférence la configuration *trans:*

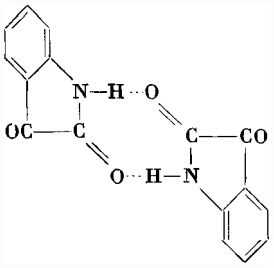


forme *trans* forme *cis*

Il en résulte que les amides, contrairement aux acides carboxyliques, tendent à former des associations en chaînes plutôt que des dimères. Cette tendance a notamment été mise en évidence dans l'acétanilide cristallisé[23] :



En revanche, lorsque le groupe –CONH– fait partie d'un cycle à petit nombre d'atomes, il est contraint de prendre la configuration *cis;* les molécules s'associent alors en ne donnant que des dimères. La détermination récente de la structure cristalline de l'isatine en fournit un exemple[24] :



Il arrive parfois que les liaisons hydrogène permettent d'édifier deux ou plusieurs structures cristallines de stabilités à peu près équivalentes ; un phénomène de *polymorphisme* est alors possible. On a pu établir, par exemple, que les deux formes α et β de l'acide oxalique anhydre correspondent à des dispositions différentes des liaisons hydrogène dans le réseau cristallin[25] ; une constatation analogue a été faite pour les deux formes α et β de la résorcine[26].

Depuis quelques années, la notion de liaison hydrogène a trouvé de nouvelles applications d'un grand intérêt dans le domaine, actuellement en plein développement, des *composés d'inclusion* («Einschlußverbindungen»). On a découvert, en effet, que certaines structures cristallines «ouvertes» contenaient des cavités suffisamment grandes pour que de petites molécules d'un second constituant y trouvent place ; il peut ainsi se former des composés d'addition moléculaire, appelés *clathrates,* sans aucune intervention de forces chimiques. C'est le cas, par exemple, de la forme β de l'hydroquinone, dont la structure, très «ouverte» du fait des liaisons hydrogène, est capable d'emprisonner de petites molécules telles que SO_2, H_2S, CH_3OH, N_2, et même des atomes de gaz rares comme A et Xe[27]. Dans d'autres clathrates, la structure «en cages» du premier constituant n'est pas la même que celle qu'il aurait à l'état pur. Ainsi, bien que l'urée ordinaire ait une structure tétragonale relativement «ouverte», elle est incapable de former des clathrates ; cependant, si on la cristallise en présence d'hydrocarbures aliphatiques linéaires, il se produit une répartition différente des liaisons hydrogène, et il se forme alors des clathrates dans lesquels l'urée possède une structure hexagonale beaucoup plus «ouverte» que la structure tétragonale habituelle[28]. De même, dans les hydrates de gaz, les molécules d'eau forment un assemblage de symétrie cubique, qui correspond à une structure encore plus «ouverte» que celle de la glace ordinaire, et dont les cavités peuvent retenir des gaz tels que A, H_2, O_2, N_2, CH_4, CO_2, $CHCl_3$, etc.[27, 29].

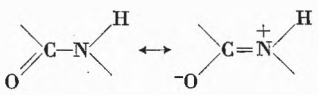
Liaison hydrogène et macromolécules

La liaison hydrogène joue actuellement un rôle essentiel dans l'interprétation de la structure et des propriétés de plusieurs classes très importantes de macromolécules ; parmi celles-ci, nous mentionnerons les polyamides synthétiques, les fibres protéiques et les protéines globulaires.

Polyamides synthétiques

Il nous suffira, pour donner une idée de l'importance de la liaison hydrogène dans les polyamides synthétiques, de décrire la structure du représentant le plus célèbre de cette classe : le nylon 66[30]. On sait que ce produit s'obtient industriellement à partir de l'acide adipique et de l'hexaméthylènediamine, qui, par polycondensation, forment de très longues chaînes de polyhexaméthylène adipamide (fig. 2). Or, si l'on se reporte à la structure du nylon établie à l'aide de la diffraction des rayons X[31], on constate que les différentes chaînes de polyamides sont toutes orientées parallèlement à la direction de la fibre ; de plus, on voit que ces chaînes sont reliées les unes aux autres par des liaisons hydro-

* La structure plane du groupe –CONH– est une conséquence de la mésomérie :



[23] C. J. Brown et D. E. C. Corbridge, *Nature 162* (1948) 72.
[24] G. H. Goldschmidt et F. J. Llewellyn, *Acta Cryst. 3* (1950) 294.
[25] S. B. Hendricks, *Z. Krystallogr. 91* (1935) 48; E. G. Cox, M. W. Dougill et G. A. Jeffrey, *J. Chem. Soc. 1952,* 4854.
[26] J. M. Robertson et A. R. Ubbelohde, *Proc. Roy. Soc. A 167* (1938) 122, 136.
[27] H. M. Powell, *J. Chem. Soc. 1954,* 2658; *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 75* (1956) 885.
[28] F. Cramer, *Angew. Chem. 68* (1956) 115.
[29] M. von Stackelberg, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 75* (1956) 902.
[30] Pour la structure d'autres polyamides synthétiques, voir p. ex. G. Champetier, *Bull. Soc. Chim. France 23* (1956) 853.
[31] C. W. Bunn et E. V. Garner, *Proc. Roy. Soc. A 189* (1947) 39.

gène entre les groupes CO et NH, et qu'elles constituent de ce fait des nappes également parallèles à l'axe de la fibre.

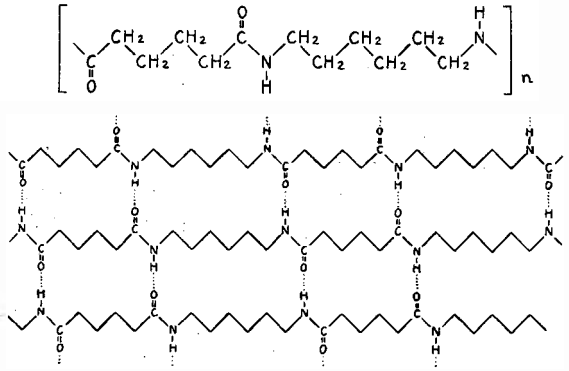


Fig. 2. Structure du nylon 66

La spectroscopie infra-rouge, perfectionnée par l'utilisation de radiations polarisées, a confirmé cette structure, et en particulier le fait que les liaisons N–H ··· O=C sont linéaires et perpendiculaires à la direction des chaînes[32].

Dans ces conditions, il est certain que les liaisons hydrogène sont responsables des propriétés mécaniques exceptionnelles du nylon : en assurant une forte cohésion entre les chaînes, elles augmentent la solidité et la rigidité de la fibre. Les liaisons hydrogène expliquent également le point de fusion élevé du nylon (environ 280°) et son insolubilité dans la plupart des solvants ; on obtient effectivement des produits plus mous et plus solubles en remplaçant une partie des atomes H des groupes NH par des groupes CH_3.

Fibres protéiques

Bien que le problème de la structure des protéines soit l'un des plus compliqués de la chimie organique, on possède actuellement, grâce à la diffraction des rayons X, des connaissances précises sur la structure de certaines fibres protéiques[33]. On a constaté, en effet, que des fibres naturelles telles que la soie et la laine avaient, au moins partiellement, une structure cristalline révélant l'existence de chaînes orientées. On s'est aperçu, de plus, qu'il devait exister pour ces protéines cristallines deux types de structures, que l'on a désignés par α et β.

Le type β, le plus simple des deux, se trouve notamment dans la fibroïne de la soie naturelle. D'après Astbury et Street[34], les parties cristallines d'un fil de soie sont constituées par des chaînes polypeptidiques, parallèles à l'axe de la fibre, et reliées les unes aux autres par des liaisons hydrogène qui s'établissent entre les groupes NH et CO des chaînes voisines (fig. 3). Comme dans le cas du nylon, la présence de ces liaisons hydrogène explique la résistance particulière de la fibre.

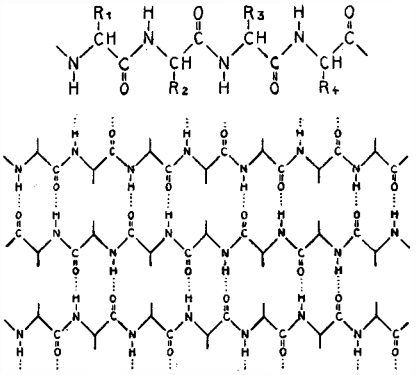


Fig. 3. Structure de la fibroïne (soie) et de la kératine β (laine étirée)

Bien que cette structure ait été confirmée par la spectroscopie en lumière infra-rouge polarisée[35], Pauling et Corey en ont proposé récemment plusieurs variantes[36] ; il est caractéristique, cependant, que dans tous les modèles proposés, les chaînes sont toujours reliées entre elles par des liaisons hydrogène.

La kératine de la laine constitue un cas particulièrement intéressant, car cette protéine peut exister sous les deux formes α et β. La laine ordinaire est de la kératine α, mais si on l'étire à la vapeur, elle se transforme en kératine β dont la structure est analogue à celle de la fibroïne de la soie.

Quant à la structure de la kératine α, et celle des fibres de type α en général, elle est encore très discutée à l'heure actuelle. La figure 4 représente le modèle proposé en 1949 par Ambrose et Hanby sur la base de la diffraction des rayons X et de la spectroscopie en lumière infra-rouge polarisée[37]. Cette structure est caractérisée par une chaîne polypeptidique partiellement enroulée sur elle-même et formant des anneaux à sept atomes grâce à la présence de liaisons hydrogène in-

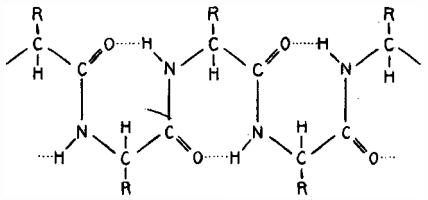


Fig. 4. Structure de la kératine α, d'après Ambrose et Hanby[37]

ternes. Ainsi les liaisons hydrogène, au lieu d'être intermoléculaires comme dans la kératine β, sont intramoléculaires ; autrement dit, elles n'ont plus pour effet de maintenir une orientation privilégiée des chaînes, mais elles confèrent à la molécule elle-même une structure

[32] A. Elliot, E. J. Ambrose et R. B. Temple, *J. Chem. Physics 16* (1948) 877.

[33] Pour une revue sur ce sujet, voir E. J. Ambrose, "The Stereochemistry of Compounds of High Molecular Weight" dans W. Klyne, *Progress in Stereochemistry*, vol. I, p. 250, London 1954.

[34] W. T. Astbury et A. Street, *Phil. Trans. A 230* (1931) 75.

[35] E. J. Ambrose et A. Elliot, *Proc. Roy. Soc. A 206* (1951) 206.

[36] L. Pauling et R. B. Corey, *Proc. Nat. Acad. Sci. Wash. 37* (1951) 251, 729, *39* (1953) 253.

[37] E. J. Ambrose et W. E. Hanby, *Nature 163* (1949) 483.

plus rigide. Cependant, lorsqu'on étire la fibre de laine, ces liaisons hydrogène se rompent, les chaînes s'allongent considérablement, de nouvelles liaisons hydrogène s'établissent alors entre les chaînes, et on obtient finalement la structure de la kératine β.

D'après PAULING, COREY et BRANSON[38], la forme α des fibres protéiques aurait plutôt une structure hélicoïdale dans laquelle les spires seraient maintenues et reliées les unes aux autres par des liaisons hydrogène ; de plus, la structure la plus probable serait celle dans laquelle chaque spire comprendrait environ 3,6 restes d'acides aminés, c'est-à-dire qu'il y aurait 18 restes pour 5 spires. Ces auteurs aboutirent à cette conclusion en respectant notamment les conditions stéréochimiques suivantes : a) tous les groupes –CONH– doivent être plans et avoir la configuration *trans*, b) toutes les liaisons hydrogène possibles doivent être établies, c) toutes les liaisons hydrogène doivent être linéaires ou presque. C'est dire que, dans ce modèle également, les propriétés stéréochimiques de la liaison hydrogène jouent un rôle essentiel en imposant à la molécule de protéine une structure plus rigide et une forme mieux définie.

Protéines globulaires

On est resté jusqu'à ces dernières années dans une ignorance presque totale concernant la structure des protéines solubles telles que les albumines et les globulines ; le seul point qui paraissait certain était la forme quasi sphérique de leurs molécules, d'où leur nom de protéines globulaires. Cependant, depuis que certaines de ces protéines ont pu être obtenues à l'état cristallisé (p. ex. l'hémoglobine de cheval[39] et la ribonucléase[40]), de grands progrès ont été réalisés grâce à l'emploi de la diffraction des rayons X et de la spectroscopie en lumière infra-rouge polarisée. Actuellement, la plupart des auteurs pensent que la structure des protéines globulaires est analogue à celle des fibres protéiques de type α, et qu'elle comporte en particulier des liaisons hydrogène intramoléculaires responsables de l'enroulement des chaînes peptidiques ; cependant des plissements secondaires auraient pour effet de donner à la molécule une forme plus compacte[33].

Ainsi, de toute évidence, la liaison hydrogène constitue pour les protéines un facteur de structure d'une importance primordiale ; dès lors, il est permis de penser que la liaison hydrogène joue également un rôle déterminant dans toutes les réactions biochimiques dans lesquelles interviennent des protéines. On sait en effet que la biochimie attache actuellement de plus en plus d'importance aux facteurs stéréochimiques. C'est ainsi qu'on explique par des considérations purement structurales la spécificité des réactions sérologiques entre anticorps et antigènes : l'anticorps serait une particule de nature protéique dont la surface présenterait des aspérités formant en quelque sorte un moulage du groupe hapténique de l'antigène[41]. La spécificité des réactions enzymatiques aurait une origine similaire : l'enzyme, qui est une protéine, jouerait à l'égard de son substrat un rôle analogue à celui de l'anticorps vis-à-vis de l'antigène[42]. La liaison hydrogène, en maintenant la forme des protéines constitutives de la matière vivante, doit donc avoir une grande part de responsabilité dans la spécificité des réactions biochimiques. Enfin, il est incontestable que la faible énergie de la liaison hydrogène la rend particulièrement apte à prendre part aux processus vitaux eux-mêmes ; c'est pourquoi, l'avenir nous apprendra vraisemblablement que la formation et la rupture de liaisons hydrogène jouent également un rôle de premier plan dans le mécanisme intime des transformations biologiques, et en particulier des réactions enzymatiques.

[38] L. PAULING, R. B. COREY et H. R. BRANSON, *Proc. Nat. Acad. Sci. Wash. 37* (1951) 206.

[39] M. F. PERUTZ, *Proc. Roy. Soc. A 195* (1949) 474.

[40] C. H. CARLISLE et H. SCOULOUDI, *Proc. Roy. Soc. A 207* (1951) 496.

[41] L. PAULING, *Endeavour 7* (1948) 43. [69.

[42] Voir p. ex. H. NEURATH et G. W. SCHWERT, *Chem. Rev. 46* (1950)

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Über ein Glyko-Makropeptid, ein Spaltprodukt des Caseins, erhalten durch Einwirkung von Lab*

Die Primärreaktion (enzymatische Phase) der Labgerinnung der Milch kann, wie kürzlich gezeigt wurde[1], in ihrem zeitlichen Verlauf dadurch verfolgt werden, daß man zu verschiedenen Zeiten nach dem Labzusatz in Milch oder Alkalicaseinatlösungen den gebildeten Nicht-Protein-Stickstoff (NPN) bestimmt. Darunter werden die Spaltprodukte des Caseins verstanden, die beispielsweise in Trichloressigsäure löslich sind. Die Primärreaktion ist bald einmal zu Ende, und dann folgt, falls genügend Calciumionen im System vorhanden sind, die Sekundärreaktion, d. h. die Koagulation des Ca-Labcaseinates.

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 23. Februar 1957 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern.

[1] CH. ALAIS, G. MOCQUOT, HS. NITSCHMANN und P. ZAHLER, *Helv. Chim. Acta 36* (1953) 1955. HS. NITSCHMANN und W. KELLER, *ibidem 38* (1955) 942. HS. NITSCHMANN und H. U. BOHREN, *ibidem 38* (1955) 1953.

Unter den leicht löslichen Spaltprodukten, die bei dieser spezifischen enzymatischen Reaktion vom Casein abgetrennt werden, befindet sich ein Körper, der eine beträchtliche Teilchengröße besitzen muß, da er nicht durch Cellulosemembrane dialysiert. ALAIS[2] hat kürzlich gezeigt, daß dieses Makropeptid in elektrophoretisch fast reiner Form erhalten werden kann, wenn man Nacaseinatlösung labt, mit 12% Trichloressigsäure fällt und das Filtrat, in dem das Peptid gelöst ist, durch Ätherextraktion und Dialyse von Trichloressigsäure, Salzen und kleineren Caseinbruchstücken befreit. Ein von ALAIS auf diese Weise hergestelltes Präparat, dessen Menge 1,5 bis 2% des Caseins ausmacht, wurde analysiert.

In der Ultrazentrifuge und beim Diffusionsversuch verhält sich das Peptid als monodispers. Sein Molgewicht wurde für uns von R. WEBER zu 6000–8000 bestimmt. N-Gehalt 11,4%; Amid-N 1,83%. Die weitere Analyse hat bisher ergeben: Peptidanteil 60%, Galaktose 15,2%, Glukosamin 4,3%, Neuraminsäure 11,4%, P (nach ALAIS) 0,57%. Aminosäurezusammensetzung, bestimmt nach LEVY[3]: Anteile in Mol Aminosäure pro 10^5 g Peptid: Asp 49, Glu 160, Ser 110, Threo 252, Prol 104, Val 82, Leu/Isoleu 85, Ala 96, Gly 14, Lys 10.

Besonders auffallend ist der hohe Gehalt an Oxyaminosäuren (Ser, Threo). Wahrscheinlich sind diese OH-Gruppen glukosidisch mit den Zuckern verknüpft. Asparagin- und Glutaminsäure liegen amidiert vor.

Mit der Dinitrophenyl-Markierung konnte keine freie α-Aminogruppe nachgewiesen werden.

Wenn gelabte Caseinlösungen statt mit Trichloressigsäure durch Ansäuern mit HCl bis *p*H 4,7 gefällt werden, so bleiben 4 bis 5% NPN in Lösung. Dieses Material enthält, wie papierchromatographisch gezeigt werden kann, neben dem Glyko-Makropeptid eine Reihe anderer kleinerer Peptide. Durch quantitative Auswertung der Chromatogramme solcher NPN-Präparate, die nach verschieden langer Einwirkung von Lab auf Nacaseinatlösung gewonnen worden waren, konnte gezeigt werden, daß das beschriebene Makropeptid eine andere Kurve als die kleineren Peptide ergibt, wenn man die gebildete Menge (N-Gehalt der Flecke) gegen die Zeit nach dem Labzusatz aufträgt. Es erscheint gegenüber jenen mit einer sehr beträchtlichen Verzögerung.

Die Abtrennung des außerordentlich hydrophilen Glyko-Makropeptides vom Casein ist möglicherweise für die verminderte Löslichkeit des Ca-Labcaseinates und damit also für die Gerinnung der Milch nach Labzusatz verantwortlich.

Hs. NITSCHMANN, H. WISSMANN und R. HENZI

Institut für organische Chemie und Theodor-Kocher-Institut
Universität Bern

[2] CH. ALAIS, *XIV. Internationaler Milchwirtschaftskongreß, Rom 1956*, Vol. II, S. 823.
[3] A. L. LEVY, *Nature 174* (1954) 126.

Méthode spectrographique de détection des méthylènes actifs et synthèse de quelques dérivés styryliques et stilbéniques

*V. Les homologues du nitrile phénylacétique**

Les auteurs ont fait une étude comparative de l'aptitude réactionnelle de cinq nitriles du type $Ar–CH_2–CN$ vis-à-vis des composés carbonylés, à savoir: les nitriles phénylacétique (I), 4-méthylphénylacétique (II), 2-méthylphénylacétique (III), 2,4-diméthylphénylacétique (IV) et 2,4,6-triméthylphénylacétique (V). Ces corps peuvent, en effet, se condenser en principe avec le benzaldéhyde en présence de base, suivant v. MEYER et FROST, pour donner des dérivés cyanostilbéniques:

$$Ar{-}CH_2{-}CN + OCHC_6H_5 \xrightarrow[B]{T.N.} Ar{-}C(CN) = CHC_6H_5 + H_2O$$

Mais les rendements horaires de cette réaction dépendent, toutes choses égales d'ailleurs, de l'acidité du groupe méthylénique. En effet, la première étape de cette condensation c'est l'ionisation sous l'action de la base:

$$Ar{-}CH_2 + B \rightleftarrows (Ar\bar{C}H{-}CN)^{(-)} + BH^{(+)}$$

Or l'acidité peut être déterminée, du moins semi-quantitativement, en relevant les spectres u. v. du nitrile considéré en milieu neutre (EtOH) et en milieu basique (EtONa); on peut, en effet, attribuer les déplacements hyperchromes du maximum d'absorption à l'établissement de l'équilibre d'ionisation.

Voici donc les constatations qui ont été faites d'après les mesures spectrographiques instantanées:

a) *En milieu neutre*, tous les nitriles présentent un spectre d'allure analogue, avec une absorption maximum, variant entre log $\varepsilon = 2{,}2$ à 2,5, située entre 260 et 265 mμ.

b) *En milieu alcalin* se manifestent des effets hyperchromes variables suivant le nombre de méthyles: pour le nitrile (I), qui sert de terme de référence, il y a un déplacement important; pour les nitriles (II) et (III), porteurs d'un seul groupe méthyle, l'effet hyperchrome apparaît encore suffisant chez (II) et fort atténué chez (III); enfin, pour les nitriles (IV) et (V), possédant respectivement deux et trois groupes méthyles, l'effet

* Reçu le 19 février 1957. Communication présentée à la Société Suisse de Chimie à Berne, lors de la session du 23 février 1957. Le travail détaillé paraîtra dans *Helv. Chim. Acta 1957*.

hyperchrome est négligeable. On en conclut que le caractère acide des nitriles diminue progressivement à mesure que s'accentue le degré de substitution.

On a aussi enregistré des spectres, en milieu alcalin, à divers intervalles de temps, car, chez des acides très faibles comme le sont les nitriles (III), (IV) et (V), l'ionisation dans un milieu de *p*H donné est lente. On a vu ainsi que les nitriles (III) et (IV) manifestent un effet hyperchrome croissant, en fonction du temps, tandis que le nitrile (V) reste pratiquement inchangé.

Les observations précédentes nous ont donc conduits à classer ces nitriles par ordre d'acidité décroissante, en leur attribuant une constante d'ionisation :

$$K_I \gg K_{II} > K_{III} > K_{IV} \ggg K_V$$

Dans les condensations avec le benzaldéhyde, qui ont été réalisées sur chacun des nitriles dans des conditions identiques de température (25 °C) et de concentration et pour lesquelles les taux de transformation ont été mesurés à trois intervalles de temps ($t = 0$, $t = 3$ h, $t = 72$ h), les résultats sont en excellent accord avec les prévisions «spectrographiques». En effet :

a) en ce qui concerne les taux instantanés, seul le nitrile (I) se condense quantitativement (99,5 %), mais c'est aussi le seul dont l'ionisation est instantanée et probablement complète ;

b) après 3 h, seul parmi les quatre restant, le nitrile (II) s'est condensé de façon appréciable ; ce qui correspond aussi à son degré d'acidité relatif ;

c) après 72 h, les nitriles (III) et (IV), pour lesquels l'ionisation est très lente, sont transformés à raison de 33 à 53 %, tandis que le nitrile (V), *non ionisable par l'éthanolate*, a été recupéré inchangé.

En conclusion, nos résultats confirment tous que la méthode spectrographique constitue une méthode de choix pour la détection de l'aptitude réactionnelle des groupes méthyléniques.

Mlle J. Segers et A. Bruylants
Laboratoire de Chimie Générale de l'Université de Louvain

Chronique Chronik Cronaca

Schweizerische Chemische Gesellschaft. Die Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft fand bei guter Beteiligung unter dem Vorsitz von Herrn Prof. Dr. A. Guyer (Zürich) am 23. Februar 1957 in Bern statt. Herr PD Dr. R. Schwyzer (Basel) wurde in Würdigung seiner Arbeiten auf dem Gebiet der Synthese zyklischer Peptide mit dem Werner-Preis ausgezeichnet. Ein ausführlicher Bericht über die Versammlung erscheint in der Aprilnummer der *Chimia*.

Chemiker-Komitee für Fragen der Atomforschung. Im Anschluß an die Tagung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft fand unter dem Vorsitz von Prof. Dr. W. Kuhn (Basel) eine erste Aussprache der an der Förderung der Atomforschung interessierten Chemiedozenten der schweizerischen Hochschulen statt. Die Konferenz beschloß, ein Komitee, bestehend aus je einem Vertreter der Hochschulen zu bestellen, das die Interessen der Kernchemie und der chemischen Belange der Atomforschung an den schweizerischen Hochschulen vertritt. Zum Präsidenten des Komitees wurde Prof. Dr. W. Kuhn gewählt.

Eidgenössische Technische Hochschule. Der Bundesrat hat auf den 1. April 1957 wiedergewählt: Prof. Dr. Wolfgang Pauli, Ordinarius für theoretische Physik, Prof. Dr. E. Zollikofer, Ordinarius für Milchtechnik. – Der Bundesrat hat Prof. Dr. L. Ruzicka, Ordinarius für organische Chemie, wegen Erreichens der Altersgrenze unter bester Verdankung der geleisteten Dienste auf den 1. Oktober 1957 in den Ruhestand versetzt. – Er hat ferner dem Rücktrittsgesuch von Prof. Dr. A. von Zeerleder, Extraordinarius für Leichtmetalle und Elektrometallurgie, auf den 1. April 1957 unter bester Verdankung der geleisteten Dienste entsprochen.

Schweizerische Akademie der medizinischen Wissenschaften. Die Akademie hielt ihre Jahresversammlung unter dem Vorsitz von Prof. Dr. F. Rintelen in Basel ab. Die Tagung stand im Zeichen einer Reihe wissenschaftlicher Vorträge. Die Akademie ernannte zu Ehrenmitgliedern: Prof. Dr. F. Büchner, Direktor des pathologischen Instituts in Freiburg im Breisgau, und Prof. Dr. A. Aubin von der medizinischen Fakultät der Universität Paris.

Ciba AG, Basel. Der Verwaltungsrat der Ciba ernannte die Direktoren Dr. A. Ammann, Dr. E. Bernasconi und Dr. A. Wettstein zu Mitgliedern des Direktionskomitees. Dr. A. Brunner wurde auf den 1. Januar 1957 zum Direktor ernannt.

Neue Kobaltquelle. Die Röntgenabteilung des Kantonsspitals in Luzern erhielt eine 600-Curie-^{60}Co-γ-Strahlenquelle, die insbesondere für die Krebstherapie Verwendung findet. Damit befindet sich die dritte Multicurie-Kobaltquelle für therapeutische Zwecke in unserem Lande.

† *Prof. Dr. L. Babaiantz,* Extraordinarius für Radiologie an der Universität Lausanne, verstarb am 25. Februar 1957 im Alter von 59 Jahren. Er war Chefarzt des Radiologischen Dienstes der MSA 1.

Jahresberichte 1955 der Europäischen Föderationen für Chemie-Ingenieur-Wesen und für Korrosion. Beide Föderationen haben einen Jahresbericht für das Jahr 1955 herausgegeben. Die Berichte enthalten in einem 1. Teil einen Tätigkeitsbericht in deutscher, französischer und englischer Sprache; im 2. Teil Berichte der Mitgliedsvereine und im 3. Teil ein Verzeichnis der auf den Gebieten tätigen Forschungsinstitute. Schweizerischerseits sind an die Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen angeschlossen: die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie, der Schweizerische Chemiker-Verband und der Schweizerische Ingenieur- und Architektenverein. An die Föderation für Korrosion sind angeschlossen: der Schweizerische Chemiker-Verband, der Schweizerische Elektrotechnische Verein, der Schweizerische Ingenieur- und Architektenverein, der Schweizerische Verband für die Materialprüfung in der Technik. Den Direktionskomitees beider Föderationen gehört Oberingenieur H. C. Egloff (Winterthur) an.

Rockefeller-Stiftung. Die Rockefeller-Stiftung in New York stellt für die Hilfe an ungarische Flüchtlinge eine Betrag von 1 200 000 Dollar zur Verfügung. Der Betrag soll vor allem Studenten und Angehörigen der freien Berufe zugute kommen.

† *Prof. Dr. h.c. W. Bothe.* Am 8. Februar 1957 verstarb der Nobelpreisträger Prof. Dr. W. Bothe, Direktor des Instituts für Physik im Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg, im Alter von 66 Jahren. Er war Mitglied verschiedener Akademien und Inhaber zahlreicher Ehrungen. Auf seinem Arbeitsgebiet, der Kernphysik, war er einer der universalsten Theoretiker und Praktiker.

Informations Informationen Notizie

Aprilheft der Chimia. Die Aprilnummer der *Chimia* wird mit Rücksicht auf die Mustermesse am 20. April erscheinen.

Schweizer Mustermesse Basel 1957. Die 41. Messe wird vom 27. April bis zum 7. Mai 1957 stattfinden.

Schweizerischer Chemiker-Verband. Die Sommertagung 1957 des SChV findet am Samstag, den 22. Juni, in Attisholz SO statt. Vorgesehen sind einige Kurzvorträge über die Probleme der Cellulosefabrikation. Anschließend wird eine Besichtigung der Cellulosefabrik Attisholz stattfinden.

Biochemische Vereinigung Bern. Donnerstag, den 21. März 1957, Vortrag von Direktor Dr. A. WETTSTEIN (Ciba, Basel) über Aldosteron.

Fatipec-Kongreß 1957 (vgl. *Chimia 10* [1956] 268). Das zweite Bulletin dieses vom 23. bis 27. September in Luzern stattfindenden internationalen Kongresses der Lack- und Farbenchemiker enthält Angaben über das Ehrenkomitee (Präsident: Dr. A.V. BLOM, Locarno), über die Fatipec-Ausstellung und Mitteilungen der wissenschaftlichen Kommission. Anfragen an: Generalsekretariat Fatipec-Kongreß 1957, Postfach 137, Zürich 32.

Achema 1958. Die Einladungsdruckschrift für die Achema 1958, die 12. Ausstellungstagung für chemisches Apparatewesen der Dechema, den II. Kongreß der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, den II. Kongreß der Europäischen Föderation für Korrosion, die Festsitzung und Vortragstagung 1958 der Gesellschaft Deutscher Chemiker und die Jahrestagung 1958 der Dechema ist erschienen. Die Druckschrift läßt keinen Zweifel darüber, daß diese in der Zeit vom 31. Mai bis 8. Juni in Frankfurt und zum Teil in Brüssel stattfindenden Veranstaltungen zur größten Tagung auf dem Gebiete der Chemie im Jahre 1958 werden wird.

Congress on Surface Activity. Der zweite internationale Kongreß über Oberflächenaktivität findet in London vom 8. bis 12. April statt. Es werden folgende Themen behandelt: Liquid and Liquid—Liquid Interface; Solid-Gas Interface; Corrosion Solid—Solid Interface; Cell-Water Interface; Solid-Liquid Interface; Analytical Methods; Chromatography; Electrical Phenomena. Adresse: International Congress of Surface Activity, 14 Belgrave Square, London S.W. 1.

Communications Mitteilungen Comunicazioni

Neue Mitglieder

Cellulosefabrik Attisholz AG, vorm. Dr. B. Sieber, Attisholz
Eschle Karl, Dr., 91 clos de Serrières, Neuchâtel
Kehrer Fritz, Dr., Oberer Batterieweg 69, Basel
Schweizerische Sodafabrik Zurzach AG
Schweizerische Sprengstoff AG Cheddite, Liestal

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

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Tagungen über Kehrichtverwertung und Abwasserreinigung

Die öffentlichen Gewässer sind an manchen Orten verunreinigt, teils wegen der Ableitung ungenügend gereinigter Abwässer, teils wegen unsachgemäßer Ablagerung fester Siedlungs- und Industrieabfälle im Einzugsgebiet von Wasservorkommen. Die Bestrebungen zum Schutze der Gewässer vor Verunreinigung gehen dahin, die Abwässer vor ihrer Einleitung in einen Vorfluter zu reinigen oder den Kehricht auf eine solche Weise zu beseitigen, daß eine Beeinträchtigung des Grundwassers oder eines Oberflächenwassers nicht eintritt. Während zur einwandfreien Reinigung von Abwässern verschiedene Verfahren zur Verfügung stehen, die sich bewährt haben und deren Anwendbarkeit allgemein anerkannt ist, fehlen zurzeit noch ausreichende Unterlagen über die Kehrichtkompostierung, bei welcher die organischen Abfälle zu einem brauchbaren Produkt verarbeitet werden. Daß aber gerade auf diesem Gebiet intensiv gearbeitet wird, zeigten zwei kürzlich in Zürich abgehaltene Tagungen.

a) Kehrichtaufbereitung: Am 24. November 1956 wurden in einer Mitgliederversammlung des Verbandes Schweizerischer Abwasserfachleute (VSA) drei Referate über *Kehrichtprobleme* gehalten.

Prof. Dr. O. JAAG, Direktor der Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz an der ETH (EAWAG) orientierte über die *Organisation der Kehrichtforschung an der EAWAG und auf internationaler Ebene.* Er schilderte überzeugend, daß das Problem der zweckmäßigen Kehrichtbeseitigung in der Schweiz wie auch im Ausland dringlich sei. Da die Verbrennung der festen Abfälle für kleinere Gemeinden wegen der hohen Kosten nicht in Frage kommt, muß vor allem das Verfahren der Kehrichtkompostierung geprüft werden. An der EAWAG wurde deshalb eine Abteilung für Kehrichtforschung angegliedert. Ferner erfolgte im Jahre 1956 die Gründung der «Internationalen Arbeitsgemeinschaft für Müllforschung» (IAM), einer Organisation, welche die Vereinheitlichung der Untersuchungsmethoden, den Gedankenaustausch und die Herausgabe eines Informationsblattes bezweckt. Das Sekretariat dieser Arbeitsgemeinschaft steht unter der Leitung von Dr. R. BRAUN und befindet sich an der EAWAG in Zürich.

In den folgenden Referaten berichteten Ing. H. ALLENSPACH (Horgen) und Dr. R. BRAUN (Zürich) von *Untersuchungen über die gemeinsame Aufbereitung von Kehricht und Klärschlamm.* Der erste Referent sprach über die allgemeinen Versuchsanordnungen, der zweite über die Untersuchungsresultate und Schlußfolgerungen für die Praxis.

Es war zu prüfen, ob und in welcher Menge bei der Kompostierung von Müll Klärschlamm in ausgefaultem oder nicht ausgefaultem Zustande mitverarbeitet werden kann. Diese Frage ist von erheblicher praktischer Bedeutung, weil bei der Erstellung von Faulräumen für Kläranlagen gegebenenfalls bedeutende Einsparungen gemacht werden können.

Die Kompostierungsvorgänge wurden auf Grund eingehender chemischer Analysen der Rohmaterialien und der Endprodukte verfolgt. Aus den Ergebnissen konnten folgende für die Praxis wertvolle Schlußfolgerungen gezogen werden: Gleiche Mengen von Kehricht und ausgefaultem, eingedicktem Klärschlamm lassen sich gemeinsam kompostieren. Es ist stets eine aerobe Zersetzung des in Haufen (Mieten) aufgeschichteten Materials anzustreben. Dieser Vorgang wird als

Verrottung bezeichnet. Unerwünscht ist dagegen die anaerobe Zersetzung (Fäulnis). Der Reifegrad des Kompostes wird auf Grund der Nitrat- und Kohlensäureanalysen sowie anhand des Temperaturverlaufs in den Mieten beurteilt. Die Versuche wurden in der Kehrichtverwertungsanlage der Gemeinde Rüschlikon durchgeführt.

Über *Zehnjährige Erfahrungen mit der Anwendung von Müllkompost im Weinbau* sprach am 11. Januar 1957 E. KLENK, Direktor der Staatlichen Lehr- und Versuchsanstalt für Wein- und Obstbau, Weinsberg (Deutschland). Der Vortrag wurde unter dem Vorsitze von Prof. Dr. O. JAAG von der Hydrobiologischen Kommission der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft veranstaltet. Der Vortragende konnte auf bemerkenswerte Erfolge in der Anwendung von Kompost, der hauptsächlich aus Stadtmüll, zum Teil unter Zugabe von Klärschlamm, Kernobsttrester, Mist, Baumwoll- und Gerbereiabfällen gewonnen wurde. Das zu kompostierende Material läßt man in Mieten gut verrotten, was noch durch Umschichten der Haufen begünstigt wird. Sperrstoffe werden mit Hilfe von Sieben entfernt. Die günstige Wirkung dieses Bodenverbesserungsverfahrens zeigt sich vor allem in der Bodenstruktur, indem bei der Verwendung von Kompost in steilem Rebgelände bei Regen kein Material abgeschwemmt wird. In systematischen vergleichenden Versuchen war die Abschwemmung bei Verwendung von Kunstdünger stark, bei Mistdüngung schwach und bei Kompostanwendung überhaupt nicht festzustellen. Sehr gute Erfolge wurden ferner erzielt mit Bezug auf den Ertrag an Früchten und die Qualität derselben sowie auf den Allgemeinzustand der Pflanzen. Nach den ersten erfolgreichen Experimenten ging man in Weinsberg dazu über, größere Rebberge neu anzulegen und den Boden mit Kehrichtkompost zu behandeln. Auch bei von Natur aus ungünstigem Gelände mit humusarmem steinigem Boden war der Erfolg ausgezeichnet. Die Abschwemmung war gering; Stützmauern mußten nicht erstellt werden. Es war erstaunlich, zu vernehmen, mit welcher Großzügigkeit an dieser Versuchsanstalt darangegangen wird, neues Rebgelände zu erschließen.

In Weinsberg wurde somit ein Weg gewiesen, wie die vorwiegend organischen Abfälle für den Weinbau zweckmäßig eingesetzt werden. Sofern es gelingt, den Kehricht durch geeignete Aufbereitung als Bodenverbesserungsmittel zu verwenden, so wird die unsachgemäße Ablagerung von Müll, die nicht selten Anlaß zu einer Gewässerverunreinigung gibt, in Zukunft vermieden werden können.

b) Abwasserreinigung: In der VSA-Versammlung vom 24. November 1956 hielt Ing. M. WEGENSTEIN (Zürich) einen Lichtbildervortrag, betitelt *Abwasserreinigung rund um New York – Ergebnisse einer Studienreise.*

Eine Reihe beachtenswerter Beispiele von Abwasserreinigungsanlagen, bei welchen besondere Bedingungen zu erfüllen waren, wurden beschrieben und im Bilde vorgeführt. In einem Falle mußte eine gute Anpassung an Gelände und Umgebung erzielt werden. In einer andern Anlage war jegliche Geruchsbelästigung auf den benachbarten Grundstücken zu vermeiden (Überdeckung und Ventilation der ganzen Anlage, Ozonisierung der entweichenden Luft). An einem Badeort waren die großen saisonbedingten Schwankungen in der Belastung des Werkes zu berücksichtigen. Ferner wurde das Beispiel einer Schlammentwässerungs- und Schlammtrocknungsanlage gezeigt. Aufschlußreich war ein Vergleich der Bau- und Betriebskosten zwischen amerikanischen und schweizerischen Anlagen. Es scheint, daß die Reinigungswerke in den Vereinigten Staaten etwas billiger zu stehen kommen als entsprechende Bauten in der Schweiz. Der Referent führte dies zum Teil auf Vorteile organisatorischer Art zurück, die dem amerikanischen Ingenieur bei der Gesamtplanung zur Verfügung stehen (Richtlinien der Behörden, Kataloge für Maschinen und andere Ausrüstungen). Bei der Detailplanung arbeitet nach Ansicht des Vortragenden der Schweizer Ingenieur gründlicher als sein amerikanischer Kollege. *F. Z.*

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Peaceful Uses of Atomic Energy. Proceedings of the International Conference in Geneva, August 1955. United Nations, New York 1956 (Band 1–9 vgl. *Chimia 11* [1957] 54).

Volume 10: *Radioactive Isotopes and Nuclear Radiations in Medicine*. 544 Seiten. Fr. 34.–. Isotopes in Medicine and Biology; Therapy; Diagnosis and Studies of Disease. Über 80 Arbeiten behandeln das weite Gebiet der medizinischen Anwendungen radioaktiver Strahlungen und radioaktiver Isotope für Therapie und Diagnose und das Studium von Krankheiten und Stoffwechselstörungen.

Volume 11: *Biological Effects of Radiation*. 402 Seiten. Fr. 34.–. Modes of Radiation Injury and Radiation Hazards; Mechanism of Radiation Injury; Protection and Recovery; Genetic Effects; Human Implications. Dieser Band dürfte bei allen Leuten auf Interesse stoßen, die mit radioaktiven Isotopen oder Strahlungen umzugehen haben. Neben zahlreichen Arbeiten über die Strahlenschäden, die biologischen Effekte und ihren Mechanismus enthält er Beiträge von verschiedenen Autoren über Schutzmaßnahmen und Heilung von Strahlenschädigungen. Über Speicherung und Ausscheidung von Isotopen werden interessante Angaben gemacht.

Volume 12: *Radioactive Isotopes and Ionizing Radiations in Agriculture, Physiology and Biochemistry*. 553 Seiten. Fr. 39.–. Isotopes in Agriculture, Radiation-Induced Genetic Changes and Crop Improvement; Tracer Studies in Agriculture; Animal Physiology; Plant Biochemistry; General Biochemistry. Die Bedeutung der Atomenergie für die Nahrungsmittelproduktion in der Landwirtschaft und die wissenschaftlichen Studien über Böden, Düngemittel, Nahrungsaufnahme der Pflanzen sowie die Züchtung neuer Pflanzensorten durch die Hervorrufung von Mutationen nimmt ständig zu. Auch über die Anwendung von Tracern für physiologische und biochemische Untersuchungen steuert Band 12 wertvolles Material bei.

Volume 13: *Legal, Administrative, Health and Safety Aspects of Large-Scale Use of Nuclear Energy*. 393 Seiten. Fr. 30.–. Legal and Administrative Problems, Reactor Safety and Location of Power Reactors, Safety Standards and Health Aspects of Large-Scale Use of Atomic Energy. Die Anwendung der Kernenergie auf breitester Grundlage bringt zahlreiche neue Probleme, wie z. B. Fragen des Gesundheitsdienstes, der Versicherung, der Beziehungen zwischen Staat und Privatwirtschaft, mit sich. Band 13 behandelt vor allem die Probleme des Gesundheitsdienstes in Reaktor- und Atomenergiebetrieben sowie die Schutz- und Vorbeugungsmaßnahmen.

Volume 14: *General Aspects of the Use of Radioactive Isotopes; Dosimetry*. 305 Seiten. Fr. 28.–. Isotopes in Technology and Industry, General Uses, Production and Handling of Radioactive Isotopes, Dosimetry. Einige allgemein gehaltene Beiträge diskutieren die Anwendungen von Isotopen in Technik und Industrie sowie ihre Herstellung, Handhabung und Verteilung. Besonderes Gewicht erhält der Band durch rund 30 Arbeiten über die Meßtechnik und die Dosimetrie.

Volume 15: *Applications of Radioactive Isotopes and Fission Products in Research and Industry*. 327 Seiten. Fr. 32.–. Radioactive Isotopes in Research, Radioactive Isotopes in Control and Technology, Fission Products and Their Applications. Zahlreiche Anwendungsbeispiele radioaktiver Isotope und Strahlungen in Forschung und Praxis sind hier zusammengetragen, wie Traceranwendungen, Aktivierungsanalyse, Autoradiographie usw. Über ein Dutzend Arbeiten beschäftigen sich mit der nützlichen Verwertung von Fissionsprodukten als Strahlenquellen zur Beeinflussung chemischer Reaktionen, Bestrahlung von Polymeren, Sterilisation von medizinischen Hilfsmitteln und von Lebensmitteln. Dieser Band kann gerade auch dem Chemiker zahlreiche wertvolle Anregungen vermitteln.

Volume 16: *Record of the Conference*. 203 Seiten. Fr. 21.–. Opening of the Conference and Presidential Address, International Cooperation in the Peaceful Uses of Atomic Energy, Closing Presidential Address, Exhibits, Annexes. Band 16 enthält die Geschichte der

Konferenz sowie die wissenschaftlichen Abendvorträge von zehn der hervorragendsten Atomforscher. Der Annex enthält ein Delegations- und Teilnehmerverzeichnis sowie ein Autorenverzeichnis der Arbeiten in allen 16 Bänden.

Alle Bände sind sehr repräsentativ gebunden und ausgestattet. Wie bei einer Konferenz von diesem Ausmaß nicht anders zu erwarten, sind die behandelten Vortragsthemen zum Teil recht heterogen. Die Aufgabe, die Vorträge zu ordnen und einzureihen, war sicher nicht immer leicht, aber sie ist ohne Zweifel mit viel Sachkenntnis gelöst worden. *B.*

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage. System-Nr. 32: *Zink*, Ergänzungsband. XXXVI + 1025 Seiten. Herausgegeben vom Gmelin-Institut, Clausenthal-Zellerfeld. Verlag Chemie, Weinheim 1956. Kartoniert DM 570.–. – Der «Gmelin» – das klassische Standardwerk der anorganischen Chemie – wurde mit der 8. Auflage seit 1922 in völlig neuer Bearbeitung herausgegeben. Der erste Band dieser Auflage war der 1924 erschienene Band System-Nr. 32, Zink. Er umfaßte 329 Seiten mit 14 Figuren. Heute liegt der Ergänzungsband des Zinks vor mit seinen 1025 Seiten, was deutlich die enorme Entwicklung auf dem Gebiete der Metalle und deren Verbindungen in den letzten Jahren veranschaulicht. Das vorliegende Werk, das mit der beim Gmelin-Handbuch gewohnten Sorgfalt und Zuverlässigkeit ausgeführt und mit 191 vorzüglichen Figuren und graphischen Darstellungen ausgestattet ist, ergänzt den Hauptband sehr gut, indem in allen Kapiteln auf die betreffenden Stellen im Hauptwerk Bezug genommen wird. Dazu aber dringt das Ergänzungswerk dem heutigen Wissen entsprechend auf den einzelnen Gebieten viel weiter in den Stoff ein, als das im Hauptwerk noch der Fall war. Die Literatur wurde durchgehend bis zum Stichtag 1. Januar 1950, in einzelnen Fällen sogar bis 1955 berücksichtigt. Auch das Ergänzungswerk beginnt mit dem Kapitel über das Vorkommen des Zinks (Geochemie, topographische Übersicht und Mineralien). Von Interesse ist hier u. a. die ausführliche Beschreibung der Verbreitung des Zinks als Spurenelement in Böden, pflanzlichen und tierischen Organismen. Eingehend sind auch die Lagerstätten der Zinkmineralien mit Literaturzitaten bis 1955 aufgeführt. Es folgt das wichtige Kapitel über die technische Darstellung des Zinks, in welchem wir mit den modernsten Aufbereitungsmethoden bekanntgemacht werden. Erwähnt sei das Flotationsverfahren mit seiner hohen Selektivität in Gemischen verschiedener Erzkomponenten. Sehr ausführlich und vollständig ist in diesem Kapitel auch der Röstprozeß mit all den dazu verwendeten neuen Apparaten, die Reduktion des Zinkoxydes und die Gewinnung des Zinks durch Elektrolyse beschrieben. Anschließend folgt eine kurze Beschreibung der Darstellung des Zinks in besonderen Formen und die Anreicherung und Abtrennung der Zinkisotope. Erschöpfende Angaben über die physikalischen Eigenschaften, das elektrochemische und chemische Verhalten des Zinks finden wir in den folgenden Kapiteln. Hieher gehört auch das Kapitel über Nachweis und Bestimmungen, wo in übersichtlicher Form alle qualitativen und quantitativen Analysenmethoden beschrieben sind. Ein weiteres Kapitel, sehr anschaulich dargestellt, ist den Zinklegierungen gewidmet, in welchem ausführlich auch auf die Oberflächenbehandlung des Zinks und seiner Legierungen eingegangen wird. Im umfangreichsten Schlußkapitel (255 Seiten) werden die Verbindungen des Zinks, ihre Darstellungsarten, ihr physikalisches und chemisches Verhalten beschrieben. Hier sind besonders ausführlich die Zink–Sauerstoff-Verbindungen behandelt. Der vorliegende Band mit seinen lückenlosen Angaben, der den neuesten Stand der Erkenntnisse über das Zink berücksichtigt, ist nicht nur für den Chemiker und Metallurgen, sondern auch für den Physiker und Mineralogen besonders wertvoll und darf in keiner chemischen Bibliothek fehlen. *A. Geiger*

High Pressure Technology. Von E. W. Comings. X + 572 Seiten. McGraw-Hill, New York 1956. Gebunden $ 11.50. – Das Arbeiten bei hohen Drucken hat die Kenntnis der theoretischen wie der experimentellen Grundlagen zur Voraussetzung. Als Spezialgebiet der Verfahrenstechnik sind diese Grundlagen bis jetzt nie im Zusammenhang behandelt worden, so daß das Erscheinen des vorliegenden Werkes ein schon seit langem bestehendes Bedürfnis befriedigt. Es ist nicht ein systematisch angelegtes Lehrbuch, sondern behandelt den Stoff in mehreren abgeschlossenen Kapiteln in zwangloser Reihenfolge. – Die grundlegenden theoretischen Ausführungen sind in den Kapiteln über die Eigenschaften der Gase und Flüssigkeiten sowie das chemische Gleichgewicht bei hohen Drucken enthalten. Die experimentellen Kapitel handeln von den Apparaten und den übrigen Einrichtungen für Hochdruckanlagen, den verfahrenstechnischen Einheitsoperationen sowie den Materialfragen und Berechnungen dickwandiger Rohre. Von den technisch ausgearbeiteten Hochdruckverfahren wird einzig die Ammoniaksynthese als Prototyp eingehend behandelt. Nebst diesen vom Verfasser bearbeiteten Teilen gibt R. N. Shreve eine systematische Übersicht über die mit Druckanwendung ausgeführten Prozesse. – Ein Anhang enthält Tabellen über Dimensionen und Einheiten, physikalische Eigenschaften, Materialien für Hochdruckapparate usw., die ebenso wie ein Glossarium der in der angelsächsischen Literatur gebräuchlichen Fachausdrücke jedem auf dem Hochdruckgebiet praktisch tätigen Chemiker und Ingenieur nützlich sein dürften. *A. Bieler*

Reports on the Progress of Applied Chemistry, Vol. 40: *1955*. Herausgegeben von der Society of Chemical Industry, London. 1000 Seiten. Society of Chemical Industry, London 1956. Gebunden £ 3/–/–. – Die bereits im 40. Jahrgang erscheinenden «Reports» stellen eine Art Bibliographie der in einem Jahr erscheinenden Literatur auf dem Gebiete der technischen Chemie dar. Der nach Sachgebieten gegliederte Stoff kann bei dem enormen Umfang nur übersichtsweise behandelt werden. Dem praktischen Gebrauch des Werkes dienen umfangreiche Autoren- und Sachregister sowie Literaturverzeichnisse über die einzelnen Gebiete. Als solche sind außer der anorganischen und organischen technischen Chemie im engeren Sinne samt Verfahrenstechnik auch die Brennstoffe mit ihren Verarbeitungsprodukten, die Metalle, die animalischen und vegetabilischen Naturprodukte, die Textilien und die Kunststoffe berücksichtigt. *A. Bieler*

Elementary Crystallography. Von M. J. Buerger. XXIII + 528 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1956. Gebunden $ 8.75. – Dieses ausgezeichnete Buch bringt, wie der Untertitel sagt, «an introduction to the fundamental geometrical features of crystals», als Hauptthema eine ausführliche und einwandfreie Ableitung der 230 Raumgruppen auf anschaulich-gruppentheoretisch-abgebraischer Basis. Vorgängig werden die kristallographischen und nichtkristallographischen Punktgruppen, die Translationsgitter, die Kristallformen u. a. m. behandelt. Bei der Besprechung der 32 Kristallklassen werden als Vertreter Mineralien, andere anorganische und organische Verbindungen als Repräsentanten herbeigezogen, wie es in einem modernen Kristallographiebuch auch sein sollte (wobei die Angabe «apparently none is known» bei den Klassen 3, 6/m, $\bar{6}$m2 und 43m bezüglich der organischen Vertreter nicht den Tatsachen entspricht). – Es ist ein Grundzug des Buches, daß es alles von Grund auf ableitet und beweist und nicht einfach als gegeben hinnimmt, wobei die Ausführungen durch viele und sehr gute Figuren bereichert werden. Das Werk kann jedem, der sich in die geometrische Kristallographie einarbeiten will, aufs wärmste empfohlen werden. *W. Nowacki*

Steric Effects in Organic Chemistry. Herausgegeben von M. S. Newman. VII + 710 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1956. Gebunden $ 12.50. – In den letzten Jahren sind mit den Reaktionsmechanismen der organischen Chemie auch die verschiedenen sterischen Effekte und ihr Einfluß auf das molekulare Geschehen nach vielen Seiten hin untersucht worden. Dabei wurden nicht nur die klassischen Begriffe, Victor Meyers «sterische Hinderung» und Baeyers «Ringspannung» besser erfaßt, sondern auch andere wichtige Regelmäßigkeiten, wie z. B. die sterische Beschleunigung, der *cis*-Effekt, die sterische Behinderung der Resonanz und die Frage nach der Geometrie von Zwischenzuständen traten ans Licht. Das vorliegende Sammelwerk ist dieser reaktionsmechanistischen Seite der Stereochemie gewidmet, während die statische Stereochemie (Konfigurationslehre, Isomerien usw.) vorausgesetzt wird. Das Ziel kommt bereits in der originellen Einteilung des Werkes nach Reaktionsarten zum Ausdruck. Eine Gruppe ausgezeichneter jüngerer amerikanischer Chemiker hat folgende Kapitel zusammengestellt: Dauben und Pitzer: Conformational Analysis; Eliel: Substitution at Aromatic Carbon Atoms; Hammond und Hawthorne: Aromatic Substitution; Newman: Additions to Unsaturated Functions; Cram: Intramolecular Rearrangements; Cram: Olefin Forming Eliminations; Wasserman: Cleavage Reactions of the Carbon Bond; Wright: Organometallic Compounds; Hammond: Steric Effects on Equilibrated Systems; Newman: Molecular Complexes and Molecular Asymmetry; Ingraham: Steric Effects on Certain Physical Properties; Westheimer: Calculation of the Magnitude of Steric Effects; Taft: Separation of Polar, Steric, and Resonance Effects in Reactivity. – Eine derartige Zusammenstellung von Betrachtungen der organischen Chemie von einem gemeinsamen Gesichtspunkt aus ist neuartig und ungemein anregend. Das Buch ist durchwegs klar und frisch geschrieben und mit zahlreichen Formeln illustriert; es wendet sich (viel mehr als das Ingoldsche Buch) an den praktischen organischen Chemiker und setzt nur ein Minimum an Kenntnissen der physikalischen organischen Chemie voraus. Wer diese Grundbegriffe kennt, dem eröffnet sich hier eine Fundgrube an leicht faßlichen Zusammenstellungen vieler der modernsten Arbeiten; eine Aus-

zählung auf 70 willkürlich herausgegriffenen Seiten ergab, daß mehr als 50% aller zitierten Literaturstellen von 1950 oder später stammen. Unvermeidlicherweise ist die Auswahl der gebotenen Reaktionen subjektiv und auch die Darstellung nicht immer gleichmäßig, wobei die amerikanische Literatur besonders stark berücksichtigt ist. Vollständigkeit kann jedoch niemals das Ziel eines solchen Buches sein. Besonders wertvoll ist, daß offene Probleme nicht verschwiegen werden. Das Werk wird dem theoretisch interessierten Organiker sehr wichtig werden. *H. Dahn*

Electrochemistry, Principles and Applications. Von E. C. Potter. XII + 418 Seiten. Cleaver-Hume Press Ltd., London 1956. Gebunden 50 s. – Wenn ein Autor es unternimmt, in einem Band von rund 400 Seiten die gesamte Elektrochemie in ihren Grundlagen und Anwendungen darzustellen, darf man nicht fragen, ob jedes Teilgebiet in der wünschbaren Tiefe und Breite behandelt ist, sondern viel eher, ob im Rahmen des Ganzen nichts Wesentliches ausgelassen und überall das Wichtigste hervorgehoben wurde. So betrachtet, darf der vorliegende Versuch als sehr gut geglückt gelten. – Auf den ersten 179 Seiten werden klar, aber knapp, die theoretischen Grundlagen dargelegt, alle wichtigeren Gesetze und Formeln erwähnt (wenn auch oft nicht hergeleitet), und viele bedeutungsvolle Begriffe eingeführt. Anschließend folgt, gestützt auf das Vorangehende, die Erläuterung folgender Gebiete der angewandten Elektrochemie: Elektrochemische Messungen und Elektroanalyse (51 Seiten); Korrosion der Metalle (46 Seiten, vermißt wird hier das Stichwort Passivität); Technische elektrolytische Prozesse (82 Seiten) und Elektrochemische Energiequellen (50 Seiten). Die Anwendungen nehmen somit einen relativ breiten Raum ein. – Das Buch darf dem Nicht-Elektrochemiker bestens empfohlen werden als eine abgerundete und leicht lesbare Einführung in die Belange der Elektrochemie, aber auch dem Elektrochemiker wird es willkommen sein dank dem offensichtlichen Bestreben des Autors, überall hinsichtlich der Ergebnisse und der Betrachtungsweise der neuern Entwicklung Rechnung zu tragen. *K. Huber*

Biochemisches Taschenbuch. Herausgegeben von H. M. Rauen. XVI + 1332 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1956. Gebunden DM 69.–. – Man hat sich nachgerade daran gewöhnt, daß der Ausdruck «Taschenbuch» nur noch bildlich zu verstehen ist. Der reiche Inhalt des Werkes rechtfertigt eher den Begriff eines Nachschlagewerkes. Mehr als 70 prominente Mitarbeiter standen dem Verfasser mit ihren speziellen Kenntnissen und Erfahrungen zur Seite. Eine solche Zusammenarbeit war erforderlich, denn die Biologie greift in die zahlreichen Gebiete ein, die sich mit den Lebensvorgängen befassen. Das Taschenbuch leistet demnach nicht nur dem Biochemiker wertvolle Dienste, es erspart jedem Organiker langwieriges Nachsuchen an anderen Orten. Der Inhalt des Buches ist in 14 Kapitel aufgeteilt. Im Vorkapitel werden die Nomenklaturempfehlungen behandelt und die Abkürzungen angegeben. Allgemeine Angaben über die mathematisch-physikalischen Hilfsmittel schließen sich an. Das 2. Kapitel befaßt sich mit den Stoffwerten. Die Haupttabellen der organischen Verbindungen, deren spezifische Drehung, Absorptionsspektren sowie isotopenhaltige Verbindungen von biologischem Interesse umfassen rund 550 Textseiten. In Abweichung von der üblichen alphabetischen Anordnung werden hier die zusammengehörigen Stoffgruppen behandelt, was die Vergleichsmöglichkeiten erleichtert. Das 3. Kapitel ist der räumlichen Struktur der Stoffe gewidmet. Die Begriffe der Valenztheorie, der Stereochemie des Kohlenstoffs, der Stereoisomerie der Carotinoide, Kernabstände, Wirkungsradien, Valenzwinkel, Wasserstoffbrücken sowie Raummodelle von Naturstoffen bilden den Inhalt dieses Abschnittes. Im 4. Kapitel werden die wichtigsten Begriffe der physikalischen Chemie behandelt, das 5. Kapitel enthält die erforderlichen Angaben über die künstliche Radioaktivität und das Arbeiten mit radioaktiven Isotopen einschließlich der erforderlichen Maßnahmen zum Strahlenschutz. Kapitel 6 ist der Nahrung und Ernährung von Mensch und Tier gewidmet. Ihm schließen sich die wichtigen Angaben über Tierversuche, Futtermischungen, Narkose, Injektion und Blutentnahme bei den Versuchstieren an. Das 8. Kapitel behandelt die Körper- und Zellbestandteile des Menschen. Die beiden folgenden Abschnitte sind den biologischen Strukturen und Funktionen zugeordnet. Neben den Angaben über Vitamine, Hormone und Fermente finden hier die chemischen und pharmakologischen Wirkungen ausführliche Behandlung. Das 11. Kapitel ist den verschiedenen Arbeitsmethoden im Laboratorium gewidmet. Es umfaßt die Gebiete der Gefriertrocknung, Daten über gebräuchliche Adsorbentien, Ionenaustauscher, die Papierchromatographie, Nomogramme und die Eigenschaften von verschiedenen Glassorten. Zahlreiche statistische Auswertungsmethoden bilden den Inhalt von Kapitel 12. Mit den zu treffenden Maßnahmen zur Verhütung von Unfällen und der Ersten Hilfe im Laboratorium schließt der Inhalt des Werkes ab. – Wertvolle Dienste leisten die ausführlichen Literaturangaben, die jedem Abschnitte angegliedert sind, dem Benutzer des Taschenbuches, der sich über Einzelheiten orientieren will. Nicht vergessen sei das sorgfältig abgefaßte, ausführliche Inhaltsverzeichnis. Das Buch ist ein praktisches Vademecum, dessen man sich gerne bedienen wird. *A. Ebert*

Determination of Organic Compounds. Von K. G. Stone. 233 Seiten. McGraw Hill Book Comp., New York 1956. Gebunden $ 5.00. – Das Buch gibt eine Einführung in quantitative Bestimmungsmethoden funktioneller Gruppen organischer Verbindungen. In zehn Kapiteln werden Verfahren für Nachweis, Bestimmung und Entfernung von Wasser, zur Bestimmung von Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Carbonylverbindungen, Phenolen, Nitrogruppen, Aminen, Mercaptanen, Sulfiden, Sulfonsäuren und ihren Derivaten, Alkoxygruppen, Chlorhydrinen, Peroxyden und weiterer Gruppen besprochen. Neben Vorschriften für die praktische Durchführung wird auch kurz auf die Grundlagen eingegangen. Die ausgewählten Methoden umfassen einen großen Teil der klassischen und modernen analytischen Verfahren des Makro- und Semimikromaßstabes. Das Werk kann für Studenten, die sich in organischer Richtung spezialisieren wollen, aber nur eine Grundausbildung in analytischer Chemie besitzen, sehr empfohlen werden. *H. Zollinger*

Photoconductivity Conference. Herausgegeben von R. G. Breckenridge, B. R. Russell und E. E. Hahn. XIII + 653 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1956. Gebunden $ 13.50. – Das Werk enthält die Vorträge über Photoleitfähigkeit, die im November 1954 in Atlantic City (USA) gehalten wurden. Wie schon aus dem Titel zu vermuten, ist es wenig geeignet als Informationsquelle für Fragen einer praktischen Anwendung der Photoleitfähigkeit, dafür um so wertvoller für den Spezialisten. Es bringt theoretische Überlegungen etwa zur Absorption von Lichtquanten im Kristallgitter und zum Einfluß von Gitterschwingungen auf Übergangswahrscheinlichkeiten. Natürlich werden auch Probleme der Haftstellentheorie behandelt, so für Silicium. Ziemlich eingehend sind experimentelle Resultate besprochen. Sie beziehen sich vor allem auf Tellur, Germanium mit verschiedenartiger Dotierung, III-V-Verbindungen, Zinkoxyd, Cadmiumselenid und Chalkogenide des Bleis, alles Substanzen, die teils als Einkristalle, teils in Form dünner Schichten verfügbar sind. Eine Bereicherung des Assortiments um eine wesentliche Neuheit ist allerdings nicht vorhanden. Auf viele offene Fragen der Photoleitfähigkeit wird präzisierend und klärend eingegangen. Ein gutes Beispiel dafür ist der Vortrag von E. S. Rittner über die Reaktionskinetik der Photoleitfähigkeit. Sie zeigt deutlich die Schwierigkeiten, die einer rechnerisch und bezüglich Kenntnis der Reaktionspartner genauen Analyse entgegenstehen. Speziell bemerkenswert sind die angefügten Diskussionen und Literaturangaben sowie die gute Ausstattung diese Buches, das sicher mit einem teilweise raschen Veralten rechnen muß. *W. Baumgartner*

Lehrbuch der Chemie, 2. Teil: *Organische Chemie.* 6., neubearbeitete Auflage. Von W. Hückel. XIX + 668 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1955. Gebunden DM 18.–. – Die allgemeine Vorlesung über organische Chemie, wie sie üblicherweise an den Universitäten gehalten wird, bildet den Rahmen dieses Lehrbuches. Die Stoffklassen sind abschnittsweise aneinandergereiht. Bildungsweisen, Strukturformeln, Eigenschaften usw. einer Stoffklasse, zu Beginn eines Abschnitts dargelegt, führen den Anfänger didaktisch zielsicher in die chemische Erkenntnis ein. Der Lernende eignet sich in leichtfaßlicher Art die Gedankengänge an, welche zur Beherrschung der Grundlagen der organischen Chemie notwendig sind. Ferner lassen sich in diesem Buche noch die großen Entwicklungslinien auf dem Gebiete der organischen Chemie erkennen. *K. Allemann*

Taschenbuch des chemischen Bautenschutzes. 4. Auflage. Von H. Wagner, neu bearbeitet von A. W. Rick. 280 Seiten. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1956. Gebunden DM 19.50. – Durch die weitgehende Umgestaltung ist das Taschenbuch besonders im Hinblick auf die erst in den letzten Jahren so bedeutsam gewordenen, wirklich chemischen Eingriffe in die Vorgänge des Bauens und der Baustoffbeeinflussung (chemisch-gesteuertes Bauen) auf den neuesten Stand gebracht. Der erste Teil des Buches befaßt sich mit der systematischen Gruppierung und Beschreibung der für den Bautenschutz wichtigen Stoffe, Stoffgruppen und Verfahren. Der zweite Teil behandelt hauptsächlich die Praxis und Anwendungstechnik des chemischen Bautenschutzes. Ein umfangreiches Bezugsquellenregister orientiert über die Schutzstoffe und Hersteller. Zahlreiche Hinweise auf die des öfteren in der Praxis etwas vernach-

lässigte Wechselwirkung zwischen chemischem und bautechnisch-konstruktivem Bautenschutz geben dem Bauschaffenden Einblick in die manchmal recht unübersichtlichen Zusammenhänge, aber auch dem Fachmann bietet sich manch neuer Aspekt. Die kritische Betrachtung des Wertes einzelner Maßnahmen, so z. B. der Anwendung von Kunstharzen, sei es als selbständiges Bauelement oder in Verbindung mit traditionellen Baustoffen, oder die Hinweise auf weniger bekannte Schutzverfahren, wie z. B. das der elektroosmotischen Entfeuchtung, machen das Taschenbuch zu einem wertvollen Helfer in Fragen des Bauten- und Baustoffschutzes. Das Buch, betont für den Praktiker geschrieben, vermittelt einen ausgezeichneten Überblick über dieses spezielle Gebiet der Bauchemie. *R. Häberli*

Handbuch der Schweizerischen Produktion. 9. Auflage. Herausgegeben von der Schweizerischen Zentrale für Handelsförderung, Zürich und Lausanne. LXXIV + 1283 Seiten. Verlag der Schweizerischen Zentrale für Handelsförderung, Zürich 1956. Gebunden Fr. 20.80. – Das in 9. Auflage vorliegende *Handbuch der Schweizerischen Produktion* bietet wiederum einen Gesamtüberblick über die vielseitige schweizerische Produktion in Industrie, Gewerbe und Landwirtschaft. Im wesentlichen setzt es sich aus dem alphabetischen Stichwortverzeichnis, dem nach Branchen geordneten Warenverzeichnis, dem Fabrikantenverzeichnis und einem Markenregister zusammen. Gegenüber der 8. Auflage wurden nicht nur die Verzeichnisse nach Möglichkeit auf den neuesten Stand gebracht, sondern die 9. Auflage weist zudem bemerkenswerte Neuerungen auf. So dürfte das neue Markenregister zur Ermittlung von Markenartikelfabrikanten gute Dienste leisten. Das Warenverzeichnis wurde durch weitere Unterteilung von Rubriken früherer Auflagen noch mehr verfeinert. Interessante Hinweise über die volkswirtschaftliche Bedeutung der einzelnen Industrien und über ihre geographische Verteilung geben die neu vor den einzelnen Branchenabschnitten eingeschalteten Industriekärtchen. – Dieses Handbuch, von dem auch eine französische und eine englische Ausgabe erscheinen, dürfte es jedem ermöglichen, rasch und mühelos den oder die Produzenten irgendeines Artikels ausfindig zu machen. *H. Heß*

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Mikrochemisches Praktikum. Von G. Gorbach. «Anleitung für die chemische Laboratoriumspraxis», Band VII. Herausgegeben von H. Mayer-Kaupp. VIII + 123 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1956. Geheftet DM 15.–.

Klebetechnik, die Adhäsion in Theorie und Praxis. Von N. A. De Bruyne und R. Houwink. 520 Seiten. Berliner Union, Stuttgart 1957. Gebunden DM 82.–.

Quantum Chemistry. An Introduction. Von Walter Kauzmann. XII + 744 Seiten. Academic Press Inc., Publishers, New York 1957. Gebunden $ 12.–.

Chemie und Stoffwechsel von Binde- und Knochengewebe. 7. Kolloquium der Gesellschaft für physiologische Chemie. 142 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1956. Geheftet Fr. 22.50.

Microcalorimétrie. Applications physico-chimiques et biologiques. Von E. Calvet und H. Prat. VIII + 395 Seiten. Masson & Cie, Paris 1956. Gebunden Fr. 67.75.

Nederlandse Chemische en Pharmaceutische Producten en Hun Fabrikanten. 3. Auflage. 386 Seiten. Verlag: Vereniging van de Nederlandse Chemische Industrie, 's Gravenhage 1956. Gebunden hfl. 16.50.

Actions Chimiques et Biologiques des Radiations. 2e Série. Herausgegeben von M. Haissinsky. VI + 221 Seiten. Masson & Cie, Paris 1956. Gebunden ffr. 3400.–.

Semimicro Qualitative Organic Analysis. 2. Auflage. N. D. Cheronis und J. B. Entrikin. XIV + 774 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1957. Gebunden $ 9.–.

Die Polarographie in der Medizin, Biochemie und Pharmazie. Von M. Brezina und P. Zuman. 800 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1956. Gebunden Fr. 54.70.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Die schweizerischen Exporte chemischer Erzeugnisse zeigen für das Jahr 1956 folgendes Resultat:

Warengruppe	1956	1955
	Exportwerte in 1000 Franken	
a) Apotheker- und Drogeriewaren	500608	454106
b) Chemikalien*	179490	154698
c) Farbwaren	299866	285402
d) Technische Fette, Öle usw.	33282	33182
Total	1013246	927388

* ohne Zollpositionen 1084–7

Der gesamte schweizerische Außenhandel zeigt für das Jahr 1956 folgendes Bild, wobei zu Vergleichszwecken auch das Vorjahr angeführt wird:

Exportgruppen	1956	1955
	in 1000 Franken	
a) Maschinenindustrie	1330952	1225555
b) Uhrenindustrie	1151918	999818
c) Chemische Industrie	1013246	927388
d) Textilindustrie	946177	901462
e) Übrige Industrien	1761166	1567981
Total	6203459	5622204

Den beiden Tabellen ist zu entnehmen, daß bei der Ein- und Ausfuhr Höchstumsätze zu verzeichnen sind. Die gleiche Feststellung gilt auch für die chemische Industrie, wo die Totalausfuhr pro 1956 erstmals die Milliardengrenze überschritten hat, was einen Zuwachs von 86 Millionen Franken bedeutet. Vergleicht man die verschiedenen Industriezweige untereinander, ergibt sich, daß am Exportzuwachs die Uhrenindustrie mit 26,1%, die Maschinenindustrie mit 18,1% und die chemische Industrie mit 14,8% partizipiert. Die Expansion ist demgemäß bei den beiden erstgenannten Industrien größer. Der prozentuale Anteil der chemischen Industrie am gesamtschweizerischen Export beträgt für das Jahr 1956 16,3%, während er im Jahre 1955 16,5% betrug.

Im nachfolgenden seien der Vollständigkeit halber noch die Monatsergebnisse für den Dezember 1956 und Januar 1957 angeführt:

Warengruppe	Dezember 1956	Januar 1957
	in 1000 Franken	
a) Apotheker- und Drogeriewaren	45885	49580
b) Chemikalien*	18066	15873
c) Farbwaren	29328	24763
d) Technische Fette, Öle usw.	2617	2659
Total	95896	92875

* ohne Zollpositionen 1084–7

Die Abmachungen im Handelsverkehr mit *Großbritannien* wurden am 4. Februar 1957 um ein Jahr, d. h. bis zum

31. Dezember 1957, verlängert. Bei den Chemiekontingenten, soweit eine bilaterale Regelung noch notwendig ist, ist im Vergleich zur bisherigen Situation keine Veränderung zu verzeichnen.

Iran hat kürzlich Maßnahmen zur Beschränkung der Einfuhr von pharmazeutischen Spezialitäten ergriffen, von welchen verschiedene schweizerische Firmen betroffen werden. Schritte zur Wahrung der schweizerischen Interessen sind eingeleitet worden.

Italien: Die seit Jahren hängige Frage des Patentschutzes für Arzneimittel ist Ende Januar 1957 durch den italienischen Verfassungsgerichtshof zuungunsten der schweizerischen Interessenten entschieden worden. Demnach können Fabrikationsverfahren für pharmazeutische Produkte in Italien nicht unter Patentschutz gestellt werden.

Zurzeit befassen sich die maßgebenden Wirtschaftskreise Europas mit der Frage der *Errichtung eines Gemeinsamen Marktes* und einer *Freihandelszone.* Dem ersteren werden die sechs Montanunion-Länder: Deutschland, Frankreich, Italien, Belgien, Luxemburg und Holland, angehören, während die Freihandelszone für die siebzehn Mitglieder der OECE vorgesehen wird. Die praktische Verwirklichung dieser Projekte wird aber auf erhebliche Schwierigkeiten stoßen und zweifellos viele Jahre benötigen. Auch die schweizerischen Behörden prüfen zurzeit den ganzen Fragenkomplex, d. h. die Vor- und Nachteile sowie die Wirkungen eines allfälligen Beitrittes der Schweiz zur Freihandelszone, denn es steht außer Zweifel, daß im Falle des Zustandekommens dieser Organisation ein Abseitsstehen unseres Landes die schwerwiegendsten volkswirtschaftlichen Folgen haben würde.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

---

Schweizer Mustermesse 1956. Die Generalversammlung der Genossenschaft Schweizer Mustermesse, die am 30. Januar in Basel stattfand, genehmigte Bericht und Rechnung über das Geschäftsjahr 1955/1956. Die Gewinn- und Verlustrechnung ergab, bei rund 5,9 Millionen Franken Einnahmen, 4,3 Millionen Ausgaben und 1,07 Millionen Abschreibungen, einen Betriebsüberschuß von Fr. 511 210.79, der gemäß Antrag des Verwaltungsrates zur Hauptsache für zusätzliche Abschreibungen verwendet wird. Die Genossenschaftsanteile der Nichtaussteller werden wie im Vorjahr mit 3% verzinst. Die Bilanzsumme beläuft sich auf 26,4 Millionen Franken. Mobiliar und Einrichtungen sind vollständig abgeschrieben. Die Gebäude stehen bei einem Brandversicherungswert von 32,3 Millionen Franken mit 25,5 Millionen zu Buch. Das Genossenschaftskapital beträgt 4,5 Millionen Franken. – An die Stelle des im Mai 1956 verstorbenen Verwaltungsratsmitgliedes Regierungsrat und Ständerat M. QUARTENOUD, Freiburg, wählte die Versammlung Ständerat Dr. J. BOURGKNECHT, Freiburg, zu einem neuen Mitglied des Verwaltungsrates.

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Elektrochemie

René Audubert, Bièvres, et Maurice Bonnemay, Paris:

317137 (P 53). Elektrolytische Chromabscheidung direkt auf Aluminium und dessen Legierungen nach vorherigem elektrolytischem Beizen in einer Chromsäurelösung.

Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft, Chippis:

317546 (52). Herstellung eines Ofenflusses für die elektrolytische Erzeugung von Aluminium, indem ein Gemisch, das Alkalifluorid und mindestens eine Aluminiumverbindung enthält, der Schmelzflußelektrolyse unterworfen wird.

The Mond Nickel Company Ltd., London:

317547 (P 52). Elektrolytische Raffination von Nickel mittels eines sulfat- und chloridhaltigen Elektrolyten, der ein Kondensat aus Äthylenoxyd und *m*-Methyl-*p*-octyl-phenol in einer Menge von 0,0003 bis 0,001 g per Liter enthält.

Metallurgie

1. Aufkohlen bzw. Entschwefeln von Eisen

Imperial Chemical Industries Ltd., London:

315176 (P 51). Aufkohlen von Eisen und dessen Legierungen in einem Salzbad, das außer mindestens einem Alkalihalogenid eine kleinere Menge Alkalicyanid sowie 0,25 bis 5,0% Silicium enthält.

Société d'Electro-Chimie, d'Electro-Métallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine, Paris:

316850 (P 52). Herabsetzen des Silicium- und des Schwefelgehaltes in Gußeisen durch Behandeln mit einer solchen oxyd-(eisen- oder manganoxyd-) haltigen Schlacke, daß vor der entschwefelnden Wirkung derselben eine Oxydation von Silicium erfolgt unter Aufnahme der Kieselsäure in die Schlacke.

2. Metallische Überzüge

The Commonwealth Engineering Company of Ohio, Dayton:

315894 (53). Metallüberzug mittels einer gasförmigen in der Hitze sich zersetzenden Metallverbindung, wobei vorerst eine dünne poröse Metallschicht niedergeschlagen wird und vor der weiteren Schichtbildung eine Entgasung erfolgt.

315895 (53). Metallüberzug mittels einer gasförmigen in der Hitze sich zersetzenden Metallverbindung, wobei das zirkulierende Gas vor der Berührung mit dem zu überziehenden Gegenstand gekühlt wird, um eine vorzeitige Zersetzung zu verhindern.

Metal-Gas Company Ltd., Glasgow:

317485 (52). Überziehen von Eisen mit Chrom durch Einbetten in körniges Ferrochrom und inertes feuerfestes Material, das mit wasserfreiem Chromchlorür imprägniert ist, und Erhitzen unter Durchleiten von Wasserstoff und Chlorwasserstoff.

Deutsche Edelstahlwerke AG, Krefeld:

317543 (P 52). Gegenstand, der durch ein Chrom-Diffusionsverfahren an der Oberfläche mit Chrom angereichert wird und zwecks Verhinderung der interkristallinen Korrosion an der Oberfläche aus einem Stahl besteht, der einen den Kohlenstoffgehalt stabil abbindenden Metallgehalt (Ti, Ta oder Nb) aufweist.

3. Nichtmetallische Überzüge

Dr. Fritz Singer, Starnberg:

314659 (52). Mit der metallischen Unterlage fest verwachsener, die Kaltformgebung erleichternder Film auf Eisen und Stahl durch Einwirkenlassen von Stoffen, die in Gegenwart von Luft mit einem relativen Feuchtigkeitsgehalt von über 60% mit Eisen unter Eisen-II-salzbildung reagieren.

American Chemical Paint Company, Ambler:

314927 (P 52). Überzüge auf korrosionsfähigen Metallen mittels einer sauren Lösung, die sechswertiges Chrom, eine Fluorverbindung und eine lösliche Verbindung eines Metalles der 4. Gruppe des periodischen Systems enthält.

Gerardo Collardin, Köln:

315132 (52). Überzüge auf Schwermetallen durch Auftragen eines Gemisches von Phosphorsäure, Öllösungsmittel, Beizregler und fein verteiltem kieselsäurehaltigem Stoff, wobei das aufgetragene Gemisch so stark und so lange erhitzt wird, bis das sich bildende Schwermetallphosphat mit dem kieselsauren Stoff zusammengesintert ist.

W. Tschudi

Corrigendum

In der Kurzen Mitteilung «Betriebsanalytische Schnellbestimmung von Silicium in Gußeisen» (JACQUES GREMMINGER und L. PIATTI) in *Chimia 11* (1957) 48, muß es in «Tab. 3: Erhöhung der Analysengenauigkeit» richtig heißen: Wägegenauigkeit ± sowie Wägefehler ± %.

CHIMIA

Volumen 11 Fasc. 4 1957 Pag. 85–112

Arthur Stoll
Begründer des pharmazeutischen Departements der Sandoz AG*

Von C. M. Jacottet

Mitglied des Direktionsausschusses der Sandoz AG, Basel

Wenn wir uns mit der überaus erfolgreichen industriellen Laufbahn von Professor Dr. Arthur Stoll befassen, so stellt sich als erstes die Frage: Was veranlaßte die Sandoz AG, den jungen Gelehrten heranzuziehen und mit der ebenso interessanten wie verantwortungsvollen Aufgabe der Gründung eines pharmazeutischen Departements zu betrauen?

Die Sandoz AG in Basel war im Jahre 1886 von den Herren Ed. Sandoz und Dr. A. Kern als Farbenfabrik gegründet worden. Mit der Zeit erweiterte sie ihr Arbeitsgebiet durch Ausdehnung der Fabrikation auf andere chemische Produkte; so wurden bereits vor dem Ersten Weltkrieg Saccharin und einzelne pharmazeutische Chemikalien, wie Phenacetin, Antipyrin usw., hergestellt. Jedoch verfügte die Sandoz AG damals noch über keine Originalprodukte auf dem Gebiet der pharmazeutischen Spezialitäten.

Die Verwaltung der aufstrebenden Sandoz AG war gewillt, diese Lücke so bald als möglich zu schließen, und erkannte, daß als erste Voraussetzung ein hervorragend ausgebildeter und vielseitig begabter Chemiker gewonnen werden mußte. Im Jahre 1916 ergriff der technische Direktor des Unternehmens, Dr. M. Böniger, die Initiative und bat Herrn Professor Gnehm, der damals als Präsident des schweizerischen Schulrates die Eidgenössische Technische Hochschule in Zürich leitete, um geeignete Vorschläge. R. Gnehm setzte sich daraufhin mit Arthur Stoll in Verbindung, der als Mitarbeiter von R. Willstätter im chemischen Institut der Universität München tätig und durch die Untersuchungen über Chlorophyll, die großangelegten Publikationen über die Assimilation der Kohlensäure und die Peroxydase in der wissenschaftlichen Welt bekannt geworden war.

Wörtlich richtete er an ihn die Frage, ob er bereit sei: «in das wissenschaftliche Laboratorium einer der gut arbeitenden, trefflich organisierten schweizerischen Anilin-Farbenfabriken» einzutreten. In seiner Korrespondenz mit R. Gnehm umschrieb Arthur Stoll seinen Arbeitsplan mit den folgenden Sätzen, die wohl am besten die von ihm in seiner Laufbahn unbeirrbar befolgten Richtlinien kennzeichnen: «Als ein meinen bisherigen Erfahrungen und meinen Fähigkeiten am meisten entsprechendes Arbeitsfeld erscheinen mir vom technischen Interesse geleitete wissenschaftliche Untersuchungen auf dem Grenzgebiet der organischen Chemie und der Physiologie. Ich denke dabei an die Gewinnung und chemische Aufklärung physiologisch spezifisch wirksamer Stoffe aus dem Pflanzen- und Tierreich als Heil- und Nährpräparate, unter exakter Kontrolle der Ausarbeitung des Verfahrens mit analytischen Methoden chemischer und physikalischer Art.»

Auf Empfehlung von R. Gnehm wurden die Verhandlungen zwischen der Direktion der Sandoz AG und Arthur Stoll durch den Abschluß des ersten Anstellungsvertrages im April 1917 zu Ende geführt. Am 1. Oktober des gleichen Jahres konnte er seine Tätigkeit bei der Firma aufnehmen, nachdem die gemeinsam mit R. Willstätter durchgeführten Arbeiten und sein Lehrauftrag an der Universität München ihren Abschluß gefunden hatten. Sie wurden durch die als besondere Auszeichnung erfolgte Verleihung des Professortitels an den erst dreißigjährigen Forscher anerkannt.

Seine Aktivität innerhalb des Basler Unternehmens begann Arthur Stoll unter sehr beschränkten Platzverhältnissen, mit nur wenigen Mitarbeitern. Dies hinderte ihn nicht, schon zu Beginn des Jahres 1918 eines seiner wichtigsten Forschungsergebnisse auf dem Gebiet der Mutterkornalkaloide, die Isolierung des Ergotamins, zu erzielen.

Die Aufklärung der in der Mutterkorndroge vorhandenen übrigen Alkaloide blieb eines der Hauptanliegen Arthur Stolls, jedoch beschränkte sich seine Arbeit nicht auf dieses Thema. Neben der Isolierung der Belladonna-Alkaloide wandte er sich mit großem Erfolg den herzwirksamen Glykosiden und weiteren Glykosiddrogen zu. Ferner wurden aus dem umfassenden Gebiet der Synthetika interessante Produkte herausgegriffen und entwickelt. So wurden die Herstellung von Barbitursäuren, Hydantoinderivaten und leicht applizierbaren Calciumpräparaten, sowie in neuerer Zeit auch Antihistaminika mit bemerkenswerten Ergebnissen bearbeitet. Als Wissenschafter hat Arthur Stoll die unter R. Willstätter begonnenen Studien über Chlorophyll fortgesetzt und durch neue Resultate bereichert.

* Abdruck aus der *Festschrift Prof. Dr. Arthur Stoll zum siebzigsten Geburtstag, 8. Januar 1957.*

Obwohl diese stattliche Reihe wissenschaftlich, therapeutisch und industriell interessanter Leistungen unmittelbar nach dem Eintritt von ARTHUR STOLL in die Sandoz AG ihren Anfang nahm, hatte das pharmazeutische Departement in den ersten Jahren schwer zu kämpfen. Es fehlte nicht an kritischen Stimmen im Verwaltungsrat, doch gelang es ARTHUR STOLL immer wieder, die maßgebenden Persönlichkeiten von der Richtigkeit des von ihm eingeschlagenen Weges zu überzeugen.

Die Kurve der vom Sandoz-Konzern im Zeitraum von 1918–1955 erzielten Umsätze in pharmazeutischen Spezialitäten (Abb. 1) zeigt deutlich, daß ein lebhafterer Absatz erst nach zehn Jahren einsetzte. Die Sandoz AG

Abb. 1

konnte sich der typischen Entwicklung jedes auf wissenschaftlicher Basis arbeitenden pharmazeutischen Unternehmens nicht entziehen und mußte die lange Anlaufsperiode von der Entdeckung und Ausarbeitung eines für die Therapie bedeutsamen pharmazeutischen Spezialpräparates bis zu seiner allgemeinen Anwendung durch die medizinische Welt in Kauf nehmen.

Der seit dem Jahre 1928 einsetzende kräftige Aufschwung kann nicht nur aus der Verkaufskurve abgelesen werden, sondern zeigt sich auch in der von ARTHUR STOLL geleiteten baulichen Entwicklung des Departements. Der graphischen Darstellung (Abb. 2) ist lediglich das kubische Ausmaß der Fabrikationsgebäude und Laboratorien im Basler Betrieb zugrunde gelegt. Nicht erfaßt wurden die Bauten zur Aufnahme der Verwaltung, der Propaganda-, Verkaufs- und Finanzabteilungen und aller übrigen für ein industrielles Unternehmen unentbehrlichen Hilfsbetriebe sowie die Auslandswerke.

ARTHUR STOLL erkannte auch von Anfang an die Bedeutung eines gut geschulten, zuverlässigen Mitarbeiterstabes, den er ständig weiter entwickelte und ergänzte, um sich auf dieses Weise die beste Stütze für die Verbreitung der Sandoz-Spezialitäten in der Welt zu verschaffen. Die graphische Darstellung (Abb. 3) zeigt in eindrücklicher Weise das Anwachsen des Personalbestandes von 1918 bis 1956. Nachdem anfänglich fast ausschließlich Akademiker im pharmazeutischen Departement tätig waren, ist es typisch, daß mit Eintritt des kommerziellen Erfolges die Zahl der Angestellten und Arbeiter in bedeutend stärkerem Maß zunahm als die der Akademiker.

Abb. 2

Der Aufbau des pharmazeutischen Departements des Sandoz-Konzerns unter der Leitung von ARTHUR STOLL wäre nur unvollständig beleuchtet, wenn die ständig an Bedeutung zunehmenden ausländischen Betriebe nicht gebührend berücksichtigt würden. Im Jahre 1923 wurden die Fabrikationen im Ausland, und zwar zunächst in Deutschland und Frankreich, begonnen; es folgten Italien, USA, Spanien, England, Mexiko und andere Staaten – ein Prozeß, der sich noch heute in vollster Ausdehnung befindet. Zur Veranschaulichung sei auf die graphische Darstellung (Abb. 4) verwiesen, die den Personalbestand nach den in Basel und im Ausland beschäftigten Mitarbeitern unterteilt. Es zeigt sich deutlich, daß seit Ende des Zweiten Weltkrieges die im Ausland beschäftigten Angehörigen des pharmazeutischen Departements an Zahl die am Stammsitz tätigen Mitarbeiter erheblich überschritten haben.

Die Verdienste ARTHUR STOLLS um die Entwicklung des pharmazeutischen Departements und um das Sandoz-Unternehmen als Ganzes wurden vom Verwaltungsrat anerkannt und gewürdigt. So wurde er schon nach sechsjähriger Tätigkeit im Jahre 1923 zum Direktor des Un-

ternehmens ernannt. 1933 erfolgte seine Wahl zum Mitglied und Delegierten, 1935 jene zum Vizepräsidenten des Verwaltungsrates. Seit 1949 stand ARTHUR STOLL der Direktion der Sandoz AG als Präsident vor. Nach nahezu vierzigjähriger Tätigkeit hat er am 1. April 1956 sein Amt innerhalb der Direktion niedergelegt und die Leitung des pharmazeutischen Departements jüngeren Kräften übertragen, die ihm schon in jahrzehntelanger

In diesem kurzen und keineswegs erschöpfenden Überblick wurde versucht, ein Bild der überaus vielseitigen industriellen Tätigkeit ARTHUR STOLLS zu entwerfen. Seine Aufgabe erforderte nicht nur die vollendete Beherrschung der von ihm erschlossenen Gebiete der Chemie, sondern darüber hinaus ausgesprochene organisatorische und administrative Fähigkeiten sowie ein feines Einfühlungsvermögen in verwandte Gebiete. Zu seinen

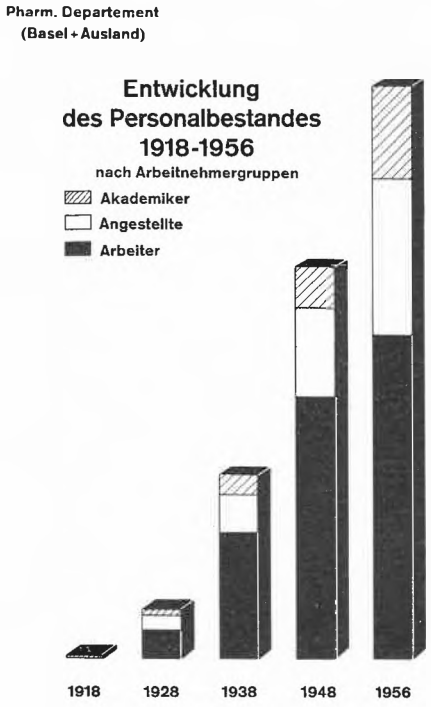


Abb. 3

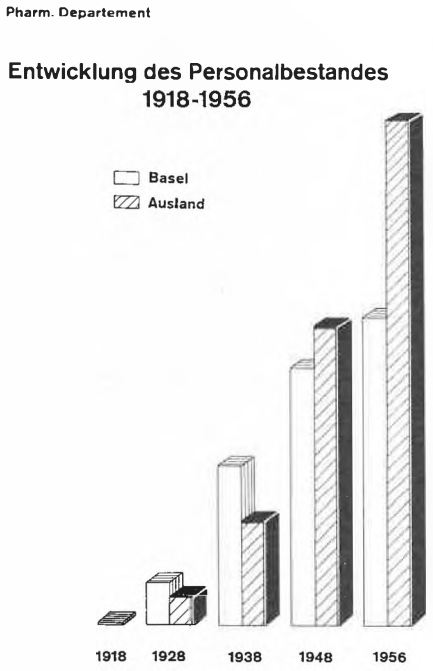


Abb. 4

Arbeit zur Seite standen. Er konnte ihnen einen festgefügten Betrieb übergeben, der auf soliden Fundamenten beruht und über alle wünschenswerten Voraussetzungen zur Behauptung im wachsenden Konkurrenzkampf verfügt.

ARTHUR STOLL gehört weiterhin dem Verwaltungsrat der Sandoz AG als dessen Vizepräsident an und wird dem Unternehmen auch in Zukunft seinen wertvollen Rat und seine reiche Erfahrung zur Verfügung stellen.

In der wissenschaftlichen Welt fanden die Leistungen ARTHUR STOLLS durch Verleihung großer Auszeichnungen in reichem Maße Anerkennung. Er bleibt mit den Chemikern aus aller Welt als Präsident der «Internationalen Union für reine und angewandte Chemie» und Mitglied zahlreicher wissenschaftlicher Gesellschaften verbunden.

Erfolgen war ARTHUR STOLL nicht nur dank seiner Intelligenz, seiner nie erlahmenden Arbeitskraft und seines Weitblicks befähigt; in entscheidender Weise wurde seine Laufbahn durch seinen lauteren Charakter und seine warmherzige Menschlichkeit bestimmt.

Stets hatte ARTHUR STOLL Interesse und Zeit für die persönlichen Anliegen seiner Mitarbeiter und hat in unzähligen Fällen geholfen, Schwierigkeiten zu überwinden. Es ist bezeichnend für den Geist, in dem er das pharmazeutische Departement schuf, entwickelte und leitete, daß immer wieder von einer «Sandoz-Familie» gesprochen wurde.

Unser Jubilar darf an seinem siebzigsten Geburtstag mit Freude und Stolz auf sein Werk zurückblicken und der Dankbarkeit aller, die mit ihm in Beziehung standen, sicher sein.

Photohalbleiter*

Von Dr. W. Baumgartner
AfiF, Institut für technische Physik, ETH

Die nachfolgenden Ausführungen beabsichtigen, die physikalischen Grundlagen einer Anwendung von Photohalbleitern zu diskutieren. Es soll eine einfache Systematik jener Tatsachen herausgeschält werden, die in der Praxis wesentlich sind und beachtet werden müssen.

Photohalbleiter sind Stoffe, in denen bei Belichtung mit Röntgenstrahlen, Ultraviolett, sichtbarem Licht oder Infrarot Träger elektrischer Ladung beweglich gemacht werden. Ladungsträger können etwa Elektronen sein; das «Beweglichmachen» bedeutet, daß bei Anlegen eines elektrischen Feldes an den Photohalbleiter ein Strom fließt, sobald Licht auftritt. Fließt ein solcher bereits im Dunkeln bei Anlegen des Feldes – der sogenannte Dunkelstrom –, so werden wir infolge der zusätzlichen, durch Belichtung mobilisierten Träger mindestens eine Vergrößerung des Stromes feststellen. Diese Vergrößerung ist, solange die Elektronen im Innern des Photohalbleiters verbleiben (innerer lichtelektrischer Effekt), im allgemeinen proportional dem angelegten Feld.

Ist nun die Dichte beweglicher Elektronen im Dunkeln viel größer als jede durch praktikable Belichtung hervorgerufene Dichteänderung, so wird ein Unterschied zwischen Strom bei Lichteinfall und bei Dunkelheit nicht mehr feststellbar sein. Extrem ist das bei Metallen der Fall, für die man keinen inneren Photoeffekt kennt. Daß aber doch Ablöseprozesse von Elektronen durch Absorption von Lichtquanten in Metallen auftreten, zeigt deren äußerer Photoeffekt, d. h. die bei Belichtung auftretende Emission von Elektronen aus der Oberfläche ins Vakuum oder Luft.

Der Dunkelstrom des Photohalbleiters und damit dessen Dunkelleitfähigkeit dürfen also nicht zu groß sein ($= 1\ \Omega^{-1}\ \mathrm{cm}^{-1}$). Eine wesentliche Bedingung zur praktischen Brauchbarkeit eines Stoffes als lichtelektrischen Detektor (im Gegensatz zum thermoelektrischen Thermoelement) ist also im Titel dieser Arbeit enthalten.

Eine weitere notwendige Voraussetzung erhellt aus folgender Überlegung: Trifft ein Lichtquant auf ein einzelnes Atom in einem Gas, so kann es bei geeigneter Wellenlänge dieses Atom anregen oder sogar ionisieren. Das in letzterem Fall freigemachte Elektron wird umhervagabundieren, bis es wieder vom gleichen oder von anderen Ionen eingefangen wird. Im Festkörper herrschen ähnliche Verhältnisse. Wir haben eine Anregung oder, wie der *terminus technicus* lautet, Erzeugung von Exitonen, und eine Ionisation, d. h. Abspaltung von Elektronen von den Atomen des Festkörperverbandes. Auf jeden Fall wird Licht bei solchen Prozessen mehr oder weniger stark im Festkörper absorbiert, auf sichtbares Licht speziell angewandt: Er ist in Durchsicht gegen weißes Licht farbig. Es gilt also der Satz: Ein nicht absorbierender Stoff zeigt keinen Photoeffekt. Weiter wird mit zunehmender Stärke der Absorption die Zahl der pro cm^3 beweglich gemachten Ladungsträger größer, d. h. der Photoeffekt ausgeprägter werden. Am besten wären also Stoffe, die für die zu beobachtende Wellenlänge größtmögliche Absorption zeigen, z. B. für Blaulichtmessung in einer Schicht von 1 μ Dicke schon alle Energie eines Blaulichtbündels absorbieren.

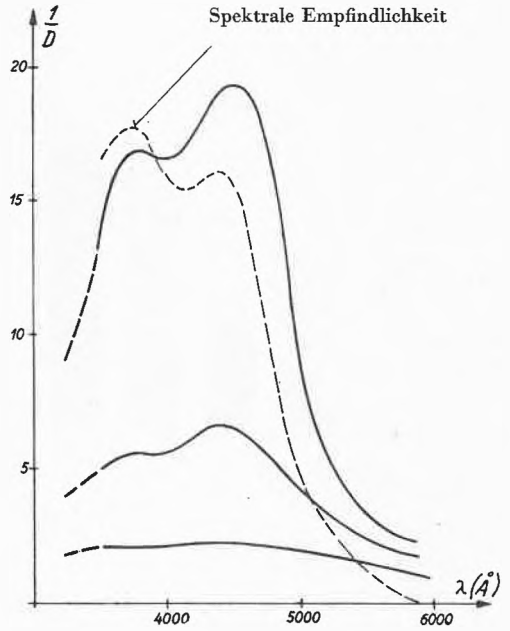


Abb. 1. Zusammenhang von Absorption und spektraler Empfindlichkeit bei Li-Sb-Photoschichten

In Wirklichkeit sind die Verhältnisse etwas komplizierter. Abb. 1 zeigt den Zusammenhang zwischen Ab-

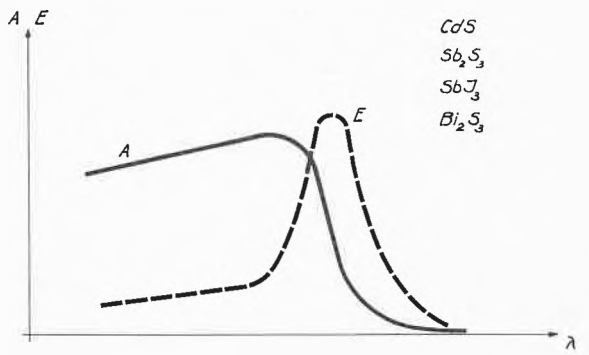


Abb. 2. Zusammenhang von Absorption und spektraler Empfindlichkeit beim inneren Photoeffekt von CdS u. a. *A* Absorption, *E* Empfindlichkeit

* Vorgetragen an der Tagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes vom 3. November 1956 in Zug.

sorption und spektraler Empfindlichkeit des äußeren Photoeffektes bei Schichten aus einer Verbindung von

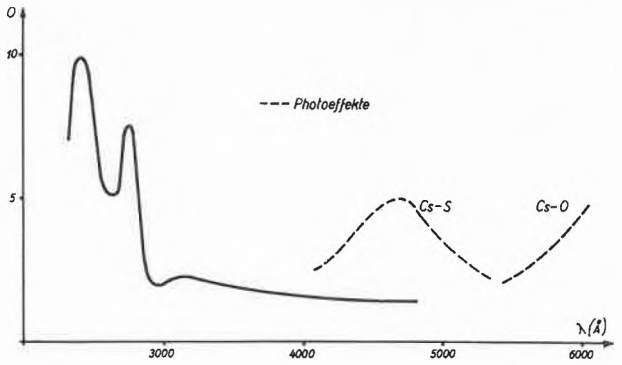


Abb. 3. Zusammenhang von Absorption und spektraler Empfindlichkeit bei Cs-O- und Cs-S-Schichten. *O* Opazität

Lithium und Antimon. Bis in Einzelheiten zeichnet sich der parallele Verlauf in Funktion der Lichtwellenlänge ab.

Abb. 2 gibt die Verhältnisse für den innern Photoeffekt bei Kadmiumsulfid, Antimonsulfid und vielen andern Stoffen. Wohl laufen hier Absorption und Photoeffekt bei größeren Wellenlängen parallel, im Gebiet starker Absorption durch das Grundgitter sinkt letzterer aber wieder ab*. Man hat also ein Maximum der Empfindlichkeit im steilen Abfall des Absorptionsspektrums.

Abb. 3 zeigt die Sachlage für eine Cäsium-Oxydschicht mit ihrem bekannten äußern Photoeffekt. Das Fehlen eines Zusammenhanges zwischen Absorption und Photoeffekt ist nur scheinbar; der Photoeffekt des Maximums bei 8000 Å ist eine Folge von lokal verteilten Störstellen des Cäsium-Oxydgitters, deren schwache Absorption in dünnen Schichten natürlich nicht feststellbar ist.

Aus der Existenz einer Absorptionsbande resultiert aber nicht durchwegs eine Photoleitfähigkeit. Es werden z. B. bloß Exitonen erzeugt, die mit keinem Ladungstransport verbunden sind. Oder es kann wohl eine Ablösung der Elektronen auftreten, aber die Beweglichkeit der Elektronen ist nur gering. Besonders glasige oder mikrokristalline Strukturen mit ihrem unregelmäßigen Kristallgitter und vielen Korngrenzen sind hinderlich; Ausnahmen gibt es, z. B. amorphes Selen.

Als Ladungsträger wurden bis jetzt nur die Elektronen erwähnt. In Wirklichkeit sind aber auch die von den abionisierten Elektronen zurückgelassenen Lücken an den Atomrümpfen beweglich, weil infolge Tunneleffekt ein Abtausch der Elektronenlücken (der sogenannten Löcher) und Elektronen zwischen zwei benachbarten Atomen möglich ist (Abb. 4). Mit durch Licht induzierter Elektronenleitung ist also eine mehr oder weniger deutliche Löcherleitung verbunden. Vielfach sind die Elektronen beweglicher als die Löcher. Sehr schön ist die Existenz von Elektronen- und Löcherleitung etwa beim amorphen Selen feststellbar.

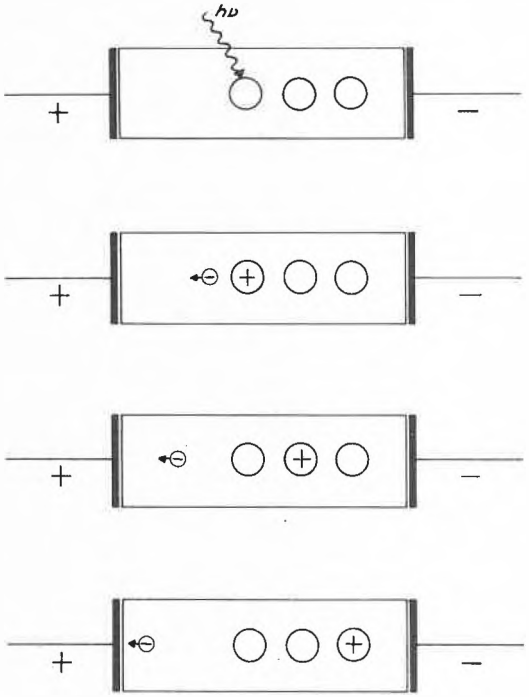
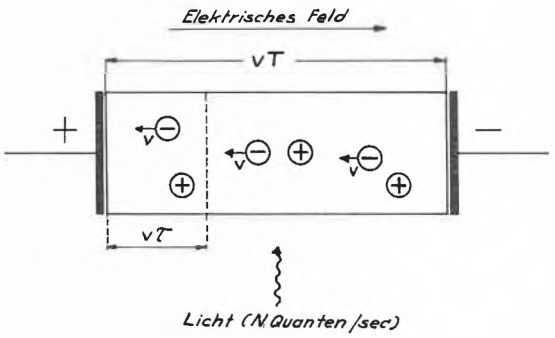


Abb. 4. Elektron und Loch im elektrischen Feld

Ein wichtiger Begriff in Theorie und Praxis der Photohalbleiter ist die Quantenausbeute η. Sie gibt an, wie viel Elektronen pro einfallendes Lichtquant durch den Querschnitt des Photohalbleiters fließen. Zu ihrer Bestimmung betrachten wir folgende einfache Anordnung:



$$\eta = \frac{\varkappa \left(\frac{v\,\tau}{v\,T}\right) N t}{N \cdot t} = \varkappa \frac{\tau}{T}$$

Abb. 5. Quantenausbeute τ und Lebensdauer η

Auf den belichteten Photohalbleiter fallen pro Sekunde N Lichtquanten. Von ihnen wird der Bruchteil $\varkappa N$ zur Abtrennung von $\varkappa N$ Elektronen von ihren Atomrümpfen, also zur Produktion von $\varkappa N$ beweglichen Elektronen und $\varkappa N$ Löchern führen. Die Löcher seien unbeweglich. Während ihrer Lebensdauer τ * wandern die

* Infolge der entgegenwirkenden Rekombination von Elektronen und Ionen.

* Also bis zur Rekombination der Elektronen mit den Atomrümpfen oder Löchern!

Elektronen um die Strecke $v\tau$ entgegen dem elektrischen Felde. Durch die Anode laufen alle diejenigen Elektronen, die im Photohalbleiterabschnitt der Länge $v\tau$ entstehen. Das sind während der Zeit t

$$\frac{v\tau}{L} \varkappa N t$$

Elektronen, wobei L = Gesamtlänge des Photohalbleiters.

Da während der Zeit t Nt Quanten auftreffen, so folgt

$$\eta = \frac{\frac{v\tau}{L}\varkappa N t}{Nt} = \varkappa \frac{v\tau}{L} = \varkappa \frac{\tau}{T}.$$

T = Laufzeit eines Elektrons für die Länge L des Photohalbleiters.

Für eine große Quantenausbeute η ist also große Lebensdauer τ nötig. Eine einfache Überlegung deckt aber folgende Schwierigkeit auf: Schaltet man das Licht ein, so wird die Konzentration der beweglichen Elektronen zunehmen, bis die zuerst mobilisierten nach Ablauf der Zeit τ wieder rekombinieren. Erst dann ist Gleichgewicht zwischen Produktion und Rekombination erreicht. Der Photostrom braucht also die Zeit τ, um seinen stationären Wert zu erreichen. Analoges gilt nach Abschalten des Lichtes. Große Lebensdauer führt also auf große Trägheit des Photostromes, was natürlich bei Registrierung schnell verlaufender Vorgänge hinderlich ist.

Es ist relativ leicht, Photohalbleiter mit angemessener Empfindlichkeit herzustellen. Aber nur wenige und mit Hilfe einer kniffligen Präparationstechnik hergestellte Materialien zeigen eine Abklingzeit des Photostromes < 1 msec. Noch schlimmer ist, daß aus großer Trägheit nicht auf große Empfindlichkeit geschlossen werden darf. Die abgespaltenen Elektronen können nämlich in metastabilen Energieniveaus des Festkörpers, den sogenannten Haftstellen oder Traps, über eine Zeit τ_{haft} festgehalten werden. Die Dauer τ_{total} der Trennung von Elektron und Loch ist also

$$\tau_{\text{total}} = \tau_{\text{haft}} + \tau_{\text{mobil}}.$$

Während den τ_{haft} Sekunden ist das Elektron unbeweglich, nur während τ_{mobil} Sekunden trägt es zum Stromtransport bei. Für die An- und Abklingzeiten ist aber, wie leicht ersichtlich, τ_{total} maßgebend.

Die Haftstellen sind auch verantwortlich für all die Eigentümlichkeiten, die man beim Studium der Photohalbleiter in fast unabsehbarer Fülle antrifft. Erwähnt sei etwa der Zusammenhang zwischen Belichtungsintensität und Photostrom (Abb. 6). Die geknickte Kurvenform erscheint als Folge von Haftstellen *. Auch der Einfluß von Infrarotlicht gemäß Abb. 7 ist öfters ihnen zuzuschreiben. Eine Belichtung mit Infrarot allein braucht dabei gar keinen Photoeffekt zu geben.

* Der Knick liegt bei gereinigtem Material, wie der strichlierte Linienzug andeutet, bei kleineren Belichtungsintensitäten.

Praktisch werden die durch Licht abgelösten Ladungsträger immer durch Anlegen einer äußern Spannung (z. B. Batterie) in Bewegung gesetzt und als Strom oder als Spannung über einem üblichen Widerstand gemessen. Einen Ausnahmefall bilden die sogenannten Photoelemente oder Sperrschichtphotozellen. Über ihr Wesen gibt Abb. 8 Auskunft.

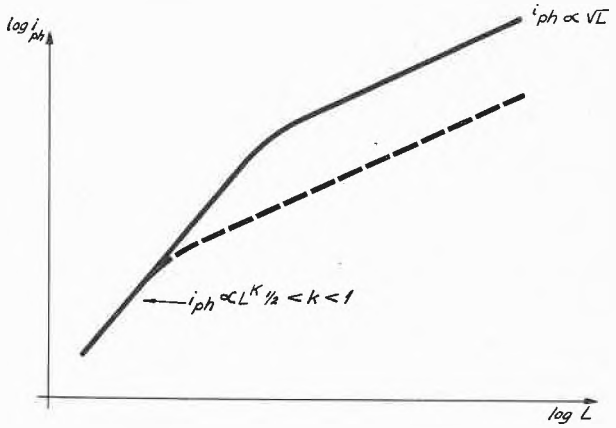


Abb. 6. Abhängigkeit des Photostromes i_{Ph} von der Belichtung L

Zwei Materialien A und B mit verschiedener Konzentration an beweglichen Elektronen werden zur Berührung gebracht. Der steile Konzentrationsgradient führt zu einem ausgleichendem Diffusionsstrom. Die zurückbleibenden positiven Ionen in B und die neu zugewanderten Elektronen in A führen zu einer positiven bzw. negativen Raumladung und damit zu einem elektrischen Feld, das die Elektronen entgegen dem Diffusionsstrom von A nach B treibt. Im Dunkeln herrscht Gleichgewicht zwischen Feld- und Diffusionsstrom. Fallen dagegen Lichtquanten ein, so führt der Feldeinfluß zur Ausbildung eines zusätzlichen, nicht durch Diffusion kompensierten Stromes i_{Ph}, der außerhalb mit einem Galvanometer gemessen werden kann. Das älteste Beispiel, Selen, ist auch heute noch sehr gebräuchlich. Die Quantenausbeute ist bis 30%, die Trägheit je nach Fabrikat 10^{-2} bis 10^{0} Sekunden. Eine moderne Form stellt die Solarbatterie dar (Silicium-Sperrschichtzelle).

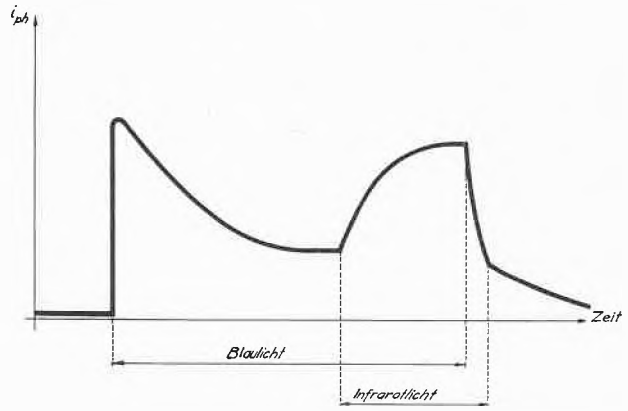
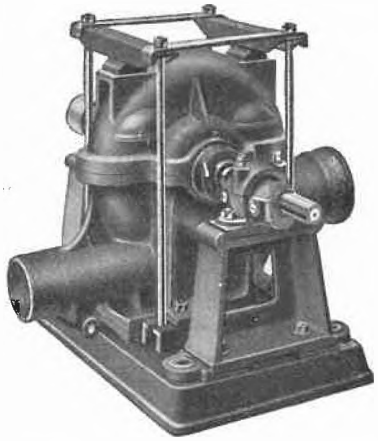


Abb. 7. Einfluß von Infrarotlicht auf den Photostrom des inneren Photoeffektes

Steinzeug Embrach



Steinzeug-Ventilator

garantiert säurebeständig

Chemisches Steinzeug
für stärkste chemische Beanspruchung

Embrachit
garantiert temperaturwechselbeständig bis 100 °C.

Thermosil
von hoher Wärmeleitfähigkeit

Porzellan und Embrit
für Elektro-Isolierkörper mit hoher elektrischer und mechanischer Festigkeit

Kanalisationssteinzeug
für Baugewerbe und Landwirtschaft

Steinzeugfabrik Embrach AG., Embrach
(Zürich)

Reagenzien *Merck*

- rein
- zuverlässig
- immer aktuell
- zweckmäßig in der Aufmachung

Vertretung für die Schweiz
Oscar Brandenberger, Zürich 5,
Limmatplatz 7, Telephon 42 46 33

E. Merck
DARMSTADT

Bedeutend bessere Rührwirkung mit dem ellipsenförmigen Rhema-Intensivrührkolben 1000 cc.

Martin Jaeger **Vésenaz/GE** Tel. 022 / 8 25 44
Depot Basel Tel. 061 / 32 80 59

"Boy" LABORSTÄNDER

Zum exakten Unterstützen von Apparaturen jeglicher Art. Verhindert Bruch von Glasverbindungen. Ideal als Unterlage für Oelbäder, Heizplatten, elektr. Instrumente, Dewargefäße und vieles andere mehr.

Typ 10
12 x 14 cm Fr. 60.–

Typ 10 a (verstärkt)
12 x 14 cm mit
1 Zusatzrolle
20 x 20 cm Fr. 96.–

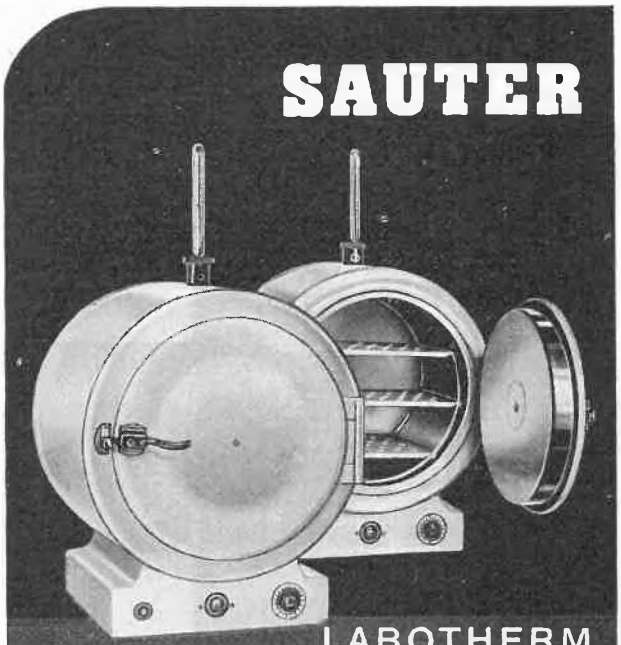
Zusatzplatte 10 a
20 x 20 cm Fr. 13.–

Typ 20
40 x 40 cm a/Anfrage

Mengenrabatte ab 4 Stück

RUDOLF GRAUER AG. Degersheim/SG
Telefon 071 / 5 44 07

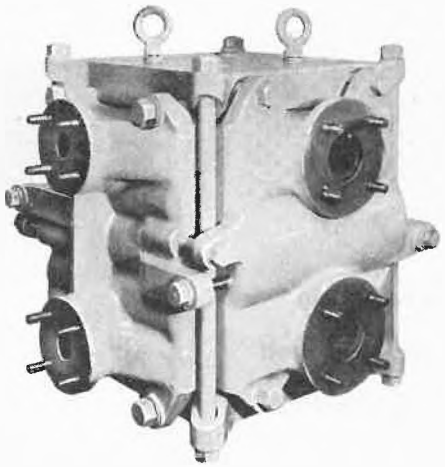
SAUTER



LABOTHERM
Wärmeschranke
Brutschränke
für Laboratorien
mit Regler für genaue
Temperaturhaltung
Fr. Sauter A.G. Fabrik elektr. Apparate, Basel

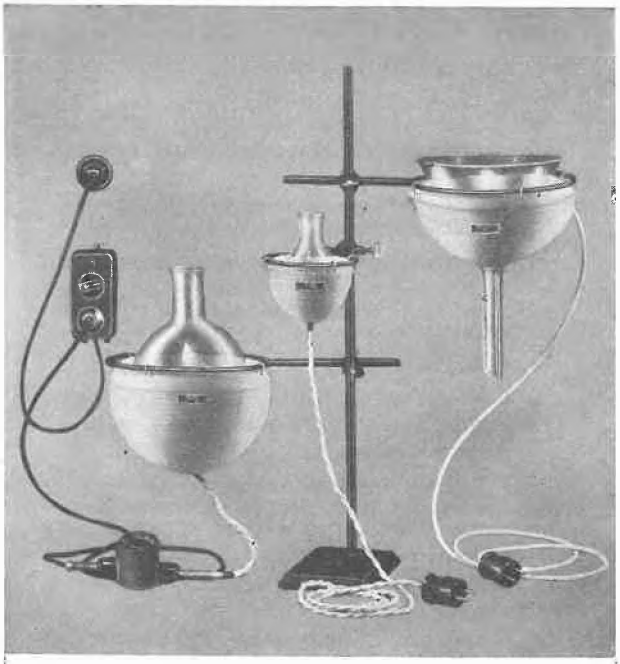
POWELL-DUFFRYN

Wärmeaustauscher aus Delanium-Kohlenstoff sind korrosionsfest und betriebssicher. Geringe Wartungskosten.



Kleine Abmessungen. Hoher Wirkungsgrad.
Kurze Lieferfristen.
Verlangen Sie Unterlagen durch:

ING. BUREAU A. J. WERTLI
WINTERTHUR 6 **Tel. (052) 6 12 41**



Elektrische Heizmäntel aus Glasgewebe

Marke PILZ, als sichere Wärmequellen für alle Glaskolben, Trichter, Büchnernutschen, Bechergläser

Alleinvertrieb für die Schweiz:

ERNST KELLER & CIE., BASEL

Glas-Apparate-Fabrik – Voltastraße 102 – Tel. (061) 24 58 88

Manometer
Thermometer
Hygrometer

HÆNNI & CIE A.G.
JEGENSTORF-BERN

HOCHDRUCK-ABSCHLUSS-ORGANE

Patente Dr. ing. Hans Müller

ohne rotierende Teile

Für Autoklaven von 1–100 Litern Inhalt, bis 400 atü Druck und 350 °C.

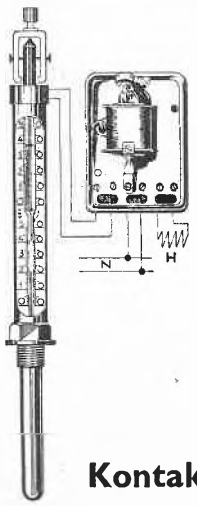
Verlangen Sie unsere Spezialprospekte

AG FÜR CHEMIE-APPARATEBAU

Telefon (051) 92 97 02/92 98 72

MÄNNEDORF/ZH

Alte Landstrasse 11



Chemische Thermometer

aller Art:

a) große Auswahl an Serienthermometern,

b) individuelle Anfertigung nach Skizzen und Angaben.

Kontakt-Thermometer

in jeder Ausführung mit Schaltrelais zur Wärme- und Kälteregulierung von Lufträumen und Bädern

J. E. GERBER & CO., ZÜRICH 5

Abt. Thermometerfabrikation. Ausstellungsstraße 88

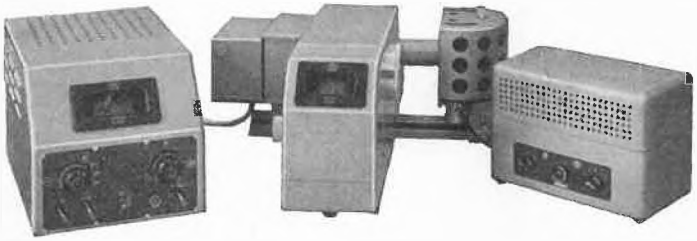
Telephon (051) 42 62 22

Das neue

ZEISS

Quarz-Spektralphotometer PMQ II

erfüllt Ihre Wünsche!



Beachten Sie die Vorteile:

- **Direktanzeige** des Meßwertes (ohne Einbuße an Meßgenauigkeit), dadurch Übersicht über das Absorptionsspektrum und Zeitgewinn.
- **Vollständiger Netzbetrieb.** Keine Akkumulatorwartung; jederzeit betriebsbereit.
- **Impulslicht – Wechselstromverfahren.** Dunkelstromeinstellung fällt weg und ebenso der feuchtigkeitsempfindliche Gleichstromverstärker (keine Trocknungspatronen mehr).
- **Meßbereich:** 200–2500 mμ.
- **Höchste Empfindlichkeit** durch Sekundärelektronen-Vervielfacher 1P28 und PbS-Photo-Widerstand.
- **Einfach-Monochromator** mit Quarz- oder Glasoptik oder **Doppel-Monochromator** mit auswechselbarer Quarz- und Glasoptik nach Wunsch.
- **Mikroküvetten** mit nur 0,2 cm³ Füllvolumen pro Zentimeter Schichtlänge.
- **Flammen-, Fluoreszenz-, Remissions-** und **Chromatogrammzusätze.**

Bitte verlangen Sie den ausführlichen Prospekt Nr. 05–657/C

Zuverlässige Beratung und Service durch eigenes Fachpersonal

CARL ZEISS

Generalvertretung für die Schweiz:

GANZ & CO

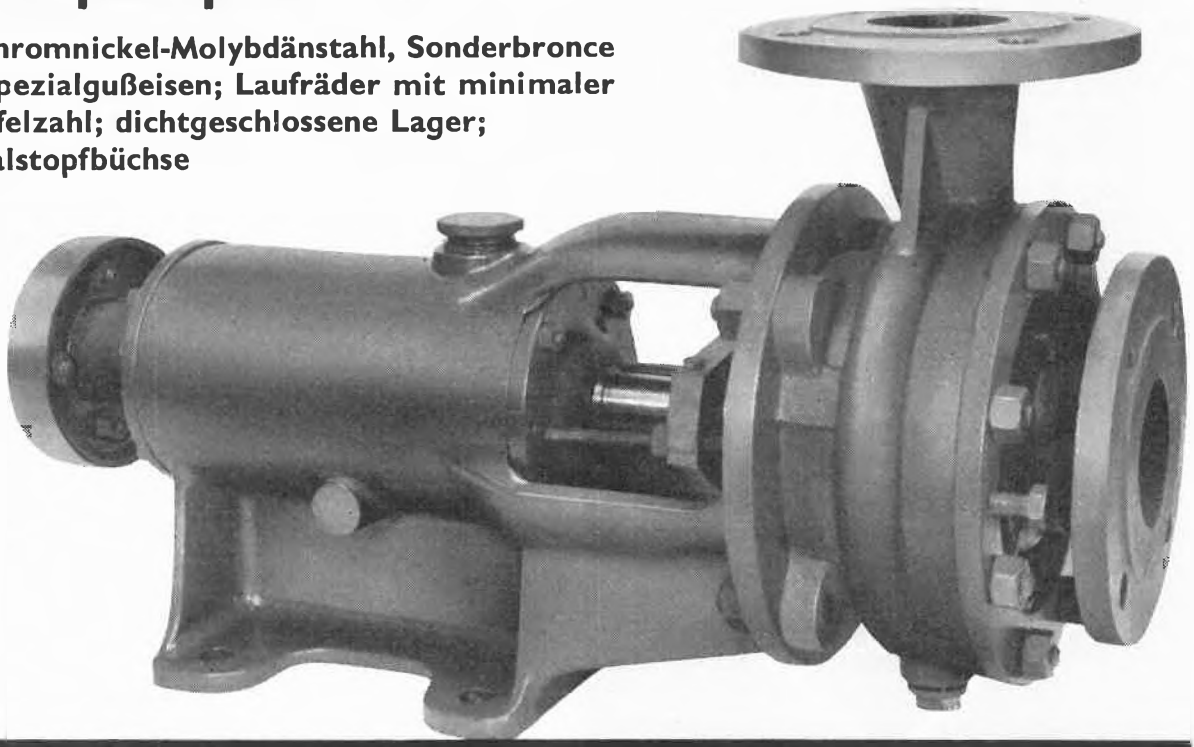
BAHNHOFSTR. 40
TEL. (051) 23 97 73

Zürich

SULZER

Säurepumpen

aus Chromnickel-Molybdänstahl, Sonderbronce und Spezialgußeisen; Laufräder mit minimaler Schaufelzahl; dichtgeschlossene Lager; Spezialstopfbüchse



73760

GEBRÜDER SULZER, AKTIENGESELLSCHAFT, WINTERTHUR (SCHWEIZ)

Aus den bisherigen Ausführungen geht hervor, daß folgende Gesichtspunkte die Wahl einer Photoschicht für Detektorzwecke bestimmen: spektrale Empfindlichkeit, Quantenausbeute, Trägheit, Dunkelwiderstand.

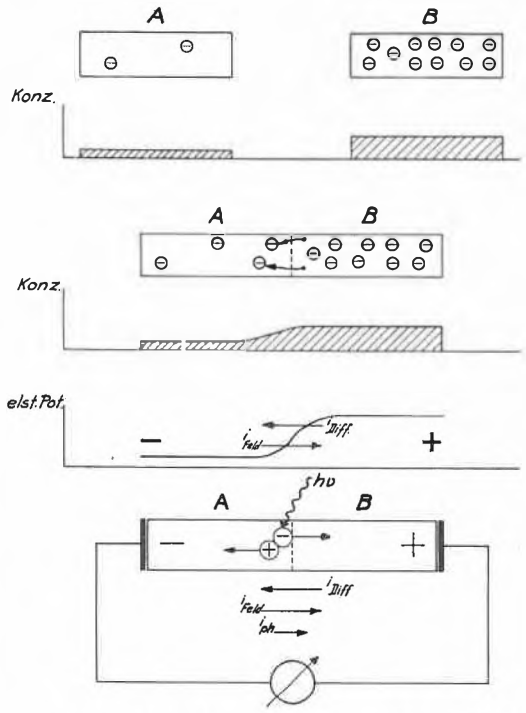


Abb. 8. Aufbau eines Photoelementes (schematisch)

Eine zusätzliche wichtige Eigenschaft ist das Verhalten gegen Temperaturänderungen, speziell für Dunkelwiderstand, Quantenausbeute und Trägheit von Infrarot-empfindlichen Zellen; im allgemeinen ergibt Kühlung bei diesen größere Empfindlichkeit, größere Trägheit und erhöhten Dunkelwiderstand.

Tab. 1. Zellen mit innerem Photoeffekt

Typ	Spektralbereich	E(A/W)	$R_D(\Omega)$	Trägheit(sec)
CdS	4500 bis 7000 Å	0,8	10^8	10^{-3}–10^{-2}
PbS	0,5 bis 2,8 μ	2	10^5	$> 10^{-3}$
Se-Sperrschicht	4000 bis 7000 Å	0,1	10^3	10^{-2}–10^0

E(A/W) = Empfindlichkeit (Ampere/Watt)
$R_D(\Omega)$ = Dunkelwiderstand (in Ohm)

Als Beispiele sollen nur solche Zellenarten aufgeführt werden, die kommerziell verfügbar sind (Tab. 1). Bezüglich Infrarot sei noch notiert, daß PbSe bis 4,5 μ empfindlich ist bei Zimmertemperatur, bis 6,5 μ bei Temperatur der flüssigen Luft. Durch Kühlung mit flüssigem Helium sind an anderem Material Empfindlichkeiten bis zu 30 μ erreichbar, allerdings mit nur magerer Ausbeute. Für das Ultraviolett von 2000 Å an aufwärts lassen sich Selensperrschichtzellen und Cadmium-Sulfid-Zellen verwenden, falls die Zellenfenster für das betreffende Licht durchlässig sind. Dasselbe gilt für Röntgenstrahlen, wo als weiterer Photohalbleiter in den sogenannten Röntgenbildverstärkern Bleioxyd auftritt.

Wird Gewicht gelegt auf lineare Abhängigkeit des Photostromes von der einfallenden Lichtmenge sowie rasche Einstellung des stationären Wertes des Photostromes, so stehen einzig die Vakuum-Photozellen mit äußerem Photoeffekt zur Verfügung. Sie sind im Gebrauch sehr einfach zu handhaben. Dazu kommt noch, daß sich die emittierten Photoströme durch Sekundärvervielfacher[1] verstärken lassen um Faktoren bis zu 10^9. Leider erlaubt der äußere Photoeffekt nur einen Vorstoß bis 1,2 μ Wellenlänge. Man kann mit Beiziehung anderer Effekte[2] noch weiter gelangen, aber das krankt an manchen Mängeln und dürfte nur in ganz speziell gearteten Fällen zum Ziele führen.

Die Erforschung der Photohalbleiter ist in vollem Fluß. Von ihren vielen Problemen ist eines der schwierigsten und tiefgreifendsten die Herstellung von bezüglich Fremdstoffgehalt und Kristallstruktur definierten Präparaten. Die größten Kalamitäten bei der Entwicklung neuer Photoschichten trifft der Physiker immer, sobald er dem Chemiker, speziell dem Anorganiker, ins Handwerk pfuschen muß, und er ist deshalb ganz Ohr, wenn ihm der Chemiker von neuen, durchschlagenden Reinigungsmethoden berichtet.

Literatur

P. Görlich, *Lichtelektrische Zellen*, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1951. Im ersten Band wird über die Grundlagen, im zweiten über die Anwendung berichtet.

V. K. Zworykin und E. G. Ramberg, *Photoelectricity and Its Application*, Wiley, New York 1949. Behandelt hauptsächlich Zellentypen und Anwendungen.

G. A. Boutry, *Les phénomènes photoélectriques*. 6 Hefte der Sammlung «Actualités scientifiques». Hermann, Paris 1936.

G. Kortüm, *Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie*. Eingehende Besprechung der optischen Meßmethoden des Chemikers. Springer, Berlin 1955.

Eine moderne Zusammenfassung des Tatsachenmaterials über den inneren Photoeffekt bringt G. F. J. Garlick im *Handbuch der Physik*, Band XIX, Springer, Berlin 1956.

Theoretische Anschauungen werden vielfach diskutiert in *Photoconductivity Conference, held at Atlantic City 1954*, Wiley, New York 1956.

[1] Vgl. den Bericht von N. Schaetti und W. Baumgartner, *Chimia* 5 (1951) 228.

[2] W. Baumgartner und N. Schaetti, *Helv. Physica Acta* 25 (1952) 611.

Warum Substitutionswägung?

Von Dr. Ing. L. Biétry, Zürich

Der heutige Stand der chemischen Forschung stellt an ihre technischen Hilfsmittel höchste Anforderungen. Dies gilt im besonderen für alle Instrumente, die der exakten Gewichtsbestimmung dienen, muß doch für Mikroanalysen eine zuverlässige Genauigkeit bei Differenzwägungen in der Größenordnung von Millionstelgrammen verlangt werden. Selbst für Halbmikro- und Makroanalysen muß noch auf Hunderstel- bzw. Zehntelmilligramme genau gewogen werden können, wobei sich auch die Reproduzierbarkeit der Resultate zumindest innerhalb dieser Grenzen halten muß.

Im Gegensatz zu rein optischen Meßinstrumenten, wie z. B. Spektrophotometern, stellt nun aber selbst eine moderne Analysenwaage mit optischer Gewichtsanzeige immer noch prinzipiell ein mechanisches System dar. Ihre Genauigkeit bleibt deshalb vor allem abhängig von der eindeutigen Definition und Aufrechterhaltung bestimmter physikalischer und geometrischer Größen und deren Verhältnisse zueinander.

Es kann dem Chemiker deshalb nicht gleichgültig sein, ob sein persönlicher Arbeitsaufwand durch unzulängliche mechanische Hilfsmittel unter Umständen zunichte gemacht wird. Es liegt daher durchaus in seinem Interesse, sich über die theoretischen Grundlagen des Waagenbaus und die sich daraus ergebenden Konsequenzen bei der Wahl eines Waagentyps immer wieder Rechenschaft zu geben. Die nachfolgenden Gedanken haben zum Ziel, ihm dabei behilflich zu sein.

1. Die Gewichtsbestimmung

Zweck einer Wägung ist, die Masse M_x eines Körpers zu bestimmen. Da aber die Masse eines solchen Körpers sich nur auf dem Umweg über ihre Auswirkung, d. h. durch die Kraft, mit der sie vom Erdmittelpunkt angezogen wird, messen läßt, führt jede Wägung notwendigerweise zu einem Vergleich von Kräften.

Bei einer Federwaage (Abb. 1) wird die Schwerkraft eines Körpers mit der Federkraft F_f verglichen, wobei die Federkraft aber nur im Idealfall proportional mit der Längenänderung der Feder zunimmt. Bei der Federwaage stehen sich also zwei Kräfte zum Vergleich gegenüber, deren Ursachen nicht im gleichen Phänomen liegen.

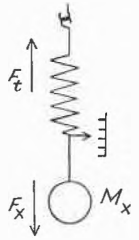


Abb. 1

Eine Federwaage wird daher auch nicht an jedem Punkt der Erde das gleiche Resultat zeigen, da die Schwerkraft des Körpers mit der Entfernung vom Erdmittelpunkt ändert, die Federkraft dagegen vom Standort unabhängig konstant bleibt. Die sich ergebenden Differenzen sind in der Regel allerdings so gering, daß die Federwaage dank einiger besonderer Vorzüge ihren Platz unter den Waagentypen berechtigterweise immer behaupten wird.

Will man jedoch den für jeden Vergleich gültigen Grundsatz verwirklichen, daß nur *Gleiches mit Gleichartigem verglichen* werden soll, so ist man gezwungen, die unbekannte Schwerkraft eines Körpers F_x mit der bekannten Schwerkraft eines Kontrollkörpers F_k, d. h. einem Kontrollgewicht, zu vergleichen. Da ein direkter Vergleich von Massenkräften aber nicht möglich ist, sondern mittels eines Hebelsystems erfolgen muß, kommt man schließlich zu einem *Vergleich von Drehmomenten.*

Abb. 2

Abb. 2 zeigt das Prinzip der Balkenwaage, bei der die unbekannte Massenkraft das Drehmoment $F_x \cdot a$ erzeugt, das mit dem Drehmoment der bekannten Massenkraft $F_k \cdot a$ verglichen wird; in bezug auf den gemeinsamen Drehpunkt ergibt sich die Momentengleichung:

$$F_x \cdot a = F_k \cdot a.$$

Aus dieser Gegenüberstellung geht hervor, daß ein «Gleichgewicht» des Balkens nur dann gleichen Gewichten entspricht, wenn auch die beiden als Hebel wirksamen Balkenarme a absolut gleich lang sind. In der Praxis läßt sich diese absolute Übereinstimmung der beiden Hebellängen aber schon aus fertigungstechnischen Gründen nur annähernd erzielen. Beim Gebrauch der Waage ist überdies eine Veränderung im Längenverhältnis der Balkenarme nicht zu vermeiden. Als Folge tritt im Drehpunkt ein Fehlerdrehmoment auf, das proportional der Längendifferenz beider Hebelarme ist.

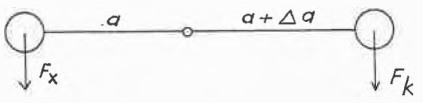


Abb. 3

Ist z. B. der Hebelarm rechts um Δa länger als der Hebelarm links (Abb. 3), so ergibt sich folgende Drehmomentengleichung:

$$F_x \cdot a = F_k \cdot (a + \Delta a).$$

Die Massenkraft F_k erscheint deshalb um den Betrag $\Delta a \cdot F_k$ zu groß. Man spricht in diesem Falle von einem Hebelfehler von der Größe:

$$\text{Hebelfehler} = F_k \cdot \Delta a.$$

Diese Gleichung sagt nun aber auch aus, daß sich das Fehlerdrehmoment je nach Belastung der Waage ändert. Es wird größer beim Vergleich großer Massen und umgekehrt.

Man versucht in der Praxis, dieses Fehlerdrehmoment zu kompensieren, indem man mit einer Justierschraube ein entsprechendes Gegenmoment erzeugt. Abb. 4 zeigt die auf diese Weise geschaffene Situation:

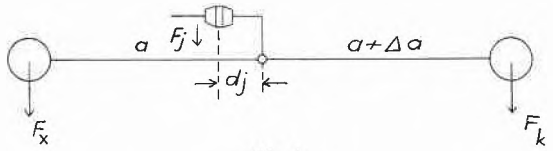


Abb. 4

Die Gleichung der beiden Drehmomente erhält nun folgende Form:

$$F_j \cdot d_j = F_k \cdot \Delta a.$$

Die linke Seite dieser Gleichung bleibt konstant, denn das Justiergewicht F_j und dessen einmal eingestellter Abstand d_j vom Drehpunkt bleiben von sich aus unverändert. Die rechte Seite der Gleichung hingegen verändert ihren Wert je nach Belastung F_k der Waage. Es folgt daraus, daß *die Einstellung der Justierschraube jeweils nur für einen im voraus bekannten Belastungsfall Gültigkeit hat.*

Da aber der Umfang der Belastung der Waage zur Bestimmung der unbekannten Schwerkraft F_x eines Körpers nicht im voraus bekannt ist, wird normalerweise die Justierschraube bei unbelasteter Waage eingestellt (Nullpunkteinstellung), wobei die entsprechende Korrektur aber nur für die unbelastete Waage gültig ist. Nach Auflegen des Wägegutes und der Gewichte tritt nämlich wieder ein Fehlerdrehmoment auf, dessen Größe der jeweiligen Belastung einer Schale, multipliziert mit der Längendifferenz der Hebelarme, entspricht.

Will man deshalb mit Hilfe der Justierschraube eine für jeden Belastungsfall wirksame Korrektur vornehmen, muß folglich auch die rechte Seite der Gleichung konstant gemacht werden. Dies ist nur möglich, wenn das Kontrollgewicht F_k unverändert bleibt, was bedeutet, daß die Waage im vollen Umfang ihres Wägebereiches vorbelastet werden muß.

Diese Forderung nach einer konstanten Belastung der Waage und damit einem konstanten, für jeden Belastungsfall gültig korrigierbaren Fehlerdrehmoment führt zwingend zum Prinzip der Substitutionswägung (Abbildung 5).

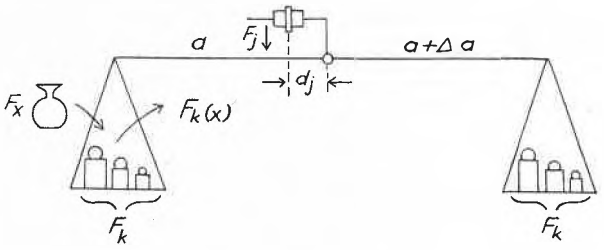


Abb. 5

Bei der Substitutionswägung werden zunächst beide Schalen voll belastet. Soll nun das unbekannte Gewicht des Körpers F_x bestimmt werden, so legt man ihn auf die Schale links und nimmt von dort so viele Gewichte weg, bis sich wieder ein Gleichgewicht einstellt, d. h. bis sich der Balken auf den geeichten Neigungsbereich einspielt.

Die Drehmomentengleichung lautet dann:

$$[F_k + F_x - F_{k(x)}]\, a + F_j \cdot d_j = F_k\,(a + \Delta a).$$

Umgeformt ergibt sich:

$$F_x - F_{k(x)} = \frac{F_k \cdot \Delta a - F_j \cdot d_j}{a}.$$

Der Ausdruck rechts wird zu Null, weil das Fehlerdrehmoment $F_k \cdot \Delta a$ und das Korrekturdrehmoment $F_j \cdot d_j$ gleich groß sind. Da beide in jedem Belastungsfall innerhalb des Wägebereiches konstant bleiben, erhält man die Beziehung:

$$F_x = F_{k(x)}.$$

Die Waage wird damit vollständig unabhängig von der jeweiligen Größe des unbekannten Gewichtes F_x. Man kann diese Gleichung auch so interpretieren, daß *Gewichtssatz und Wägegut am gleichen Hebelarm hängen* und somit unabhängig von dessen Länge miteinander verglichen werden.

Erst mit der Substitutionswägung wird man also der eingangs gestellten Forderung, daß *Gleiches mit Gleichartigem* verglichen werden soll, vollständig gerecht. Die großen Vorteile der Substitutionswägung sind schon sehr lange bekannt. Die Methode setzte sich aber bis vor kurzem nicht durch, da die klassische Drei-Schneiden-Waage für den Vergleich von Wägegut und Gewichten an zwei verschiedenen Hebelarmen konzipiert ist. Die Durchführung einer Substitutionswägung an einer solchen Waage ist deshalb umständlich und zeitraubend. Drei-Schneiden-Waagen sind auch nicht für eine dauernde Vollbelastung gebaut, so daß man möglicherweise befürchtete, ihre Lagerstellen würden durch eine solche Belastung auf Kosten der Empfindlichkeit zu stark beansprucht.

2. Die Empfindlichkeit

Unter der Empfindlichkeit einer Waage versteht man die Größe des Ausschlages der Anzeigevorrichtung, der sich bei einer bestimmten Gewichtsdifferenz ergibt. Sie wird ausgedrückt in Skalenteilen Ausschlag pro Milligramm Gewichtsdifferenz und wird oft als Kriterium für die Qualität einer Waage mißbraucht. Genau besehen handelt es sich aber bei der Empfindlichkeit einer Balkenwaage lediglich um die Größe des Differenzdrehmomentes, das nötig ist, um den Balken um einen Teilstrich der Skala zu bewegen.

In der Gleichgewichtslage des Balkens stellen sich diesem bewegenden Drehmoment M_d zwei Drehmomente, das Reibungsmoment Md_r und das stabilisierende Moment Md_s entgegen, gemäß der Gleichung:

$$Md = Md_r + Md_s.$$

Um diese Momente in ihrer Auswirkung auf die Empfindlichkeit besser beurteilen zu können, ist es vorteilhaft, sie einmal gesondert zu betrachten:

a) Zur Bestimmung des *Reibungsmomentes* ist man bei oberflächlicher Betrachtung zunächst geneigt, die Reibung einer Lagerstelle als nur vom Lagerdruck und damit in unserem Falle von der Belastung der Waage abhängig zu betrachten. Diese Überlegung erfaßt aber nur einen geringen Teil der für die Reibung verantwortlichen Ursachen.

Da es sich bei Schneidenlagern um Lager handelt, die den Gesetzen der Rollreibung unterworfen sind, ist es nicht abwegig, zum Vergleich die Vorgänge beim Abrollen eines Fahrzeugreifens heranzuziehen. Bei einem Fahrzeugreifen spielt es sicher auch eine Rolle, wie groß das Gewicht des Fahrzeuges ist. Die Härte des Reifens, also sein innerer Druck, ferner sein Material und dessen innere Struktur (Luft oder Vollgummi) sowie das Reifenprofil und schließlich auch der Reibungskoeffizient Reifen zu Unterlage spielen aber eine mindestens ebenso bedeutende Rolle.

Auf das Schneidenlager angewendet, würde dies bedeuten, daß, neben der spezifischen Belastung der Schneiden, auch die Elastizitätsziffern, die Oberflächenbeschaffenheit und der Reibungskoeffizient weitgehend mitbestimmend sein müssen.

Eine Gleichung, die die Abhängigkeit der Reibung von diesen verschiedenen Teilursachen ausdrücken sollte, kann nur qualitativen Charakter haben und dürfte folgendermaßen aussehen:

$$Md_r = f(P, \varepsilon, k_b, \sigma).$$

P = spezifische Belastung der Schneiden
ε = Elastizitätsziffer
k_b = Bearbeitungsfaktor
σ = Reibungskoeffizient

Mit Ausnahme des Lagerdruckes sind nun aber alle übrigen Größen zahlenmäßig sehr schwer erfaßbar und machen dadurch eine Berechnung der effektiven Reibung zu einer äußerst problematischen Angelegenheit.

Man ist daher bei der Forschung weitgehend auf praktische Versuche angewiesen, und es bleibt somit auch der Geschicklichkeit des Herstellers einer Waage vorbehalten, neben einer Reduktion der spezifischen Schneidenbelastung auf konstruktivem Wege auch durch die Wahl geeigneter Materialien und deren Verarbeitungsmethoden die günstigsten Voraussetzungen für eine möglichst geringe Reibung zu schaffen.

b) Unter dem *stabilisierenden Moment* versteht man das Drehmoment, das den Waagebalken immer wieder in eine stabile Ruhelage zu bringen versucht. Die Lage des Balkens in Abb. 6 ist z. B. rein durch den Zufall bestimmt.

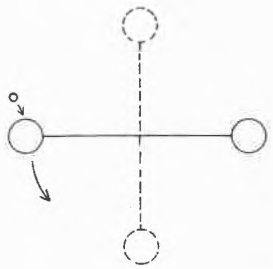


Abb. 6

Er befindet sich in einem labilen Gleichgewicht und zeigt bei der geringsten Überlast auf einer Seite die Tendenz, in eine stabile Endlage (gestrichelte Linie) überzugehen. Ein solches Hebelsystem ist aber als Waage unbrauchbar, da ein Vergleich von Drehmomenten an einem derart «überempfindlichen» System unmöglich ist.

Um dieser Schwierigkeit zu begegnen, verlegt man den Systemschwerpunkt unterhalb den Drehpunkt und macht so den Balken zum Pendel. Dabei kommt man im allgemeinen zu einer Anordnung, wie sie in Abb. 7 dargestellt ist:

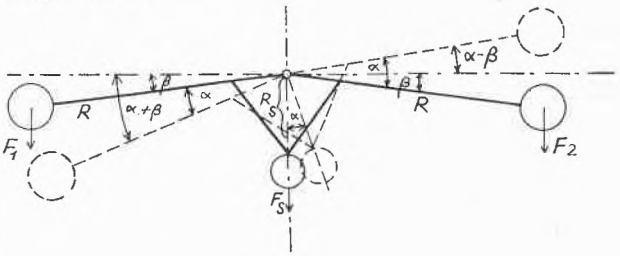


Abb. 7

Die Drehmomentengleichungen, auf dieses System angewendet, lauten:

$$Md_1 = F_1 \cdot R \cdot \cos(\alpha + \beta),$$
$$Md_2 = F_2 \cdot R \cdot \cos(\alpha - \beta),$$
$$Md_s = F_s \cdot R_s \cdot \sin \alpha.$$

In jeder Gleichgewichtslage des Balkens ist die Summe dieser drei Drehmomente gleich Null. Löst man die sich

ergebende Gleichung auf die Gewichtsdifferenz F_1–F_2 hin auf, so erhält man folgende Beziehung:

$$\frac{F_1 - F_2}{\operatorname{tg} \alpha} = \frac{F_s \cdot R_s}{R \cdot \cos \beta} + (F_1 + F_2) \cdot \operatorname{tg} \beta.$$

Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß bei kleinen Winkeln $\operatorname{tg} \alpha \sim \alpha$ ist, stellt sich die Beziehung wie folgt dar:

$$\frac{\text{Stabilisierendes Moment}}{\text{Balkenausschlag}} = = \frac{F_1 - F_2}{a} = \frac{F_s \cdot R_s}{R \cdot \cos \beta} + (F_1 + F_2) \cdot \operatorname{tg} \beta.$$

Aus dieser Gleichung geht hervor, daß das stabilisierende Drehmoment einer Waage im allgemeinen von ihrer Gesamtbelastung $F_1 + F_2$ abhängig ist. Das zweite Glied auf der rechten Seite der Gleichung bringt dies sehr anschaulich zum Ausdruck.

Will man deshalb das stabilisierende Moment einer Waage von deren variabler Gesamtbelastung unabhängig machen, so stehen prinzipiell folgende zwei Wege offen:

α) Man sorgt dafür, daß der Winkel β gleich Null wird, d. h. man bringt die drei Drehpunkte der beiden Gehänge und des Balkens, also die beiden Außenschneiden und die Mittelschneide, auf eine absolut gerade Linie, oder

β) man hält die Belastung $F_1 + F_2$ konstant.

Die erste Forderung läßt sich in der Praxis nicht erfüllen, da infolge Abnützung der Schneiden oder Durchbiegen des belasteten Balkens früher oder später immer Abweichungen der drei Drehpunkte von einer Geraden auftreten.

Die Erfüllung der zweiten Forderung führt aber automatisch wieder zum Prinzip der Substitutionswägung, da nur bei dessen Anwendung der zweite Ausdruck auf der rechten Seite der Gleichung gesamthaft konstant wird.

Betrachtet man also den Begriff der *Empfindlichkeit* zusammenfassend, so kann man für diese Größe folgende qualitative Gleichung aufstellen:

$$\text{Empfindlichkeit} = = \pm f(P, \varepsilon, k_b, \sigma) + \frac{F_s \cdot R_s}{R \cdot \cos \beta} + (F_1 + F_2) \cdot \operatorname{tg} \beta.$$

In allen Fällen, wo nicht nach dem Substitutionsprinzip gewogen wird, *verändern sich also sowohl der Reibungsanteil als auch der stabilisierende Anteil der Empfindlichkeit mit der variablen Belastung einer Waage.*

Bei der Substitutionswägung wird demgegenüber der Reibungsanteil infolge des durch die konstante Belastung $F_1 + F_2$ ausgeübten konstanten Lagerdruckes zur definierten Größe. Gleichzeitig hält die konstante Belastung auch das stabilisierende Moment für jeden Wägefall konstant.

Es ist daher nur bei der Substitutionswägung möglich, die Empfindlichkeit als definierte Instrumentenkonstante zu betrachten. Dabei hat man es in der Hand, durch Verkleinerung des Abstandes R_s, also durch Höherlegen des Systemschwerpunktes mittels der Empfindlichkeitsschraube, diese konstante Empfindlichkeit beliebig einzustellen.

3. Die Substitutionswaage

Genaue Wägungen sind also nur unter Anwendung des Substitutionsprinzips möglich. Wie bereits festgestellt, entspricht die Substitutionswägung aber nicht der ursprünglichen Zweckbestimmung der klassischen Drei-Schneiden-Waage.

Die volle Ausnutzung der mit diesem Wägeprinzip verbundenen Vorteile erforderte deshalb die Entwicklung einer speziellen Substitutionswaage, bei der Wägegut und Gewichtsatz konstruktiv bedingt an einem Hebelarm und bei konstanter Belastung des Systems miteinander verglichen werden.

Gleichzeitig konnte, durch Einführung des ungleicharmigen Balkens, die Totalbelastung $F_1 + F_2$ der Waage reduziert werden (Abb. 8).

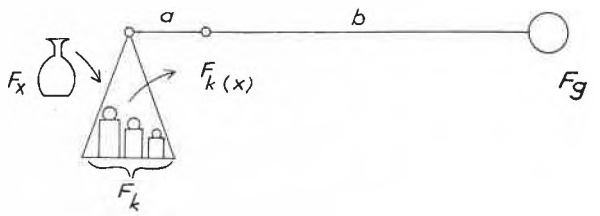


Abb. 8

Berücksichtigt man nämlich, daß eine Balkenwaage eigentlich Drehmomente vergleicht, lag die Lösung nahe, durch Verlängerung des rechten Hebelarmes die Größe der Vergleichsmasse F_g rechts zu reduzieren.

Die Drehmomentengleichung lautet in diesem Falle:

$$[F_x + (F_k - F_{k\,(x)})]\, a = Fg \cdot b.$$

Bei einer Verlängerung des Hebelarms b auf den dreifachen Wert gegenüber dem Hebelarm a ergibt sich nämlich, bei gleichwertigen Drehmomenten, eine Totalbelastung von nur $F_1 + F_2 = 1\,⅓\ F_1$ gegenüber einer Totalbelastung von $2\,F_1$ bei einer gleicharmigen Waage.

Die Bedenken, daß durch die asymmetrische Ausbildung des Balkens dessen Nullpunktlage temperaturabhängig würde, sind absolut unbegründet, da sich ja beide Arme bei einer gleichmäßigen Erwärmung proportional ihrer Länge ausdehnen, wobei das Verhältnis der Hebellängen zueinander gleich bleibt. Die Nullpunktlage ist aber ausschließlich durch dieses gleichbleibende Hebellängenverhältnis bestimmt. Nur bei ungleichmäßiger Erwärmung des Balkens ergäbe sich eine Veränderung der Nullpunktlage, niemals aber ein Fehler in der Gewichtsanzeige.

Eine Konstruktion, die sich auf dem Prinzip der Substitutionswägung aufbaut, gestattet ferner, eine der bei-

den Außenschneiden durch das mit dem Balken starr verbundene Gegengewicht zu ersetzen. Es reduziert sich somit die Zahl der Lagerstellen von 3 auf 2, was sich auf die Reproduzierbarkeit der Resultate günstig auswirkt.

Zusammenfassung

Eine genaue Wägung setzt voraus, daß Wägegut und Vergleichsgewicht unter absolut gleichen Bedingungen verglichen werden.

Dieser Gedanke führt zur Substitutionswägung, weil bei diesem Prinzip beide Massen am gleich Hebelarm verglichen werden.

Das Substitutionsprinzip führt zum Prinzip der konstanten Belastung.

Bei näherer Betrachtung erweist sich auch diese konstante Belastung als Vorteil. Sie ist Voraussetzung für eine konstante Empfindlichkeit, denn sowohl die Lagerreibung als auch die Lage des eindeutig definierten Schwerpunktes können nur dann konstant gehalten werden, wenn die Waage konstant belastet ist.

Die konsequente Ausnutzung der durch das Substitutionsprinzip gebotenen Vorteile ist aber nur mit einer dafür eigens konstruierten Waage mit ungleich langen Balkenarmen möglich.

Eine unerwünschte Temperaturabhängigkeit der Nullpunktlage tritt auch bei ungleich langen Balkenarmen nicht ein, da sich ja beide Arme proportional ihrer Länge ausdehnen und somit auch das für die Nullpunktkonstanz entscheidende Längenverhältnis bei jeder Temperatur gleich bleibt.

Die Verwendung eines mit dem Balken starr verbundenen Gegengewichtes anstelle der dritten Schneide hat überdies einen günstigen Einfluß auf die Reproduzierbarkeit der Resultate.

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Infrarotspektren von Cyclanonen*

Ein zentrales Problem der alizyklischen Ringe besteht in der Erforschung ihres elektrischen und geometrischen Aufbaus, um verschiedene spezifische Erscheinungen abklären zu können. Es wurden in der homologen Reihe der Cyclanone der Formel $C_nH_{2n-2}O$ die Ringe von $n=5$ bis $n=15$ nach den folgenden Gesichtspunkten untersucht:

Gestalt der Infrarotbande der Carbonyl-Streckschwingung (in Tetrachlorkohlenstofflösung)

Temperaturabhängigkeit der Infrarotspektren (Reinsubstanzen)

Die Frequenz der C=O-Bande gibt einen Anhaltspunkt über den Atomabstand zwischen C und O; die Messungen ergeben einen raschen Abfall vom Fünfring zum Neunring. Der integrierte Absorptionskoeffizient ist charakteristisch für die Änderung des Dipolmoments im Verlauf der Streckschwingung; auch hier wird ein rascher Abfall der Meßwerte vom Fünfring zum Zehnring festgestellt. Die Halbwertsbreite wird interpretiert als Maß für die Dämpfung der C=O-Schwingung durch die benachbarten CH_2-Gruppen; die Messungen ergeben eine alternierende Kurve bis zum Zehnring, die auf eine Ähnlichkeit der geradzahligen Ringe unter sich und der ungeradzahligen Ringe unter sich hinweist.

Die Infrarotspektren (4000 ... 650/cm) der Ringketone wurden in einem Temperaturbereich von $+60 \ldots -170\,^{\circ}C$ aufgenommen. Bei den geradzahligen Ringen ändert sich das Spektrum schlagartig beim Schmelzpunkt des betreffenden Ketons, während in den übrigen Bereichen geringe Änderungen beobachtet werden. Bei den ungeradzahligen Ringen ändert sich das Spektrum analog, aber erst bei einem Umwandlungspunkt, der wesentlich tiefer liegt als der Schmelzpunkt des betreffenden Ketons (ohne Änderung beim Schmelzpunkt). Diese Erscheinungen werden interpretiert als Aussterben einer oder mehrerer Konstellationen beim Schmelzpunkt bzw. Umwandlungspunkt. Zur Aufnahme der Tieftemperaturspektren wurde eine vakuumdichte Meßzelle entwickelt. Diese ist mit dem Boden eines metallischen Dewargefäßes verbunden, welches die Kühlflüssigkeit enthält. Um Wasserkondensation auf den Kochsalzplatten zu verhindern und um die Wärmeableitung zu reduzieren, ist der untere Teil dieses Dewargefäßes mit der Meßzelle in ein äußeres Gefäß mit Kochsalzfenstern eingeschlossen, welches evakuiert wird.

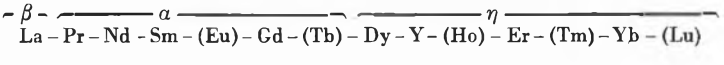
TH. BÜRER und H. H. GÜNTHARD
Organisch-chemisches Laboratorium der ETH Zürich

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 23. Februar 1957 anläßlich der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern.

Sur le fractionnement des terres rares à l'aide de l'acide éthylènediamine-tétraacétique*

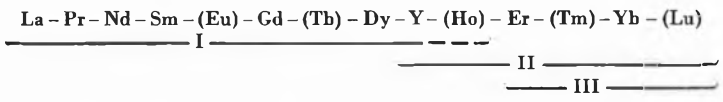
Les terres rares forment avec l'acide éthylènediamine-tétraacétique des sels complexes M[R-édta], m H_2O[1] (M = Na, K ou NH_4; R = terre rare ; édta = éthylènediamine-tétraacétate). Les composés d'ammonium forment au moins 7 hydrates distincts, dont 3 cristallisent facilement (phases α, β et η). Les composés de potassium donnent 3 hydrates (phases I, II et III). A température ordinaire et à 0°, les différentes terres rares peuvent donner les phases suivantes.

Sels NH_4[R-édta] :



Phase α: NH_4[R-édta], 8 H_2O, cristaux pyramidés
Phase β: aiguilles très fines
Phase η: aiguilles

Sels K[R-édta] :



Phase I : K[R-édta], 8 H_2O, cristaux pyramidés (isomorphes avec NH_4[R-édta], 8 H_2O)

Phase II : plaques

Phase III : aiguilles

(Faute de matériel, le comportement des éléments mis entre paranthèses n'a pas pu être étudié directement. D'autre part, le cérium est éliminé avant le fractionnement par cristallisation et ne nous intéresse pas ici.)

En raison de leur structure distincte, les différents hydrates des deux séries de sels ne sont pas isomorphes. Lors de la cristallisation des composés NH_4[R-édta] ou K[R-édta], on a donc affaire à des systèmes présentant des lacunes de miscibilité dans les phases solides. La théorie des phases permet de prévoir, pour de tels cas, des procédés de fractionnement en cycle.

En partant d'un mélange de terres cériques contenant environ 8,5 at.g% Pr, 35 Nd, 8 Sm et 48,5 La, on peut d'abord obtenir la cristallisation de la phase α (environ 11 at.g% Pr, 52 Nd, 11 Sm et 26 La) et ensuite celle de la phase β (environ 6 at.g% Pr, 12 Nd, 1 Sm et 81 La). Les eaux-mères retournent dans le cycle des opérations.

Dans le cas des terres yttriques, le fractionnement par cristallisation des composés d'ammonium est avantageux lorsque le mélange initial est relativement riche en Gd et Y. Nous disposions d'un mélange d'oxydes d'un poids moléculaire moyen de 312 (Gd_2O_3 : 361,8 ; Y_2O_3 : 225,8). On obtient d'abord la phase α (environ la moitié des oxydes mis en œuvre, p.m.m. 340), et, après évaporation du filtrat, la phase η (le quart des oxydes, p.m.m. 255). Les eaux-mères sont recyclées.

D'après nos essais préliminaires, les fractions enrichies en terres lourdes peuvent être débarrassées très rapidement des terres du groupe du gadolinium par recristallisation de la phase III des sels K [R-édta].

Un autre procédé de fractionnement des terres yttriques est basé sur la précipitation fractionnée des acides complexes peu solubles, H[R-édta], x H_2O, en présence d'une quantité notable d'ions R^{+++} non complexés. Comme SCHWARZENBACH l'a montré, la stabilité des complexes $[R\text{-édta}]^-$ augmente fortement dans la série des terres rares. En présence d'ions R^{+++} libres, il s'établit un équilibre en faveur des lanthanides supérieurs. Par adjonction d'acide jusqu'à pH 1 à 1,5 et chauffage, on provoque la précipitation des acides complexes très facilement filtrables ; les fractions de tête s'enrichissent en terres lourdes.

Ces travaux ont été effectués avec la collaboration de Messieurs CAHEN, LAVANCHY, RANDIN et VESCOVI.

Nous remercions le Fonds National Suisse de la recherche scientifique pour l'octroi d'un subside.

G. BRUNISHOLZ
Laboratoire de Chimie minérale et analytique
Université de Lausanne

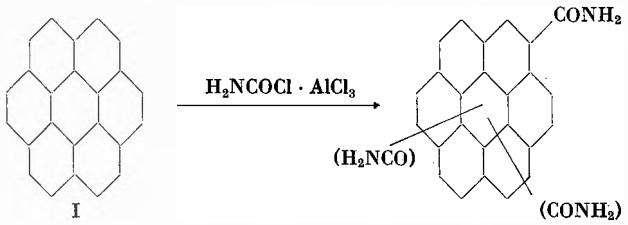
* Communication présentée à la Société Suisse de Chimie à Berne lors de la session du 23 février 1957.

[1] J. K. MARSH, *J. Chem. Soc. 1951*, 3057, *1952*, 4808, *1955*, 451. TH. MOELLER, F. A. J. MOSS et R. H. MARSHALL, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 3182. G. BRUNISHOLZ, *Helv. Chim. Acta 38* (1955) 455, 1186, 1654.

Über Carbonsäuren des Coronens*

Coronen, das Hexabenzobenzol I, synthetisch schlecht zugänglich und bisher nur wenig untersucht, wurde nach bekannten Methoden mit dem Komplex des Carbamidsäurechlorids mit wasserfreiem Aluminiumchlorid unter verschiedenen Bedingungen zu Carbonsäureamiden umgesetzt.

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 23. Februar 1957 anläßlich der Winterversammlung der Schweiz. Chem. Ges. in Bern.

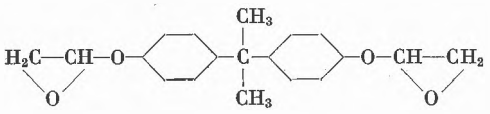


Gute Ausbeuten erhielt man in *o*-Dichlorbenzol (praktisch nur Monoamid) und Nitrobenzol (vorwiegend Diamide) als Lösungsmittel. In der Schmelze des Harnstoffchloridkomplexes ließen sich die Ergebnisse schlecht reproduzieren. Die Amide wurden mit 1- bis 2prozentiger methanolischer Lauge bei 180 °C zu den entsprechenden Carbonsäuren verseift und durch fraktionierte Fällung der Alkalisalze in Monocarbonsäure, Dicarbonsäuren und Polycarbonsäuren getrennt. Die Monocarbonsäure, ihre Methylester und das Anilid wurden rein dargestellt; die Chromatographie der Dicarbonsäuredimethylester führte zu keiner Trennung der neun möglichen Isomeren. Auf Grund des Schmelzpunktdiagramms wurde auf die Anwesenheit von mindestens vier Isomeren geschlossen. Aus der veresterten Polycarbonsäurefraktion wurde durch Chromatographie der Tricarbonsäuretrimethylester isoliert; Natronkalksublimation der Polycarbonsäuren lieferte wieder Coronen. Aus der Mono- und Dicarbonsäure wurden einige Acylaminoanthrachinone hergestellt. Nur diejenigen aus der Dicarbonsäure lieferten satte Färbungen.

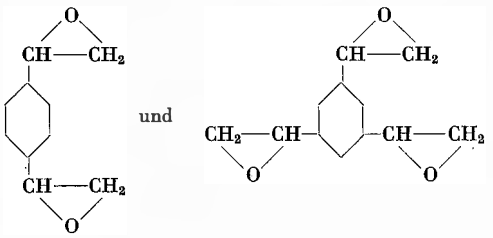
H. Hopff und H. R. Schweizer
Laboratorium für organisch-chemische Technologie der ETH Zürich

Über aromatische Di- und Triepoxyde*

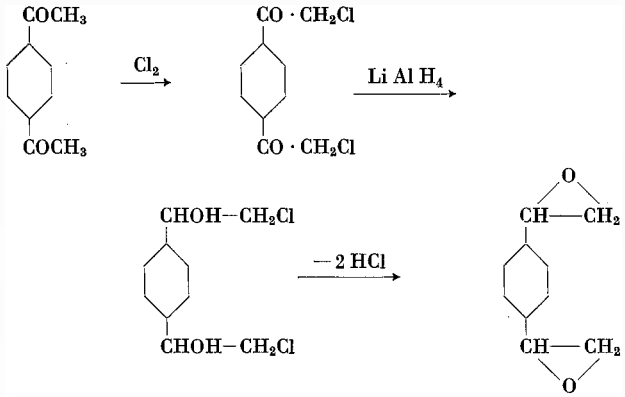
Die bisher in der Kunststoffindustrie verwendeten Epoxyverbindungen, wie die Araldite und Epikote, enthalten die Oxidogruppe über Sauerstoff an den aromatischen Rest gebunden, z. B.:



Es wurden nun einige Polyepoxyde dargestellt, bei denen die Oxidogruppe in direkter Bindung mit dem Benzolkern steht, wie



Derartige Körper waren bisher nicht bekannt. Ihre Darstellung über die entsprechenden Divinylverbindungen durch Behandlung mit Persäuren oder Anlagerung von HOCl erwies sich als schwierig. Dagegen führte der Weg über die entsprechenden Chlorketone gemäß folgendem Reaktionsschema zum Ziel:



Das 1,4-Diepoxyäthylbenzol schmilzt bei 79 °C, während das 1,3,5-Triepoxyäthylbenzol bei 64 °C schmilzt. Die neuen Epoxyde reagieren bereits bei Zimmertemperatur mit Polyaminen zu farblosen Harzen. Mit Glykolen entstehen polymere Äther, deren Bildung durch Zusatz von alkalischen Katalysatoren beschleunigt wird.

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 23. Februar 1957 anläßlich der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern.

H. Hopff, P. Jaeger und H. H. Kuhn
Laboratorium für organisch-chemische Technologie der ETH Zürich

Stereospezifität bei der Darzensschen Glycidestersynthese*

Bei der Darzensschen Glycidestersynthese[1] entstehen aus einer (symmetrischen) Carbonylgruppe und einem (symmetrischen oder racemischen) α-Halogenester zwei neue Asymmetriezentren; d.h. der Glycidester kann in *cis*- und *trans*-Konfiguration auftreten. Der Literatur läßt sich nur in relativ wenigen Fällen entnehmen, ob das Reaktionsprodukt sterisch einheitlich war; Angaben

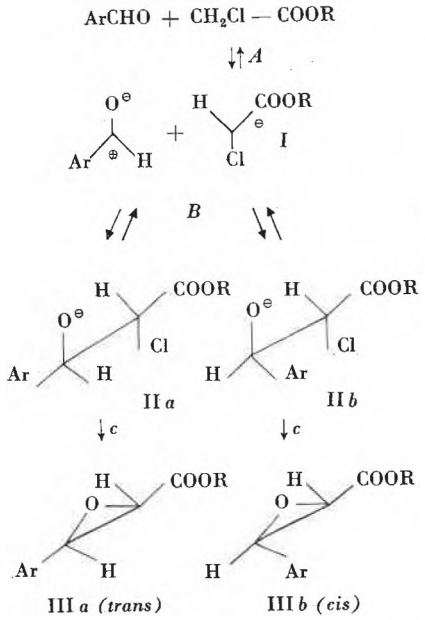
* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 23. Februar 1957 anläßlich der Winterversammlung der Schweiz. Chem. Ges. in Bern.

[1] M. S. Newman und B. Magerlein, *Org. Reactions 5* (1949) 413.

über den räumlichen Bau der entstandenen Glycidester konnten wir nicht finden.

Wir stellten fest, daß bei der Umsetzung von Chloressigester mit *m*-Nitrobenzaldehyd in 84% Reinausbeute nur einer der beiden bekannten *β-m*-Nitrophenylglycidsäureäthylester (Ar = *m*-NO_2-C_6H_4-) entsteht; das Stereoisomere konnte nicht aufgefunden werden; eine nachträgliche Isomerisierung eines Stereoisomeren in das andere ist nach den bekannten Eigenschaften[2] dieser Stoffe nicht zu erwarten. Die Konfiguration des Produktes ergab sich daraus, daß es nach CRISTOL und NORRIS[3] auch aus *trans-m*-Nitrozimtsäure (oder deren Ester) durch Addition von HOBr und anschließende Abspaltung von HBr aus dem Bromhydrin (oder seinem Ester) gewonnen werden konnte. Da HOBr in *trans*-Stellung addiert wird (ein Nachbargruppeneffekt der Estergruppe ist kaum zu erwarten) und da der Ringschluß zum Epoxyd unter Inversion vor sich geht[4], muß der Glycidester die *trans*-Konfiguration III *a* besitzen.

Nach dem von BARTLETT[5] formulierten Mechanismus verläuft die Glycidesterkondensation über drei Stufen: *A)* Im ersten, rasch und reversibel verlaufenden Schritt nimmt die Base aus dem Halogenester ein Proton heraus; *B)* Das entstandene Carbanion I addiert sich im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt an die Carbonylgruppe des Aldehyds oder Ketons unter Bildung des Chlorhydrin-Anions II, das im anschließenden raschen Schritt den Epoxydring III schließt. Da sich die beiden flachen Partikeln im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt räumlich verschieden kombinieren können, ist die Bildung der Diastereomeren II *a* und *b* (und ihrer Spiegelbilder) zu erwarten, aus denen die stereoisomeren Oxyde III *a* bzw. *b* entstehen können. Die gefundene Stereospezifität läßt sich nun so deuten, daß im Schritt *B* die Kombination im Sinn möglichst geringer räumlicher Störung, wie sie in II *a* realisiert ist, bevorzugt wird; das diastereomere Anion II *b* sollte sich wegen ungünstigerer Raumerfüllung weniger leicht bilden. Die



elektrischen Ladungen dürften durch Abstoßung von $O^{\ominus}$ und Cl im gleichen Sinn wirken. Außerdem sollten, selbst wenn man annimmt, die stereoisomeren Chlorhydrinanionen II *a* und *b* entstünden gleich rasch, die Oxyde II *a* und *b* ungleich rasch daraus entstehen; denn für den Ringschluß sind ausschließlich die in den Formeln II wiedergegebenen Konstellationen mit antiparalleler (gegenständiger) Lage von $O^{\ominus}$ und Cl reaktionsfähig. Da II *b* stärkere sterische Hinderung aufweist, ist es auch weniger bevölkert als II *a*, was zur Verlangsamung der Bildung von III *b* führt.

H. DAHN und LOTTE LOEWE
Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel

[2] R. KUHN und F. EBEL, *Ber. dtsch. chem. Ges. 58* (1925) 919.
[3] S. J. CRISTOL und W. P. NORRIS, *J. Amer. Chem. Soc. 75* (1953) 632.
[4] S. WINSTEIN und R. B. HENDERSON, in R. C. ELDERFIELD, *Heterocyclic Compounds*, Vol. 1, S. 8 (1950).
[5] M. BALLESTER und P. BARTLETT, *J. Amer. Chem. Soc. 75* (1953) 2042; M. BALLESTER, *Chem. Rev. 55* (1955) 283.

Chronique Chronik Cronaca

Kommission für Maß und Gewicht. Dr. K. BRETSCHER (Bern) ist wegen Erreichens der Altersgrenze als Mitglied und Präsident der Eidgenössischen Maß- und Gewichtskommission zurückgetreten. Zum neuen Präsidenten wurde vom Bundesrat gewählt: Professor MAX LANDOLT, stellvertretender Direktor der Maschinenfabrik Oerlikon, in Zürich. Als Mitglied wurde neu gewählt: Professor E. AMSTUTZ, Direktionspräsident der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt in Zürich.

Register der Ingenieure, Architekten und Techniker. Die Aufsichtskommission des seit 1951 geführten Registers tagte kürzlich in Zürich unter dem Vorsitz von Ing. H. C. EGLOFF (Winterthur). Bisher sind 2510 Anmeldungen für die Eintragung in eines der Register behandelt worden, wovon 1481 in die Register der Ingenieure und Architekten und 114 in diejenigen der Techniker eingetragen werden konnten. Insgesamt umfassen die Register heute rund 5200 Ingenieure, 1900 Architekten und 7200 Techniker. Die Patronatsverbände haben namhafte Beiträge auf sich zu nehmen, um die Arbeiten der Registerführung sicherzustellen. Dabei fielen die Aufwendungen für die lebhafte Tätigkeit der Fachausschüsse im Berichtsjahr besonders ins Gewicht. Die Aufsichtskommission nahm Kenntnis von den Bemühungen, die dem Register noch fernstehenden Berufsgruppen, wie zum Beispiel der Ingenieur-Chemiker und der Ingenieur-Agronomen, zu erfassen, um die Vollständigkeit der Ingenieur-Register weiter fördern zu können.

Schweizerischer Energiekonsumentenverband. An der Generalversammlung des Schweizerischen Energiekonsumentenverbandes in Zürich sprach Ing. C. AESCHIMANN, Direktionspräsident der Aare-Tessin-AG, über die Energieversorgung der Schweiz in der Übergangsperiode zum Atomzeitalter. Er führte

unter anderm aus: Die für die Forschung und Entwicklung der Atomenergie pro Kopf der Bevölkerung aufgewendeten Beträge waren bis jetzt in der Schweiz zehn- bis zwanzigmal kleiner als in Ländern wie England, den USA oder Frankreich. Man wird nun aber bald vernehmen, daß der Bundesversammlung Kreditanträge für die Atomforschung unterbreitet werden, die gesamthaft 100 Millionen Franken wesentlich überschreiten sollen. Es handelt sich dabei um Forschungsaufgaben in den nächsten fünf Jahren.

Gemeinsames Atomforschungsprogramm der nordischen Länder. Die fünf Mitgliedstaaten des Nordischen Rates (Dänemark, Island, Finnland, Norwegen und Schweden) haben am 21. Februar 1957 in Helsinki eine Übereinkunft abgeschlossen, in Kopenhagen eine gemeinsame Atomforschungszentrale zu schaffen.

Euratom. Am 25. März unterzeichneten die Staaten Belgien, Frankreich, Deutschland, Italien, Luxemburg und Holland die Verträge über den Gemeinsamen Markt und die europäische Atomgemeinschaft. Der Euratomvertrag sieht drei Organe vor: 1. Die Versammlung, bestehend aus 142 Delegierten der sechs Länder. 2. Den Rat, bestehend aus je einem Vertreter der sechs Länder. 3. Die Kommission, bestehend aus fünf Mitgliedern mit vierjähriger Amtszeit. Vorgesehen sind ferner: die Bildung eines wissenschaftlichen und technischen Komitees, eines Gerichtshofes und eines Wirtschafts- und Sozialkomitees. Die Euratomkommission hat die Aufgabe, die Forschung zu koordinieren. Die Mitgliedstaaten stellen für die Durchführung eines ersten Fünfjahreplanes die Gesamtsumme von 215 Millionen Dollar zur Verfügung. Es soll ein gemeinsames Forschungszentrum gebildet werden.

Reaktorprogramm der OECE. Das innerhalb der Organisation bestehende Direktorium für Kernenergie hat unter dem Vorsitz von Professor NICOLAIDIS zugunsten einer gemeinsamen Errichtung von Versuchsreaktoren Stellung bezogen. Vorgesehen sind: 1. Ein homogener Reaktor. 2. Ein Materialprüfreaktor mit hoher Strahlungsintensität. 3. Ein schneller Breederreaktor. Die gemeinsamen Versuchsreaktoren sollen an verschiedenen Orten in Verbindung mit nationalen Forschungsstellen errichtet werden. Unmittelbar vor der Sitzung des Direktoriums fand die erste Zusammenkunft der Verbindungsgruppe Euratom-OECE statt, die mit der Festlegung der in Aussicht genommenen engen Zusammenarbeit zwischen den beiden Organisationen betraut worden ist.

American Chemical Society. Die American Chemical Society hat eine *Division of Inorganic Chemistry* etabliert. Das erste Symposium dieser neuen Sektion begann am 7. April 1957 in Miami. Als Präsident der Sektion wurde Dr. JOHN C. BAILAR jr. von der Universität Illinois gewählt.

10 Jahre Isotopenproduktion und Versand in Oak Ridge. Das National Laboratory in Oak Ridge (USA) kann auf eine zehnjährige Periode der Isotopenproduktion und Verteilung zurückblicken. Im ersten Jahre (1946/47) wurden 280 Lieferungen an 83 Institutionen ausgeführt. Heute werden 2700 Verbraucher in 57 Ländern bedient. Der monatliche Versand ist auf über 1100 Lieferungen angestiegen. Das National Laboratory in Oak Ridge wird von der Union Carbide and Carbon Corporation auf Rechnung der US Atomic Energy Commission betrieben.

† *Prof. Dr. F. G. Donnan,* vormals Professor für Chemie am University College in London, mehrfacher Ehrendoktor, verstarb in London am 16. Dezember 1956 im Alter von 86 Jahren. Allgemein bekannt sind seine Arbeiten über Membrangleichgewichte.

† *Prof. Dr. P. Walden* ist am 22. Januar 1957 in Gammertingen im Alter von 93 Jahren verstorben. Seine stereochemischen Arbeiten auf dem Gebiete der organischen Chemie führten ihn 1895 zur Entdeckung der nach ihm benannten WALDENschen Umkehrung. Zahlreiche Publikationen hat er auch auf dem Gebiete der Elektrochemie und der Geschichte der Chemie verfaßt.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 25. April: Prof. Dr. F. BERGEL (Chester Beatty Research Institute, London), Neuere Ergebnisse auf dem Gebiet der chemischen Krebsforschung. – 9. Mai: Prof. Dr. D. H. HEY (Kings College, London), The Reactions of Aromatic Compounds with Free Radicals.

Chemische Gesellschaft Zürich. 8. Mai: Prof. Dr. D. H. HEY (Kings College, London), The Reactions of Aromatic Compounds with Free Radicals.

Société Suisse de Chimie Clinique. La première Assemblée Générale de cette société aura lieu à Genève, le 18 mai 1957. Programme scientifique provisoire, samedi le 18: 11 h. Démonstrations et premières communications. 15 h. 45: Rapport principal de M. SANZ: «Nouvelles méthodes ultramicro au laboratoire de chimie clinique.» Rapports sur le sérum standard et sur le standard d'hémoglobine. Communications individuelles. Le programme détaillé suivra dans le numéro du mois de mai. Pour toute information s'adresser au secrétaire de la société: Dr M. SANZ, Laboratoire Central, Hôpital Cantonal, Genève.

XVIe Congrès International de Chimie Pure et Appliquée. Das Programm des XVI. Kongresses, der vom 18. bis 24. Juli 1957 in Paris stattfindet (vgl. *Chimia 10* [1956] 290) lautet: I. Physikalische Chemie: 1. Physikalisch-chemische Eigenschaften der Radioelemente. 2. Verbrennung von Gasgemischen. 3. Wasser in chemischen Verbindungen. 4. Diffusion in Flüssigkeiten und Gelen; Reaktionen und Strukturen. – II. Anorganische Chemie: 1. Die festen Verbindungen der Übergangselemente (Komplexverbindungen ausgenommen). 2. Die Verbindungen von Bor mit Wasserstoff und Nichtmetallen. 3. Chemische Eigenschaften der Elemente der Actiniumreihe. 4. Chemische Eigenschaften der Stoffe bei hohen Temperaturen. – III. Organische Chemie: 1. Chemismus der Reaktionen und intramolekulare Umlagerungen. 2. Metall-organische und Metalloid-organische Verbindungen. 3. Selektive Reaktionen und Orientierungserscheinungen; Stereochemie. 4. Struktur und Synthese von Naturstoffen (mit Ausnahme der makromolekularen Substanzen). Anmeldungen zur Teilnahme sollen erfolgen bis zum 31. Mai 1957. Die Anmeldegebühren betragen ffr. 6000.– für aktive Kongreßmitglieder; ffr. 2500.– für Begleitpersonen. – Während des Kongresses werden vier Fachkolloquien veranstaltet: 1. Wissenschaftliche Grundlagen der Versuche an Elastomeren, Fasern und Kunststoffen. 25. und 26. Juli. Vorsitzender: Dr. R. HOUWINK. Thema: Beziehungen zwischen der physikalischen Struktur und der Prüfung (mit besonderer Berücksichtigung der Normalisierung) von Elastomeren, Fasern und Kunststoffen, auf Grund ihrer Struktur. Anmeldungen und Auskünfte: Professor P. DUBOIS, 292, rue Saint-Martin, Paris 3^e. – 2. Moderne elektrochemische Untersuchungsmethoden. 23. und 24. Juli. Anmeldungen und Auskünfte: Professor G. CHARLOT, 10, rue Vauquelin, Paris 5^e. – 3. Kriterien der Rein-

heit der Proteine. 25. bis 29. Juli. Vorsitzender: Professor J. Roche. Thema: Struktur der Proteine und ihre Verbindungen mit biologischen Verhältnissen. Verfügungsmöglichkeiten über Standardproteine, insbesondere des Insulins. Anmeldung und Auskünfte: Professor J. Roche, Collège de France, place Marcellin-Berthelot, Paris 5e. Anmeldegebühr ffr. 2000.–. – 4. Geochemie. 22. und 24. Juli. Vorsitzender: Dr. M. Fleischer. Anmeldungen und Auskünfte: Professor E. Raguin, Ecole des Mines, 60, boulevard Saint-Michel, Paris 6e.

Abwasserbiologischer Herbstkurs. In München findet in der Zeit vom 7. bis 11. Oktober 1957 an der Bayrischen Biologischen Versuchsanstalt unter der Leitung von Prof. Dr. R. Demoll und Prof. Dr. H. Liebmann wieder ein Abwasserbiologischer Herbstkurs statt. Das Thema lautet: Tropfkörper und Belebungsbecken, biologische und chemische Probleme. Neben rund 20 Referaten findet eine ganztägige Exkursion zur Besichtigung einer Wechseltropfkörperversuchsanlage statt. Auskünfte und Anmeldung: Prof. Dr. H. Liebmann, München 22, Veterinärstraße 13. Kursgebühr: DM 60.–.

Journal of Molecular Spectroscopy. Diese neue Zeitschrift, deren erstes Heft im Mai 1957 herauskommt, wird der Veröffentlichung von Originalarbeiten auf den Gebieten der Molekülspektren (Absorptions- und Emissionsspektren) im ultravioletten, sichtbaren, infraroten und im Mikrowellenbereich dienen. Auch Arbeiten über Raman- und Radiofrequenzspektroskopie (eingeschlossen Kernresonanz) gehören in den Bereich dieser neuen Zeitschrift. Als Herausgeber zeichnet Dr. H. H. Nielsen (Ohio). Er wird unterstützt durch ein Komitee, bestehend aus: B. Bak, W. S. Benedict, B. L. Crawford jr., D. M. Dennison, M. Kasha, P.-O. Löwdin, S. Mizushima, J. N. Shoolery, G. B. B. M. Sutherland, C. H. Townes, H. L. Welsh. Im Jahre 1957 soll ein erster Band in vier Lieferungen herausgegeben werden. Der Suskriptionspreis für den ersten Band beträgt $ 10.–. Adresse: Academic Press Inc., 111 Fifth Avenue, New York 3.

XIV° Congresso Internazionale sul Latte e Derivati. Die Arbeiten des XIV. Internationalen Milchwirtschaftskongresses 1956 wurden in sechs Bänden herausgegeben. Dazu wird demnächst ein Schlußband veröffentlicht, der die Texte der drei Konferenzen und 18 Generalberichte mit ihren Zusammenfassungen in fünf Sprachen und den Text der Diskussionen enthalten wird. Die sieben Bände können beim Generalsekretariat, Via Guidubaldo del Monte 24, Roma, bestellt werden. Der Gesamtpreis beträgt 15000 Lire inklusive Postgebühren.

Bei Gelegenheit des Kongresses wurde in Zusammenarbeit mit der FAO ein Buch *La Margarine* (sa réglementation dans le Monde) veröffentlicht. Darin ist die Stellung dargestellt, welche die Margarine in 25 Nationen im Gesetz einnimmt. Es enthält einen Überblick über die gegenwärtige Situation. Der Preis beträgt 1000 Lire. Das Buch kann beim Generalsekretariat (vgl. oben) bestellt werden.

12. Fachbuchschau Deutscher Verleger. Auf der Deutschen Industriemesse in Hannover 1957 (28. April bis 7. Mai) wird von Fr. Weidemanns Buchhandlung, Hannover, wieder eine Ausstellung von Fachbüchern und Fachzeitschriften veranstaltet, die einen umfassenden Überblick über den Stand der technischen Literatur vermittelt. Es beteiligen sich 107 Verlage. Die *Chimia* wird ebenfalls vertreten sein.

Communications Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes Comunicazioni

Protokoll der 38. Generalversammlung

Samstag, den 9. Februar 1957, 16.30 Uhr, im Kollegienhaus der Universität in Basel

Im Anschluß an den von 71 Mitgliedern sowie von Delegierten der chemischen Industrie, Studenten der Universität Basel und der Presse besuchten wissenschaftlichen Teil, der in zwei Vorträgen durch Prof. Dr. A. Linder (Genf/Zürich) und PD Dr. R. Borth (Genf) das Thema «Methoden der mathematischen Statistik und ihre Anwendung auf chemische Probleme» behandelte, gelangten die Traktanden der 38. Generalversammlung unter dem Vorsitz von Dr. M. Lüthi, Präsident des S Ch V, wie folgt zur Abwicklung:

1. Protokoll der Generalversammlung 1956. Das auszugsweise publizierte Protokoll der Generalversammlung vom 23. Juni 1956 in Zürich (siehe *Chimia 10* [1956] 197) findet einstimmige Annahme. – Als Stimmenzähler werden gewählt: K. Berger, dipl. Chem., und A. Schweizer, dipl. Chem.

2. Berichte des Präsidenten des Verbandes, der Kammer, der Geschäftsstelle, über die *Chimia* und den *Schweizer Chemiker*, veröffentlicht in *Chimia 1* (1957) 22–5. Sämtliche Berichte werden diskussionslos genehmigt. Der Verstorbenen wird von der Versammlung ehrend gedacht.

3. Rechnungsablage und Budget. Zur gedruckt vorliegenden Rechnung (siehe Rückseite der Einladung zur Generalversammlung 1957) weisen der Vorsitzende und der Rechnungsrevisor E. Stilli, dipl. Chem., auf die durch die Neuregelung des Vertragsverhältnisses mit der Buchdruckerei H. R. Sauerländer & Co. in Aarau verursachten Umstellungen im Budget hin. Prof. Dr. W. Buser berichtigt den Ausgabenposten «Redaktionskommission», der vor allem die Redaktionsspesen betrifft. Entsprechend dem Antrag der Rechnungsrevisoren (E. Stilli und Dr. H. R. Wahli) beschließt die Versammlung einstimmig Genehmigung der Rechnung und des Budgets und Decharge-Erteilung an den Kassier, W. Burri, dipl. Chem.

4. Stellenvermittlung. Zur Diskussion steht ein Mehrheitsbeschluß des Vorstandes auf Antrag an die Generalversammlung zum Beitritt des S Ch V zur Schweizerischen Technischen Stellenvermittlung (STS). Nach Beantwortung konkreter Fragen von Ehrenmitglied Dr. A. Ebert über die frühere unbefriedigende Kontaktnahme mit der STS und von E. Stilli, dipl. Chem., über die Kosten durch den Vorsitzenden sowie nach befürwortender Stellungnahme durch PD Dr. H. Ammann und F. Barfuss, dipl. Chem., beschließt die Versammlung mit überwältigendem Mehr den Beitritt des S Ch V zur STS im Sinne des Vorstandsantrages.

5. Tätigkeitsprogramm

5.1. Verband. Vom Vorschlag des Vorstandes, als Sommertagung eine Besichtigung der Cellulosefabrik Attisholz und im Herbst eine Exkursion nach Deutschland (mit beschränkter Teilnehmerzahl) zu organisieren, mit Rücksicht auf internationale Tagungen und um eine Übersättigung zu vermeiden, indessen von einer Herbsttagung abzusehen, nimmt die Versammlung zustimmend Kenntnis, ebenso vom Programm der Chemiker-Kammer, welches sich im laufenden Jahr ausschließlich auf die Schaffung eines Berufsbildes konzentriert. Als Sachbearbeiter für das Berufsbild konnte Ehrenmitglied Dr. A. Ebert gewonnen werden. Einer Anregung von K. Berger, dipl. Chem., die Exkursion nach Deutschland auf die Zeit der 12. Achema im Juni 1958 zu verlegen, kann nicht entsprochen

werden, weil während der Achema keine Möglichkeit besteht, Werkbesichtigungen im Rahmen der geplanten Exkursion zu organisieren.

5.2. Europäische Föderationen für Chemie-Ingenieur-Wesen und Korrosion. Der Vorsitzende vermittelt eine Übersicht über den reichbefrachteten Veranstaltungskalender und über die Organisation der in der Schweiz stattfindenden Tagungen:

5.2.1. Amsterdam, 7./8. Mai 1957: Symposium über «Chemische Reaktionstechnik».

5.2.2. Athen, 25. September bis 2. Oktober 1957: XXXe Congrès international de Chimie industrielle.

5.2.3. Zürich, 3. Oktober 1957: Symposium für Chemie-Ingenieur-Wesen, veranstaltet von den schweizerischen Mitgliedern der Föderation (Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie, Schweizerischer Ingenieur- und Architekten-Verein, Schweizerischer Chemiker-Verband). Wissenschaftliche Organisation: Prof. Dr. A. Guyer, ETH (Zürich). Eine nähere Umschreibung des Themas liegt noch nicht vor.

5.2.4. Zürich, 5. Oktober 1957: Symposium für Korrosion, veranstaltet von den schweizerischen Mitgliedern der Föderation (Schweizerischer Elektrotechnischer Verein, Schweizerischer Verband für Materialprüfung in der Technik, Schweizerischer Verein von Gas- und Wasserfachmännern, Schweizerischer Chemiker-Verband). Wissenschaftliche Organisation: Prof. Dr. E. Brandenberger, Direktor der EMPA-B (Zürich). Hauptthema: Chemischer Bautenschutz.

5.2.5. Frankfurt am Main, 31. Mai bis 8. Juni 1958: 12. Achema.

6. Verschiedenes: Über die Weiterentwicklung und das Programm der von ihm präsidierten F.I.C.C.I.A. (Fédération Internationale des Cadres de la Chimie et Industries Annexes) berichtet Dr. A. Ferrero. Zu dessen Ausführungen stellt F. Barfuss, dipl. Chem., fest, daß die Politik der F.I.C.C.I.A. mit derjenigen des Vorstandes des SChV nicht immer übereinstimme.

Schluß des geschäftlichen Teiles der Generalversammlung: 17.30 Uhr.

Das erstmals in der Geschichte des SChV zum Abschluß einer Generalversammlung arrangierte Jahresessen vereinigte im Grill-Room des Mustermesse-Restaurantes 49 frohgelaunte, zum Teil mit ihren Damen Anwesende, darunter die von Präsident, Dr. M. Lüthi, speziell begrüßten Herren Direktor Dr. Felix (Ciba), Dr. K. Glenz (Durand & Huguenin) und Dr. Kehrer (Sandoz) als Delegierte der Basler chemischen Industrie. Daß die mit dem Schleier des Geheimnisses angekündigte Unterhaltung selbst Geheimnisse barg, bewiesen Olaf Spell, ein Amateur-Zauberkünstler internationalen Formates und die originellen Trommler und Pfeifer der Lälli-Clique. Nicht minder viel trug zum guten Gelingen des Abends bei der freie Gedankenaustausch und die Gelegenheit zur Pflege der kollegialen Zusammengehörigkeit. Es bleibt nur zu wünschen und zu hoffen, daß das Jahresessen sich zum integrierenden Bestandteil zukünftiger Generalversammlungen entwickeln möge. Der Protokollführer: *P. Koller*

Neue Mitglieder

Hefefabriken AG, Hindelbank
Masson R. Dr., Gartenstraße 7, Langenthal
Adolf Schmids Erben AG, Murtenstraße 135, Bern

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

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Winterversammlung vom 23. Februar 1957 in Bern

Die *Schweizerische Chemische Gesellschaft* hielt ihre Winterversammlung am 23. Februar 1957 im Hörsaal des Chemischen Institutes der Universität *Bern* ab. Der starke Besuch weist darauf hin, daß die Verlegung der Versammlung auf einen Samstag sich günstig ausgewirkt hat. Es wurde ein Hauptvortrag von Professor R. Delaby (Paris) über «Synthèses au départ du carbonate de glycol; aspects chimique et pharmacologique» gehalten. Ferner wurden 13 Mitteilungen vorgetragen, über die nachstehend referiert wird.

Zu Beginn der geschäftlichen Sitzung begrüßte der Präsident, Professor Guyer (Zürich), die Teilnehmer und insbesondere Professor A. Stoll (Basel) als Präsidenten und Dr. R. Morf (Basel) als Generalsekretär der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie, Professor P. Karrer (Zürich) als Vertreter der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie, Professor E. Cherbuliez (Genève) als Präsidenten des Schweizerischen Komitees für Chemie und Dr. E. Jaag (Biel) als Vertreter der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie. Ferner hieß er den Hauptreferenten der Sitzung, Professor R. Delaby, willkommen.

Das *Protokoll* der Sommerversammlung vom 22./23. September 1956 in Basel ist in den *Helvetica Chimica Acta* (Beilage zu Fasc. VII. 1956) veröffentlicht worden und fand ohne Diskussion die Genehmigung.

Der *Jahresbericht des Vorstandes für 1956*, der in den *Helvetica Chimica Acta* im Druck erscheinen wird, wurde ohne Bemerkungen genehmigt. Die Gesellschaft hatte im Berichtsjahr den Tod von zehn Mitgliedern zu beklagen.

Der Schatzmeister der Gesellschaft, Dr. A. Wettstein, gab die Hauptzahlen der *Jahresrechnung für 1956* bekannt, die ebenfalls in den *Helvetica Chimica Acta* publiziert werden soll. Auf Grund des Revisorenberichtes wurde die Rechnung einstimmig genehmigt.

Professor E. Cherbuliez referierte als Präsident des Redaktionskomitees der *Helvetica Chimica Acta* über diese Zeitschrift, deren Seitenzahl sich gegenüber dem Vorjahr um 96 auf 2140 erhöht hat. Die Zahl der Publikationen blieb mit 248 (im Vorjahr 244) nahezu unverändert. Die finanzielle Situation ist dank der Zunahme der Abonnentenzahl befriedigend, wenn auch das anhaltende Steigen der Druckkosten nicht übersehen werden darf.

Über die Tätigkeit des *Schweizerischen Komitees für Chemie* berichtete dessen Präsident, Professor E. Cherbuliez. Für 1955/56 liegt ein Bericht vor, über den auch in der *Chimia* (Dezember-Heft 1956, S. 291) auszugsweise berichtet worden ist. Professor A. Stoll, der Präsident der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie, orientierte die Versammlung über den für die Zeit vom 18. bis 24. Juli 1957 in

Paris vorgesehenen und von der Union organisierten *Internationalen Kongreß für physikalische und organische Chemie*, der mit der Zentenarfeier der *Société chimique de France* verbunden sein wird.

Die in der letzten Sommerversammlung beratene *Abänderung von Artikel 7 der Gesellschaftsstatuten*, welche Zuwendungen an einen Fonds für die Ausrichtung von Beiträgen an Aufgaben gemeinnützigen Charakters ermöglicht, wurde endgültig gutgeheißen.

Der vom Vorstand an PD Dr. ROBERT SCHWYZER für seine Arbeit über die Synthese des Gramicidins S verliehene *Werner-Preis* mit Werner-Plakette wurde dem in der Versammlung anwesenden Preisträger überreicht.

Die *Sommerversammlung* der Gesellschaft wird im Rahmen der Tagung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft vom 21. bis 23. September 1957 in *Neuenburg* stattfinden.

A. Bieler

Referate

H. PRIMAS und H. H. GÜNTHARD (Zürich), *Hochauflösender Kernresonanzspektrograph* (erscheint als vorläufige Mitteilung in Heft 5).

TH. BÜRER und H. H. GÜNTHARD (Zürich), *Infrarotspektren von Cyclanonen* (als vorläufige Mitteilung auf S. 96 veröffentlicht).

G. BRUNISHOLZ (Lausanne), *Sur le fractionnement des terres rares à l'aide de l'acide éthylènediamine-tétraacétique* (als vorläufige Mitteilung auf S. 97 veröffentlicht).

H. ZOLLINGER (Basel), *Ein kinetischer Isotopeneffekt als Vorlesungsversuch*

Unter den Methoden zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen hat die Anwendung kinetischer Isotopeneffekte eine zunehmende Bedeutung erlangt. Die Entdeckung eines derartigen Effektes bei Azokupplungen[1] ermöglicht die Durchführung eines entsprechenden einfachen Vorlesungsversuches:

In zwei Parallelansätzen werden gleichzeitig je 10 ml einer 0,02-*m*-4-Chlorbenzoldiazoniumchlorid-Lösung zu 0,0005 Mol 2-Naphtol-6,8-disulfosäure bzw. 0,0005 Mol 1-Deutero-2-naphtol-6,8-disulfosäure[2], die in je 250 ml eines NaH_2PO_4–Na_2HPO_4-Puffers gelöst sind, zugegeben.

Die Azoverbindung 1-(4′-Chlorphenylazo)-2-naphtol-6,8-disulfosäure entsteht aus der deuterierten Verbindung mit wesentlich geringerer Geschwindigkeit ($k_H/k_D = 6{,}4$), was leicht von Auge an der langsamern Zunahme der Orangefärbung im Vergleich zum Parallelversuch erkannt werden kann.

Der Versuch eignet sich außerdem als Beispiel bei der Besprechung derjenigen Reaktionen, die in zwei Stufen über ein quasistationäres Zwischenprodukt (Stationaritätsprinzip von BODENSTEIN, *steady state*), führen. Er zeigt, daß eine an sich sehr rasche Reaktionsstufe (Protonabspaltung aus dem Zwischenprodukt) dann *scheinbar* langsam abläuft, wenn die Rückreaktion Zwischenprodukt → Ausgangsstoffe ebenfalls schnell ist.

Die detaillierten experimentellen Angaben für den Vorlesungsversuch erscheinen in *J. Chem. Educat.* (im Druck).

Proben von 1-D-2-naphtol-6,8-disulfosäure werden für Vorlesungsversuche durch den Autor gerne zur Verfügung gestellt (Adresse: PD Dr. H. ZOLLINGER, Institut für Farbenchemie, Universität Basel).

[1] H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta 38* (1955) 1597, 1617.
[2] Herstellung vgl. E. J. KOLLER und H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta 39* (1956) 1610.

Autoreferat

G. BACK und H. ZOLLINGER (Basel), *Textilchemische Untersuchungen: Verteilungsgleichgewichte neutralziehender Komplexfarbstoffe zwischen Polyamiden und Wasser*

Seit 1949 sind die sogenannten neutralziehenden Komplexfarbstoffe (Irgalane, Cibalane, Lanasyne usw.) bekanntgeworden. Es handelt sich dabei um Chrom- und Kobaltkomplexe, in denen 1 Metallion mit 2 Molekülen eines von ionisierten Gruppen freien *o,o′*-Dioxyazofarbstoffes verbunden ist.

Die Unterschiede in ihrem färberischen Verhalten auf Wolle, Seide und Polyamiden gegenüber den bisher verwendeten Farbstoffen für diese Fasertypen lassen vermuten, daß diese Komplexe nach einem andern Mechanismus auf die Faser ziehen. Zur Prüfung dieser Fragen wurden Adsorptionsisothermen einiger Farbstoffe zwischen Nylon 66 und verschiedenen wässerigen Pufferlösungen (*p*H 4,64 bis 6,84) bei 100° aufgenommen. Sie zeigen, daß neutralziehende Komplexe Polyamidfasern nach zwei verschiedenen Mechanismen anfärben, die voneinander unabhängig und gleichzeitig wirksam sind: Beim einen Vorgang kann mit Sicherheit nachgewiesen werden, daß es sich um eine Salzbildung des Farbstoffanions mit den Ammoniumgruppen der Faser handelt (analog zum Färben von Säurefarbstoffen). Der andere Mechanismus ist wahrscheinlich ein Lösevorgang der freien Komplexsäure. Nachdem bereits SCHETTY[1] erkannt hatte, daß diese Komplexe entgegen der allgemeinen Ansicht keine schwachen Säuren sind, konnte nun die Aziditätskonstante eines 2 : 1-Chromkomplexes spektrophotometrisch bestimmt werden ($pK = -0{,}1$).

[1] G. SCHETTY, *J. Soc. Dyers Colourists 71* (1955) 705; *Textil-Rundschau 11* (1956) 216.

Autoreferat

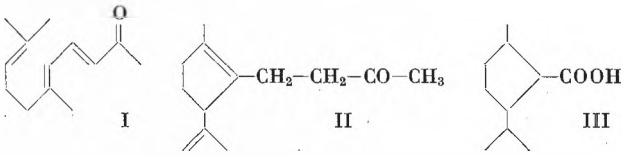
HS. NITSCHMANN, H. WISSMANN und R. HENZI (Bern), *Über ein Glyko-Makropeptid, ein Spaltprodukt des Caseins, erhalten durch Einwirkung von Lab* (als vorläufige Mitteilung in Heft 3, S. 76, erschienen).

A. GRÜTTER und W. BUSER (Bern), *Untersuchungen an Manganknollen* (erscheint als vorläufige Mitteilung in Heft 5).

Mlle J. SEGERS et A. BRUYLANTS (Louvain), *Méthode spectrographique de détection des méthylènes actifs et synthèse de quelques dérivés styryliques et stilbéniques* (als vorläufige Mitteilung in Heft 3, S. 77 erschienen).

O. ISLER, L. CHOPARD-DIT-JEAN, W. GUEX, G. RYSER und G. SAUCY (Basel), *Zur Kenntnis der Pseudojononsynthese von Kimel und Sax*

Die Pyrolyse von Dehydrolinalylacetoacetat (KIMEL und SAX, US. Pat. 2661368) liefert als Hauptprodukt Pseudojonon (I).



I II III

Als wichtigstes Nebenprodukt entsteht eine isomere Verbindung, deren Strukturformel (II) durch Hydrierung und Abbau zur Pulegansäure (III) bewiesen wurde. Der Reaktionsmechanismus für die Bildung von I und II wird diskutiert.

Autoreferat

H. HOPFF und H. R. SCHWEIZER (Zürich), *Über Carbonsäuren des Coronens* (als vorläufige Mitteilung auf S. 98 veröffentlicht).

H. HOPFF, P. JAEGER und H. H. KUHN (Zürich), *Zur Kenntnis der aromatischen Di- und Triepoxyde* (als vorläufige Mitteilung auf S. 98 veröffentlicht).

E. SCHUMACHER (Zürich), *Über fokussierenden Ionenaustausch* (erscheint demnächst als Übersichtsreferat in der *Chimia*).

H. DAHN und LOTTE LOEWE (Basel), *Stereospezifität bei der Darzensschen Glycidestersynthese* (als vorläufige Mitteilung auf S. 98 veröffentlicht).

Basler Chemische Gesellschaft

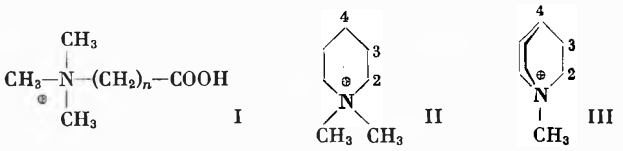
Sitzung vom 13. Dezember 1956

C. A. Grob (Basel). *Elektrostatische Effekte in der organischen Chemie*

Die Anwesenheit einer freien Ladung oder eines Dipoles in einem organischen Molekül hat sogenannte elektrostatische Effekte zur Folge. Diese bedingen, zusammen mit sterischen Effekten und mit der Resonanz, die relative Reaktivität organischer Verbindungen.

Man unterscheidet heute zwei verschiedene Übertragungsmechanismen elektrostatischer Effekte, nämlich den induktiven oder Ketteneffekt und den Feld- oder direkten Effekt. Der erstere stellt jenen Teil des Gesamteffektes dar, welcher durch eine Atomkette fortgeleitet wird, letzterer jenen Teil, der direkt durch den Raum wirkt. Man kann sich fragen, ob diese Differenzierung sinnvoll ist.

Um die relative Bedeutung des induktiven und des Feldeffektes, welche bisher nicht getrennt erfaßt werden konnten, zu bestimmen, wurden die Aciditätskonstanten von je drei Vertretern von α-, β- und γ-Betainen gemessen, nämlich der aliphatischen Betaine I, wobei $n = 1, 2$ und 3; der N-Dimethylpiperidinium-chlorid-2-, 3- und 4-carbonsäuren II und der N-Methylchinuclidinium-chlorid-2-, 3- und 4-carbonsäure III:



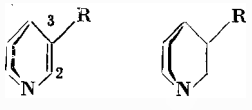
I II III

Während die Kettenlängen der einander entsprechenden α-, β- und γ-Betaine jeweils gleich sind, unterscheiden sich die direkten Abstände r bei den drei γ-Säuren beträchtlich aus stereochemischen Gründen. Diese bei gleicher Kettenlänge bestehenden Unterschiede der Abstände r kommen in den Aciditätskonstanten der γ-Betaine deutlich zum Ausdruck. Bei den neun Betainen besteht aber eine lineare Beziehung zwischen log K und dem reziproken Abstand r, was auf Grund eines vorherrschenden Feldeffektes zu erwarten wäre.

Eine lineare Beziehung zwischen log K und $1/r$ wird sich nur dann ergeben, wenn die verglichenen Moleküle Holräume ähnlicher Form und dielektrischer Eigenschaften im Lösungsmittel darstellen. Diese Bedingungen scheinen im vorliegenden Fall weitgehend erfüllt zu sein.

Da der säureverstärkende Effekt der positiv geladenen Ammoniumgruppierung mit dem direkten Abstand, nicht aber mit der Kettenlänge abfällt, ist anzunehmen, daß ein elektrostatischer Feldeffekt maßgebend ist. Die Unterscheidung zweier grundsätzlich verschiedener Übertragungsmechanismen verliert somit an Bedeutung. Der sogenannte induktive Effekt erscheint als Spezialfall des Feldeffektes, bei welchem Kettenrichtung und direkter Abstand zusammenfallen. Als Feldeffekt ist er eine Funktion des Abstandes der elektrostatisch aufeinander wirkenden Gruppen und der Dielektrizitätskonstante des dazwischenliegenden Mediums. Je nach der Geometrie des Moleküls kann letzteres eine Atomkette, Lösungsmittel oder leerer Raum sein.

Der elektrostatische Effekt polarer Grundzustände mesomerer Verbindungen kann durch Vergleich der Basizität von Chinuclidenderivaten IV, wobei R Wasserstoff oder ein Konjugationspartner wie Phenyl, Carbomethoxy, Cyano oder *p*-Dimethylaminophenyl sein kann, mit den entsprechenden gesättigten Chinuclidin-derivaten V untersucht werden.

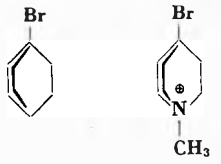


IV V

Da das Elektronenpaar am Brückenkopf-Stickstoffatom in IV aus sterischen Gründen nicht an der Resonanz mit dem Konjugationspartner R teilnehmen kann, sind die Basizitäten ein Maß für die Ladungsverteilung in den konjugierten Systemen. Es zeigt sich, daß der Grundzustand von 3-Phenylchinucliden unpolar ist, während beim 3-Ester bzw. Nitril eine positive Teilladung, bei 3-(*p*-Dimethylamino)-phenyl-derivat eine negative Teilladung in 2-Stellung vorhanden ist.

In 3-Stellung substituierte Chinuclidenderivate sind auch zur Untersuchung der Änderung der Elektronenverteilung bei der Lichtabsorption geeignet. Quaternisierung des Stickstoffatoms in IV hat wenn R = $COOCH_3$ oder CN eine hypsochrome Verschiebung, wenn R = *p*-Dimethylaminophenyl eine bathochrome Verschiebung und wenn R = Phenyl keine Verschiebung der Lage von λ_{max} zur Folge. Diese Versuche demonstrieren die elektrostatische Beeinflußbarkeit der Anregungsenergie bei der Lichtabsorption.

Schließlich liefert der Vergleich der Hydrolysegeschwindigkeit von VI und VII eine Vorstellung von der Bedeutung elektrostatischer Effekte bei der Ionisierung unter Carboniumionbildung. Während das Bicyclooctanderivat VI durch Wasser in Gegenwart von Ag^+-Ionen bei Zimmertemperatur innert weniger Stunden hydrolysiert wird, bleibt das quaternäre



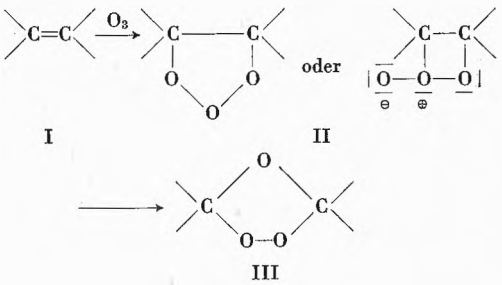
VI VII

Chinuclidiniumsalz VII selbst bei wochenlangem Kochen unverändert. Im Übergangszustand der Ionisierung von VII müßte in Nachbarschaft zur positiven Ladung eine zweite entstehen, was energetisch ungünstig wäre. Autoreferat

Sitzung vom 14. Februar 1957

R. Criegee (Karlsruhe), *Verlauf der Ozonspaltung von Olefinen*

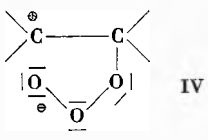
Die von Harries entdeckte Ozonspaltung von Olefinen (I) verläuft nach bisherigen Anschauungen in der Weise, daß zuerst ein bis jetzt in keinem Fall gefaßtes Primärozonid (II) entsteht. Dieses geht in das isolierbare Ozonid (III) über, welches zu Aldehyden, Ketonen oder Säuren abgebaut werden kann.



I II

III

Nach Wibaut greift Ozon das Olefin elektrophil an und bildet nach Meinwald das hypothetische Zwischenprodukt IV.

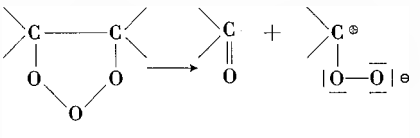


IV

Dieses geht durch eine nukleophile Ringschlußreaktion in II über.

Während im Normalfall dieser Zweischrittmechanismus zum Primärozonid führt, muß man in besonderen Fällen (z. B. bei gewissen Terpenen) eine als Vierzentrenreaktion verlaufende direkte Addition des Ozons an die Doppelbindung annehmen.

Meist erfolgt ein spontaner heterolytischer Zerfall des Primärozonids (II). Dabei entsteht neben einer Carbonylverbindung (V) ein resonanzstabilisiertes Zwitterion (VI).



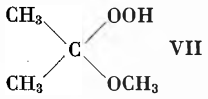
II V VI

Die peroxydische Verbindung VI ist zu verschiedenen Reaktionen befähigt:

1. Polymerisation
2. Addition von H—X
3. Umlagerung
4. Addition von C=O

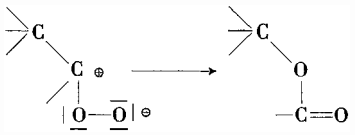
1. Polymerisation kann stattfinden, wenn kein fremdes Reagenz anwesend ist. In diesem Fall bildet sich kein wirkliches Ozonid. Beispielsweise entstehen aus Tetramethyläthylen, das in Pentan mit Ozon behandelt wird, Acetonperoxyde, von denen das dimere und das trimere isoliert wurden.

2. Alkohole und Carbonsäuren vermögen sich an das Zwitterion zu addieren. So lieferte z. B. Tetramethyläthylen, das in Methanol ozonisiert wurde, das Acetonderivat VII.



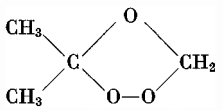
VII

3. Durch Umlagerung des Zwitterions läßt sich die Bildung der bei anomaler Reaktion entstehenden Ester, Lactone oder Säureanhydride erklären.



Diese Reaktionsart beobachtet man z. B. bei Camphen und bei Acetylen.

4. Die isolierbaren, gut definierten Ozonide (III) entstehen durch Vereinigung der Produkte V und VI. Ist V ein Aldehyd, so erfolgt die Addition leicht. Bei Ketonen geht in den meisten Fällen die Zwitterionenpolymerisation als schnellere Reaktion vor sich. *Cis-* und *trans*-Stilben liefern das gleiche Ozonid, da in beiden Fällen die Spaltprodukte sich in gleicher Weise vereinigen. Auch fremde Carbonylverbindungen vermögen mit VI zu reagieren. So wird aus ozonisiertem Tetramethyläthylen in Gegenwart von Formaldehyd das Addukt VIII gebildet.



VIII

Roswitha Wirz

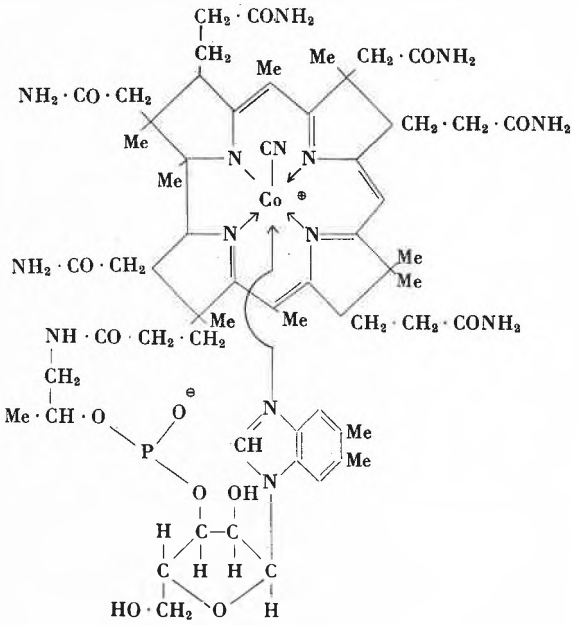
Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 28. November 1956

A. W. Johnson (University of Nottingham, England), *Die Chemie des Vitamins* B_{12}

Nachdem 1926 Minot und Murphy in einer klassischen Arbeit festgestellt hatten, daß rohe Leber bei der diätetischen Behandlung der perniziösen Anämie sehr wirksam ist, bemühte man sich intensiv um die Isolierung des Antiperniciosastoffs – des Vitamins B_{12}. Erst 1948 konnte jedoch letzteres in reiner Form erhalten werden. Dies gelang unabhängig und fast gleichzeitig in Amerika (K. Folkers) und in England (E. Lester Smith); die erste Forschergruppe machte dabei von einer mikrobiologischen Methode Gebrauch, während die zweite Gruppe das klinische Verfahren benützte. Das Vitamin B_{12} bildet dunkelrote Kristalle und ist einer der physiologisch wirksamsten Stoffe, den wir überhaupt kennen. Es wird jetzt fast ausschließlich aus Gärungsprodukten gewonnen, und besondere Kulturen werden bei dessen gewerbsmäßiger Herstellung verwendet. Die Funktion des Vitamins B_{12} im Stoffwechsel beruht auf einer Biosynthese von labilen Methyl- und anderen Einkohlenstoffgruppen, obschon sie wahrscheinlich nicht mit Transmethylierungen verknüpft ist. Das Vitamin B_{12} ist identisch mit dem «anti-anaemia extrinsic factor» von Castle und ist nahe verwandt mit dem «animal protein factor», der für das normale Wachstum junger Tiere notwendig ist.

Das Vitamin B_{12} hat die Molekularformel $C_{63}H_{88}O_{14}N_{14}PCo$ und enthält dreiwertiges Kobalt sowie eine CN-Gruppe, welche leicht ersetzt werden kann durch –Cl, –OH, –ONO, –SCN usw. Die Verbindungen dieser Klasse werden Cobalamine genannt, und das Vitamin B_{12} heißt dann Cyanocobalamin. Durch Behandlung mit Cyanionen können diese Verbindungen wieder in das ursprüngliche Vitamin umgewandelt werden. Die saure Hydrolyse gestattete 1953, sich eine erste Vorstellung vom Kohlenstoffgerüst des Vitamins B_{12} zu machen, und führte zum Ergebnis, daß die Molekel ein 5,6-Dimethylbenzimidazolnucleotid enthält. Auch Verbindungen, welche andere Basen als Benzimidazol im Nucleotid aufweisen, sind bekannt. Die schwierige Aufgabe der Aufklärung der Natur des Chromophors konnte mit Hilfe der Papierelektrophorese bewältigt werden, welche eine Trennung des Gemisches der roten kobalthaltigen Hydrolyseprodukte erlaubte, aus denen später im Insitut für organische Chemie in Cambridge eine kristallisierte kobalthaltige Hexacarbonsäure isoliert wurde. In der Zwischenzeit hatten Dr. Hodgkin und ihre Mitarbeiter in Oxford Vorversuche zur Konstitutionsaufklärung des Vitamins auf röntgenographischem Wege durchgeführt, und als die Hexacarbonsäure verfügbar wurde, konnten sie die Stellung aller Atome in der Molekel (mit Ausnahme des Wasserstoffs) festlegen. Die



Vitamin B_{12} *Abb. 1*

Struktur der Hexacarbonsäure wurde dann unter Berücksichtigung ihres chemischen Verhaltens abgeleitet, und die Richtigkeit der vorgeschlagenen Struktur konnte durch oxydativen Abbau gestützt werden. Weitere röntgenographische Untersuchungen am Vitamin selbst gestatteten schließlich die Aufstellung der vollständigen Strukturformel des Vitamins B_{12} (Abb. 1), die mit seinen chemischen Eigenschaften im Einklang ist. *N. Ibl*

Sitzung vom 16. Januar 1957

C. K. Ingold (University College, London), *Die salpetrige Säure in der organischen Chemie*

Bei elektrophilen Substitutionen sind die Überträger des Substituenten X von der Form X^+ oder X—Y, wobei aus Y Y^- gebildet werden kann. Von den bei einer gegebenen Reaktion in Frage kommenden Überträgern ist nicht immer derjenige tatsächlich wirksam, der die größte spezifische Aktivität besitzt, denn die spezifische Aktivität und die durch die thermodynamische Stabilität bedingte Konzentration sind oft Faktoren, die sich in entgegengesetzter Richtung auswirken. Dies gilt z. B. für die Nitrosierung. Die üblichen Überträger sind hier (nach abnehmender spezifischer Aktivität geordnet): NO^+, $NOOH_2^+$, NOBr, NOCl, $NONO_3$, $NONO_2$, NOOH. Elektrophile substituierende Reagenzien (die nitrosierenden Reagenzien inbegriffen) greifen in charakteristischer Weise vor allem die π-Elektronen des ungesättigten Kohlenstoffs sowie die ungepaarten Elektronen des dreiwertigen Stickstoffs und des zweiwertigen Sauerstoffs an. Dieselben allgemeinen Regeln gelten somit für N-, C- und O-Substitutionen. Die meisten üblichen Anwendungen der salpetrigen Säure in der organischen Chemie beruhen auf einer C-, N- oder O-Nitrosierung, wobei oft das Nitrosierungsprodukt schnell weiter reagiert. Die Untersuchung der Kinetik vermag allerdings nur den fundamentalen Nitrosierungsvorgang aufzudecken, kann aber zur Ermittelung des bei der Nitrosierung wirksamen Überträgers führen.

Zwei Beispiele wurden näher behandelt. Das erste betraf die katalytische Wirkung der salpetrigen Säure bei der Nitrierung von aromatischen Aminen, Phenolen und anderen ähnlich reagierenden aromatischen Verbindungen. Im Falle von salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure in einem organischen Lösungsmittel wie Essigsäure zeigt die Untersuchung der Kinetik, daß der langsame Reaktionsschritt derjenige der Nitrierung durch zwei Überträger ist, die miteinander im Wettbewerb stehen, nämlich NO^+-Ionen von einer sehr hohen spezifischen Aktivität, aber einer kleinen Konzentration einerseits, N_2O_4-Moleküle von einer geringeren spezifischen Aktivität, aber einer viel größeren Konzentration andererseits.

Das zweite behandelte Beispiel war dasjenige der Diazotierung, die eine langsame N-Nitrosierung ist, der eine schnelle Protonenwanderung (Prototropie) folgt:

$$Ar \cdot NH_2 \xrightarrow[\text{langsam}]{HNO_2} Ar \cdot NH \cdot NO \xrightarrow[\text{schnell}]{} Ar \cdot N{:}N \cdot OH$$

In schwach sauren Lösungen bei Abwesenheit von Halogen- und Nitrationen ist bei höheren Salpetrigsäurekonzentrationen der Überträger molekulares N_2O_3, dessen Konzentration vom Quadrat der analytischen Konzentration der salpetrigen Säure abhängt. Je nach den Versuchsbedingungen ist die Bildung von N_2O_3 aus HNO_2 oder der Angriff des N_2O_3 auf das freie Amin geschwindigkeitsbestimmend. Der erste Fall liegt dann vor, wenn bei kleinen Wasserstoffionenkonzentrationen der Gehalt an freiem Amin so groß ist, daß die Reaktion zwischen Amin und N_2O_3 sehr rasch verläuft im Vergleich zur Bildungsgeschwindigkeit des N_2O_3. Bei höheren Wasserstoffionenkonzentrationen ist dagegen der Gehalt an freiem Amin und damit die Geschwindigkeit des Angriffs des N_2O_3 auf das Amin so klein, daß sich das Gleichgewicht zwischen N_2O_3 und HNO_2 einstellen kann und der zeitbestimmende Vorgang die Reaktion zwischen freiem Amin und N_2O_3 wird. Dementsprechend beobachtet man bei abnehmender Azidität der Lösung eine charakteristische Änderung der Reaktionsordnung in bezug auf das Amin (die von 1 auf 0 abnimmt), während die Ordnung in bezug auf die salpetrige Säure unverändert gleich 2 bleibt.

Bei geringen Gehalten an salpetriger Säure ist der Überträger zur Hauptsache das $NOOH_2^+$-Ion, dessen Konzentration von der ersten Potenz der analytischen HNO_2-Konzentration abhängt. Bei Anwesenheit von Br^-- oder Cl^--Ionen sind die Überträger NOBr oder NOCl. Auch hier kann je nach der Azidität der Lösung entweder die Bildung oder der Angriff des molekularen Überträgers die geschwindigkeitsbestimmende Teilreaktion sein. Aus der Kinetik geht hervor, daß die verschiedenen molekularen Überträger gebildet werden durch bimolekulare nukleophile Substitution von H_2O am $NOOH_2^+$-Ion durch die entsprechenden anorganischen Basen (NO_2^-, Br^- usw.), eine Reaktion, welche der direkten Diazotierung mit $NOOH_2^+$ durchaus analog ist. Die molekularen Überträger entstehen, wenn eine anorganische Base auf das $NOOH_2^+$-Ion vor der organischen Base einwirkt, wobei letztere in diesem Fall die anorganische Base schließlich zurückbildet. Alle erwähnten Teilschritte (mit Ausnahme der vorgelagerten Reaktion, bei der das $NOOH_2^+$-Ion durch Protonenübergang entsteht) konnten einzeln geschwindigkeitsbestimmend gemacht und kinetisch untersucht werden.

Die zwei als Illustration behandelten Reaktionen zeigen, daß sämtliche Überträger der eingangs angeführten Aufzählung wirksam sein können bei der Nitrosierung unter üblichen Versuchsbedingungen, mit Ausnahme des protonenfreien Moleküls der salpetrigen Säure (HNO_2). *N. Ibl*

Schweizerischer Verband für die Materialprüfungen der Technik

Am 21. März 1957 hielt der *Schweizerische Verband für die Materialprüfungen der Technik* (SVMT) in Zürich seine Generalversammlung ab. Erneut konnte dabei wiederum auf ein Jahr aktiver Tätigkeit in verschiedener Richtung Rückschau gehalten werden: so auf insgesamt zwölf Diskussionstage, darunter solche über Schmiermittel, Dieseltreibstoffe, die Anwendung radioaktiver Isotope zum Studium technischer Prozesse, Papier, Holz und Textilien, sodann auf eine Reihe von *Fachvorträgen*, wie über die Beeinflussung der Eigenschaften fester Stoffe durch Neutronenstrahlung, die Anwendung seltener Erdmetalle als Legierungsbestandteile von Stählen, Röntgenfluoreszenzanalyse usw., und endlich auf die *Arbeit seiner Fachkommissionen*, die wiederum vor allem der Bearbeitung neuer oder der Revision bestehender *Normen über Prüfversuche* oblagen (an solchen Fachkommissionen bestehen beispielsweise solche für die chemische Analyse von Eisen und Stahl, Behälterprüfung, Keramik, Anstrichstoffe, Kautschuk, Kunststoffe, Schmiermittel und Öle, Brennstoffe, Textilien, Spektralanalyse, Werkstoffbiologie). Die Tatsache, daß der SVMT in dieser Weise mancherlei Fragen betreut, welche auch die *chemische* Industrie betreffen, legt es nahe, ebenfalls an dieser Stelle einmal mehr auf seine Tätigkeit hinzuweisen und zugleich die Kreise unserer Chemiebetriebe dort, wo es noch nicht geschehen, zum Eintritt in diesen, *das Gesamtgebiet der Materialprüfung und Werkstoffkunde* bearbeitenden Fachverband einzuladen. Im Mitgliederbeitrag von Fr. 150.– pro Jahr für Firmen- und Fr. 20.– für Einzelmitglieder ist der kostenlose Bezug des *Schweizer Archivs für angewandte Wissenschaft und Technik* eingeschlossen, das monatlich erscheint und letztes Jahr einen Umfang von 416 Seiten erreichte. Dem Abdruck der Fachvorträge und der Publikation wissenschaftlicher Abhandlungen zu Themen der Materialprüfung und Werkstoffkunde dienend, enthält es stets Veröffentlichungen, die auch das ungeteilte Interesse des technisch orientierten Chemikers beanspruchen dürfen. Anmeldungen zum Beitritt in den SVMT sind zu richten an den Sekretär, Herrn G. Thoma, Fritz-Fleiner-Weg 6, Zürich 44.

AKTIENGESELLSCHAFT R.+ E. HUBER, PFÄFFIKON-ZÜRICH

VULCOFERRAN

Zuverlässiger Korrosionsschutz durch

VULCOFERRAN-Hartgummierung von Tanks, Filtern, Ventilatoren, Pumpen, Schiebern, Ventilen, Rohren usw.

Die **VULCOFERRAN**-Hartgummierung ist säuren-, laugen- und temperaturbeständig.

HUBER
PFÄFFIKON

SCHWEIZERISCHE KABEL-, DRAHT- & GUMMIWERKE

Polarecord E 261

ein Polarograph, der an verschiedenen Ausstellungen das Interesse der Fachwelt erweckt hat.

Seine Hauptmerkmale:

- Große Schreibbreite von 250 mm
- Sehr robuster Kompensations-Schreiber
- Volle Netzspeisung, keine Batterien
- Sehr hohe Empfindlichkeit ($1 \cdot 10^{-10}$ Amp./mm)

  Auch als Millivolt-Schreiber verwendbar
- Registrierung auf Karten A 4 und A 3 und auf Rollen

Muba 1957, Halle 3 b, 2. Stock, Stand No. 2626

METROHM

METROHM AG · HERISAU/Schweiz

SECURIT GENÈVE MARQUE DÉPOSÉE

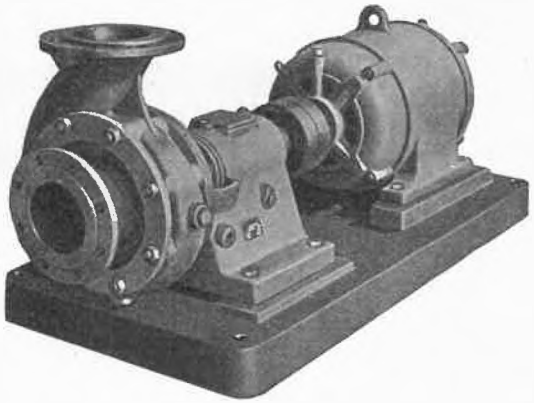
SECURIT

Reflexions- u. Schaugläser

Hochwiderstandsfähig
gegen Schlag, Druck und schroffe Temperatursprünge

für chemische Industrie hochbeanspruchte Apparaturen und Feuerungen

SECURIT AG
Chêne-Bougeries **GENF** Tel. (022) 36 08 50

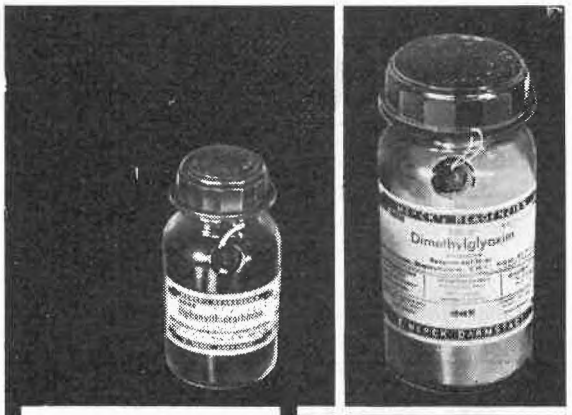


Zentrifugalpumpen

aus Gußeisen, Bronze und säurebeständigem Stahl

Propeller-Rührwerke

PUMPENBAU BRUGG
K. RÜTSCHI Tel. (056) 4 13 31



Reagenzien
«pro analysi»
MERCK und UCB
Reichhaltiges Sortiment
Verlangen Sie
bitte Listen!
Telephon (061) 22 22 38

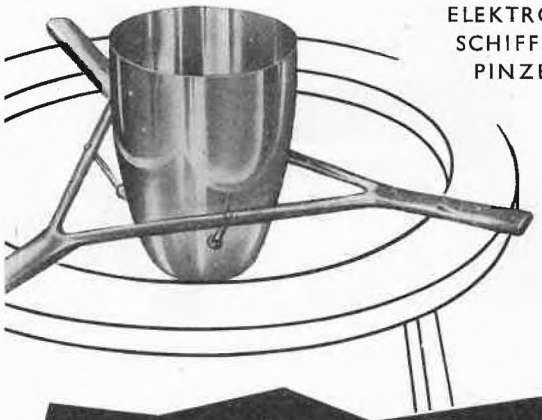
Basel Petersgraben 33

CARL BITTMANN

UGDO

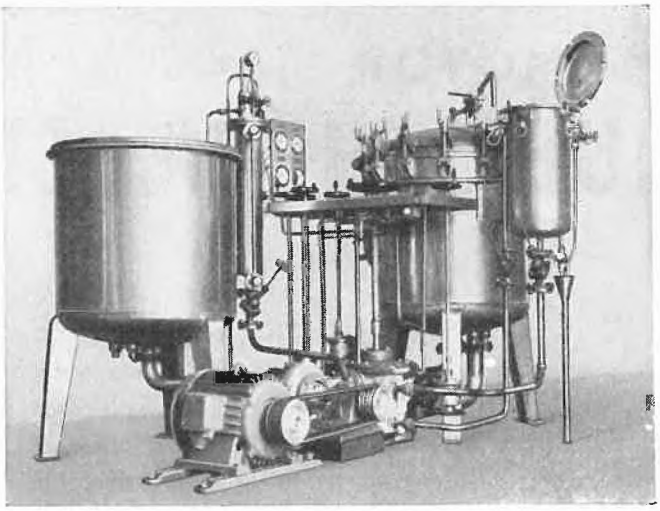
PLATINGERÄTE

TIEGEL
SCHALEN
TIEGELZANGEN
DREIECKE
ELEKTRODEN
SCHIFFCHEN
PINZETTEN



Voi-Grü

USINE GENEVOISE DE DÉGROSSISSAGE D'OR GENÈVE



Ich baue in meiner Apparateabteilung:

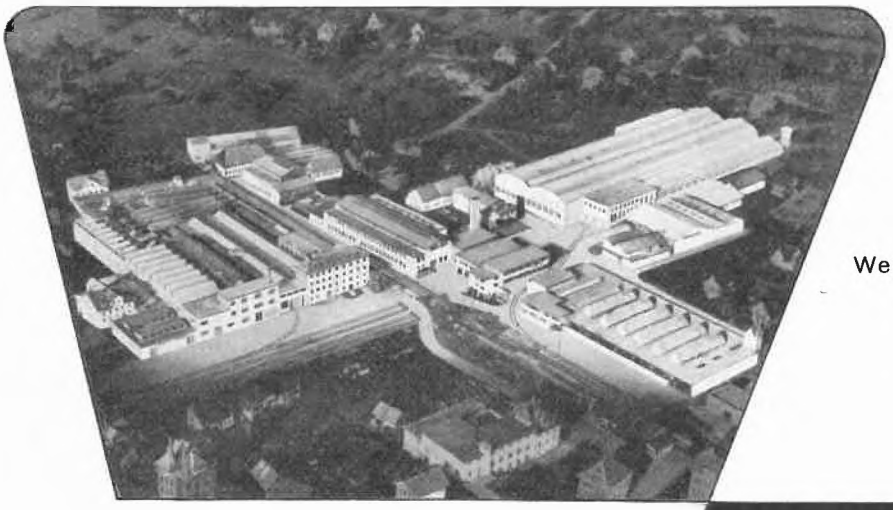
Kreuzspulen-Färbeapparate für Normal- und Hochtemperatur, Stück- und Strangfärbeapparate

Spezialapparate für Laboratorien: Hand-Jigger, Hand-Foulards, kombinierte Kleinstück-Färbeapparate usw.
Spezialapparate für die chemische und Lebensmittel-Industrie

WALTER FRANKE AARBURG/AG

Mustermesse Basel, Halle 6, Stand 1666

FRANKE



MENZIKEN

Werkanlagen in Menziken

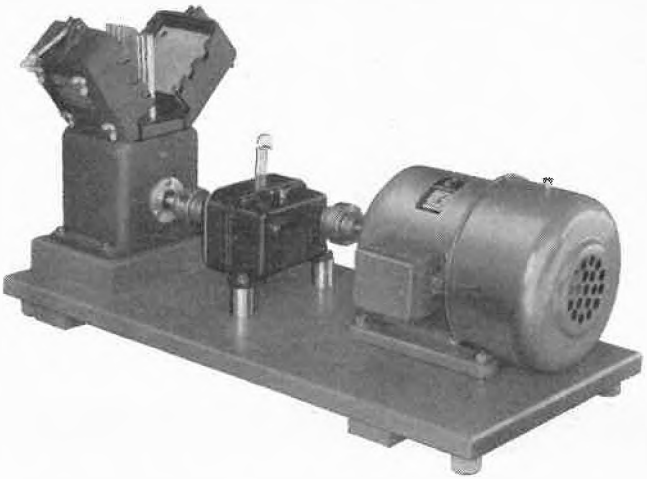
ALUMINIUM AG. MENZIKEN

Tel. (064) 6 16 21 Für Guss (064) 6 53 42

Wir stellen her:

PROFILE ROHRE
BLECHE BÄNDER RONDEN
SANDGUSS KOKILLENGUSS
GESENKGESCHMIEDETE TEILE
GROSSAPPARATE BEHÄLTER

SIGMAMOTOR
SCHLAUCHQUETSCHPUMPEN



Auch als komplette Pumpenaggregate lieferbar, wie Abbildung, für stufenlos variable Pumpengeschwindigkeit von 0-350 T/min. Die SIGMAMOTOR-Pumpen eignen sich zur Förderung von Gasen oder Flüssigkeiten, auch von schlammigen oder sonstigen Lösungen mit festen Bestandteilen.

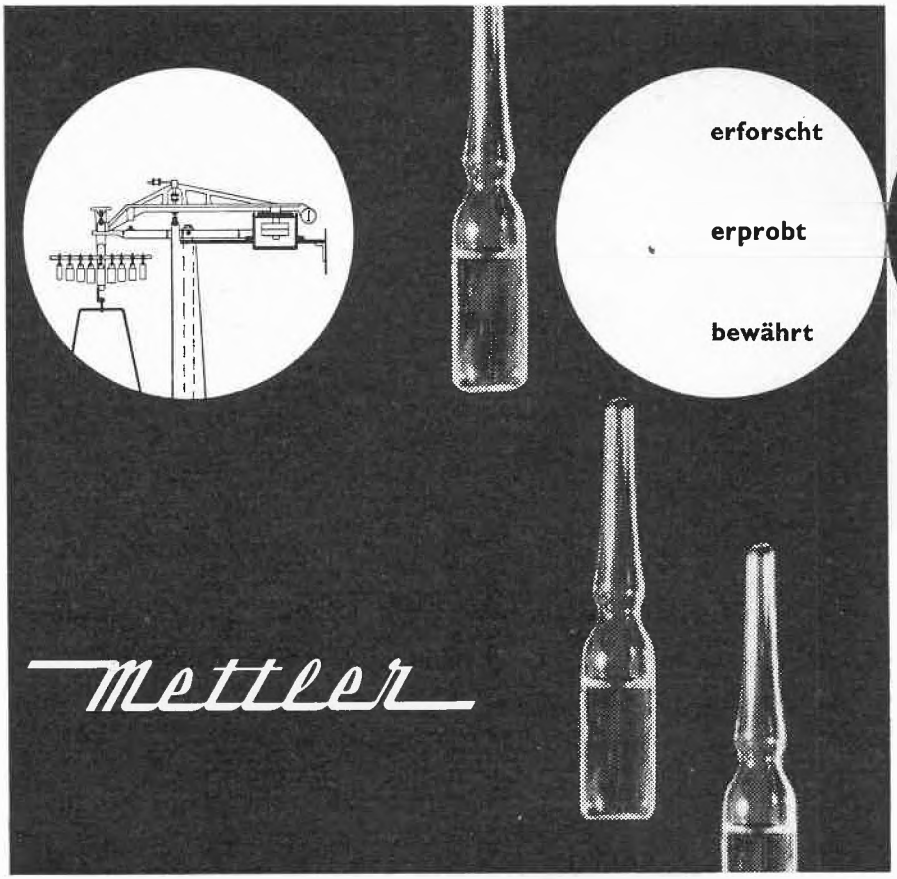
Generalvertretung für die Schweiz:

HENRY C. ISELI

APPARATE FÜR ELEKTRO-, CHEMISCHE- UND ANDERE INDUSTRIEN

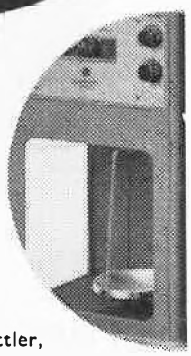
Oberengstringen-Zürich

Tel. (051) 98 94 40



Mettler Analysen-Waagen

konstante Belastung
konstante Empfindlichkeit



E. Mettler,
Fabrik für Analysen- und Präzisionswaagen
Zürich, Pelikanstr. 19
Tel. 051/25 25 70

MUBA: Halle 3b, 2. Stock, Stand 2620, Halle 19, Stand 6216

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Festschrift Prof. Dr. Arthur Stoll, zum siebzigsten Geburtstag, 8. Januar 1957. Arbeiten aus dem Gebiet der Naturstoffchemie. LV + 911 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel 1957. – Aus Anlaß des siebzigsten Geburtstages von Professor STOLL veröffentlichte die Firma Sandoz AG eine Festschrift, die ein ganz besonderes Gepräge besitzt. – In der Einleitung schildert C. M. JACOTTET die Leistungen ARTHUR STOLLS als Begründer und Leiter des pharmazeutischen Departements wie auch als Leiter der Sandoz AG (vgl. den Artikel in diesem Heft, Seite 85). LUCAS LICHTENHAN charakterisiert den Jubilar als Kunstfreund und Sammler von Kunstwerken. Zahlreiche Glückwunschadressen von Universitäten, wissenschaftlichen Institutionen und Gesellschaften sowie von Kollegen und Freunden sind im Wortlaut wiedergegeben und mit den Unterschriften in Faksimiledruck versehen. – Im wissenschaftlichen Teil wird das wissenschaftliche Werk ARTHUR STOLLS, das bis Ende 1956 283 Publikationen umfaßt, von CL. SCHÖPF gewürdigt. Den Hauptinhalt der Festschrift bilden über sechzig Arbeiten aus dem Gebiete der Naturstoffchemie. Beiträge der bedeutendsten Forscher auf diesem weitverzweigten Gebiete gestalten die Festschrift zu einem einzigartigen und umfangreichen wissenschaftlichen Dokument, das einen umfassenden Querschnitt über den gegenwärtigen Stand der Naturstoffchemie vermittelt. – Die Aufmachung des Bandes und die Auswahl und Zusammenstellung der Arbeiten, die zahlreichen Illustrationen – z. T. in prächtigem Mehrfarbendruck – enthalten, zeugen von der großen Sorgfalt, mit der der Verlag an die Anfertigung dieser Festschrift herangetreten ist. *B.*

Magnetochemistry. Von P. W. SELWOOD. XII + 435 Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1956. Gebunden $ 11.50. – Die neue Auflage des 1943 erstmals erschienenen Buches des bekannten amerikanischen Magnetochemikers ist in erster Linie für Chemiker, Mineralogen und Metallurgen geschrieben. Dementsprechend ist die Theorie der magnetischen Eigenschaften der Materie auf die Angabe von für den praktischen Chemiker wichtigen Resultaten beschränkt. Die Erklärungen dieser Formeln sind summarisch gehalten und in einigen Fällen nicht ganz frei von Druckfehlern (z. B. S. 83, Formel). Es darf bezweifelt werden, daß der praktisch interessierte, mit der Atom- und Molekülphysik nicht vertraute Chemiker anhand des Buches zu einem korrekten Gebrauch der Formeln gelangen kann. Das Buch besitzt sehr hohen Wert wegen seiner Darstellung der praktischen Verwendbarkeit magnetischer Messungen und der kritischen Durchsicht einer großen Anzahl von Messungsergebnissen. Dies gilt besonders für die Kapitel über diamagnetische und paramagnetische Eigenschaften. Die Interpretation erfolgt konsequent vom atomischen Standpunkt aus und umfaßt einige erstaunlich systematische Besprechungen ganzer Familien der Elemente und ihrer Verbindungen, z. B. von Komplexen des Titans, Vanadiums, Chroms, Mangans und der Triadenmetalle einerseits und freier organischer Radikale andererseits. Eine Fülle von Informationen enthalten ferner drei Kapitel über Ferro- und Antiferromagnetismus und über die magnetischen Eigenschaften von Metallen und Legierungen. Die Bedeutung der magnetischen Eigenschaften wird besonders unterstrichen in einem sehr lesenswerten Kapitel über heterogene Katalyse, einem Gebiet, in welchem die Magnetchemie unsere Kenntnisse entscheidend gefördert hat. *H. H. Günthard*

Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl). 4. Auflage. Band IX: *Schwefel-, Selen-, Tellur-Verbindungen.* Herausgegeben von E. MÜLLER. XXXI + 1337 Seiten. Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1955. Gebunden DM 218.–. – Über 900 Seiten des vorliegenden (neunten) Bandes des neuen «Houben-Weyl» sind der Herstellung und den Umwandlungen schwefelhaltiger organischer Verbindungen gewidmet, d. h. der aliphatischen, aromatischen und heterozyklischen Mercaptane, Sulfide, Sulfonsäuren, S-haltigen Kohlensäurederivate u. a. m. und ihren Abkömmlingen. Viele dieser Verbindungen besitzen eine große Bedeutung in der biologischen und pharmazeutischen Chemie (z. B. Sulfonamide; aktivierte Essigsäure), ferner in der Chemie und Technologie von Farbstoffen, Kunststoffen, Zwischenprodukten usw. Schwefelhaltige Heterozyklen, wie etwa Thiophene, werden – mit Ausnahme der Äthylensulfide – in diesem Band nicht behandelt. Die einzelnen, von Spezialisten ihres Gebietes verfaßten Kapitel sind sorgfältig und klar geschrieben. Die zahlreich eingestreuten Arbeitsvorschriften geben einen guten und lebendigen Einblick in experimentelle Bedingungen und erzielbare Ausbeuten einer bestimmten Reaktion. Wenn die kurzen, thoretischen Deutungen von Reaktionsabläufen nicht immer den letzten Auffassungen entsprechen, so tut dies dem ganz auf die präparative Seite ausgerichteten Werk sicher keinen Abbruch. Den methodisch-präparativen Fortschritten ist aber überall Rechnung getragen, wofür, um nur zwei Beispiele herauszugreifen, die Kapitel über Sulfonamide und die Sulfochlorierung Zeugnis ablegen. Die Literatur wurde bis in das Jahr 1955 hinein berücksichtigt. – Der zweite Teil des Buches stellt eine eigentliche Monographie über die Herstellung organischer Selen- und Tellurverbindungen dar, die der Feder des bekannten, kürzlich verstorbenen Professors RHEINBOLDT entstammt. Da eine auch nur annähernd gleichwertige Zusammenstellung über diese Sonderklasse organischer Verbindungen bisher nicht existierte, wird dieses Kapitel für alle Chemiker, die an Selen- und Tellurverbindungen interessiert sind, von besonders großem Wert sein. – Druck und Ausstattung des Buches sind vorbildlich; auch der neunte Band des «Houben-Weyl» verdient, wie vorhergehende, für Inhalt und Aufmachung das Prädikat «sehr gut». *H. Schmid*

Synthetic Methods of Organic Chemistry, Band 10. Von W. THEILHEIMER. XVI + 746 Seiten. Verlag S. Karger AG, Basel/New York 1956. Gebunden Fr. 107.–. – Das Ziel dieses jährlich erscheinenden Sammelwerkes besteht bekanntlich darin, neuartige organische Synthesen und Methoden sowie Verbesserungen von altbekannten Verfahren kurz, aber anschaulich, zu referieren und durch ein spezielles Ordnungsschema sowie durch ausführliche alphabetische Sachregister rasch zugänglich zu machen. Der vorliegende 10. Band enthält 707 methodisch signifikante Synthesen bzw. Synthesenstufen aus den Jahren 1953 bis 1955, die das gesamte Gebiet der organischen Chemie umfassen, so u. a. auch stereoselektive Synthesen und die Herstellung von isotopenmarkierten Verbindungen. Da in jedem Beispiel nicht nur die eigentliche Reaktion in Strukturformeln ausgedrückt, sondern im Text auch die Reaktionsbedingungen und Ausbeuten kurz wiedergegeben werden, genügt ein solches Referat für eine erste Beurteilung der betreffenden Methode. In einem Zusatz «Trends in Synthetic Organic Chemistry» sind methodisch bedeutungsvolle Arbeiten aus dem Jahre 1956, die in den eigentlichen Text noch nicht aufgenommen werden konnten, vermerkt. Der besondere Wert des Bandes 10 liegt darin, daß in ihm nicht nur sämtliche Titel der Bände 6 bis 9, sondern ein über 150 Seiten starkes sich über die Bände 6 bis 10 erstreckendes Generalsachregister aufgenommen worden ist, in dem also alle in diesen Bänden referierten Methoden nachgeschlagen werden können. Ferner ist im Band 10 eine Liste von Ergänzungszitaten zu den Bänden 6 bis 10 enthalten, die es ermöglichen, Referate aus den früheren Bänden auf den neuesten Stand zu bringen. Und schließlich sei noch auf die Liste der Hilfsstoffe (z. B. BF_3; $LiAlH_4$; N-Brom-succinimid usw.) hingewiesen, die unter Zuhilfenahme des Generalregisters in den Bänden 5 und 10 gestattet, eine Methode auch im Hinblick auf diese Reagenzien herauszusuchen. Wie schon bei den früheren Bänden, sind auch bei diesem Druck und Ausstattung vorzüglich. – Die bis jetzt erschienenen 10 Bände des THEILHEIMERschen Werkes vermitteln einen nahezu vollständigen und, was fast nocht wichtiger ist einen relativ leicht zugänglichen Einblick in synthetische Methoden, die in den letzten 10 bis 15 Jahren neu entwickelt bzw. verwendet worden sind. Das THEILHEIMERsche Werk stellt infolge seines ihm eigenen Aufbaues keine Konkurrenz, sondern eine wertvolle, stets aktuelle Ergänzung zu bestehenden Büchern über synthetische organische Methoden dar. Es darf heute gesagt werden, daß die THEILHEIMERsche Sammlung volle Anerkennung gefunden hat und von keinem synthetisch arbeitenden Organiker vermißt werden möchte. *H. Schmid*

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

The Chemistry and Biology of Purines. A Ciba Foundation Symposium. Herausgegeben von G. E. W. WOLSTENHOLME und CECILIA M. O'CONNOR. XII + 327 Seiten. J. & A. Churchill Ltd., London 1957. Gebunden 48 s.

Die Trane in der Lederindustrie. Von V. CZEPELAK. XII + 282 Seiten. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1957. Gebunden DM 48.–.

Physikalische Chemie als Einführung in die chemische Technik. «Grundlagen der chemischen Technik», Band 2. Von O. Fuchs. 496 Seiten. Verlag H. R. Sauerländer & Co., Aarau und Frankfurt am Main 1957. Gebunden Fr. 38.35.

Philips Research Reports 11, Nr. 6, Dezember 1956. Herausgegeben von Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven. 80 Seiten.

Technique of Organic Chemistry. Second Edition. Vol. III, Part II: *Laboratory Engineering.* Herausgegeben von A. Weissberger. IX + 391 Seiten. Interscience Publishers Inc., New York/London 1957. Gebunden $ 8.00.

Allgemeine und angewandte Kolloidkunde, Band 1. Von E. Manegold. 925 + XII Seiten. Straßenbau, Chemie und Technik, Verlagsgesellschaft mbH, Heidelberg 1956. Gebunden DM 130.–.

Physical Techniques in Biological Research, Vol. II: *Physical Chemical Techniques.* Herausgegeben von G. Oster und A. W. Pollister. VIII + 502 Seiten. Academic Press, Publishers, New York 1956. Gebunden $ 12.80.

Fortschritte der Verfahrenstechnik 1954/55, Band 2. Herausgegeben von H. Miessner und U. Grigull. XIX + 720 Seiten. Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1957. Gebunden DM 53.–.

Chemical Phase Theory. Von J. Zernike. IX + 494 Seiten. N. V. Uitgevers-Mij Ae. E. Kluwer, Deventer-Antwerp 1956. Gebunden hfl. 70.–.

ABC des Molkereilaboratoriums. 2., verbesserte Auflage. Von E. Mundinger. VIII + 336 Seiten. Springer-Verlag Berlin/Göttingen/Heidelberg 1956. Gebunden DM 28.50.

Vitamin B_{12} und Intrinsic Factor. 1. Europäisches Symposium, Hamburg 1956. Herausgegeben von H. C. Heinrich. XVI + 576 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1957. Gebunden DM 79.–.

Stöchiometrische Aufgabensammlung. Sammlung Göschen, Band 452. Von W. Bahrdt und R. Scheer. 118 Seiten. Verlag de Gruyter & Co., Berlin 1957. Geheftet DM 2.40.

Textbook of Polymer Chemistry. Von F. W. Billmeyer. VIII + 518 Seiten. Interscience Publishers Inc., New York/London 1957. Gebunden $ 10.50.

Fusion Methods in Chemical Microscopy. A Textbook and Laboratory Manual. Von W. C. McCrone jr. VI + 307 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York/London 1957. Gebunden $ 6.75.

Hochdrucktechnik in der Chemie. Von B. A. Korndorf. 412 Seiten. VEB Verlag Technik, Berlin 1956. Gebunden DM 28.–.

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Matières plastiques

Devoe & Raynolds Company, Louisville:

315130 (P 51). Composition pour revêtements. On chauffe ensemble une huile siccative avec une résine époxyde résultant de la réaction d'épichlorhydrine avec du bisphénol, à une température de 230–305 °C.

315599 (P 50). Préparation d'esters, aptes à la formation de revêtements, de résines époxydes avec des acides organiques. On chauffe ces résines avec des esters d'acides organiques et d'alcools monovalents facilement volatils, au moins en partie sous vide, et distille les alcools libérés.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG, Wuppertal-Elberfeld:

315327 (P 51). Préparation de polyesters linéaires d'acides dicarboniques aromatiques et de diols de formule $HO-(CH_2)_n-OH$. La condensation est exécutée en présence de combinaisons des éléments des groupes 2 à 4 du système périodique, agissant comme catalyseurs. Fibres, filaments.

317129 (P 51). Préparation de polycondensats. On fait réagir avec de l'ammoniaque liquide des composés de formule :

$$Hal-(CH_2)_n-CO-NH-CH(R)-NH-CO-(CH_2)_n-Hal$$

où R est de l'hydrogène ou un reste d'hydrocarbure, et condense les amines obtenues à température élevée, dans un courant d'azote. Masses plastiques.

317476 (P 51). Préparation de polyamides contenant du soufre. On fait réagir des composés de formule :

$$Cl-(CH_2)_n-CO-NH-CH(R)-NH-CO-(CH_2)_n-Cl$$

où R est de l'hydrogène ou un reste d'hydrocarbure, avec des sulfures ou polysulfures solubles dans l'eau. Masses plastiques.

317912 (P 52). Polycondensation de composés de formule :

$$Hal-(CH_2)_2-CO-NH-CH(R)-NH-CO-(CH_2)_2-NH_2$$

où R est de l'hydrogène ou un reste d'hydrocarbure. On dissout ces composés dans un solvant de formule : $HO-(CH_2)_n-OH$, où $n = 8$ à 12 et condense à chaud.

Petrocarbon, Londres:

315328 (P 51). Préparation d'un polymère solide. On décompose à une température de 700–1000 °C un polyméthylbenzène avec deux substituants méthyle en position *para* et au moins un autre substituant méthyle dans le noyau, et refroidit rapidement les produits de décomposition de façon qu'il se condense un polymère solide. Isolation.

317130 (P 51). Préparation de polymères solides à partir de composés aromatiques carbocycliques ou hétérocycliques de la série du benzène et du naphtalène et possédant deux groupes méthyle en position *para* d'un cycle, par pyrolyse et refroidissement des produits de la pyrolyse ; la pyrolyse s'effectue en présence de vapeur d'eau.

Lonza Usines Electriques, Bâle:

315329 (53). Préparation de dispersions aqueuses d'acétate de polyvinyle d'une concentration en polymère d'au moins 25%, par polymérisation en émulsion en présence d'un catalyseur et d'alcool polyvinylique ; on opère en présence, en outre, de 20–30% d'acétaldéhyde. Films stables à l'eau.

316762 (53). Préparation de dispersions aqueuses d'acétate de polyvinyle à viscosité élevée et contenant plus de 45% de polymère, par polymérisation en présence d'un colloïde protecteur, d'un catalyseur et d'un activant ; on introduit le monomère en plusieurs portions telles que le rapport de la quantité de colloïde à la quantité de monomère soit plus grand que 0,2 et plus petit que 0,7.

317481 (53). Préparation de dispersions aqueuses de polymères du chlorure de vinyle, le diamètre des particules du polymère étant d'au moins 0,3 micron et la teneur en polymère étant au moins les deux tiers de la proportion d'eau. On polymérise en émulsion, en présence d'une petite quantité d'un liquide organique non polymérisable et peu soluble dans l'eau, plus léger que l'autre partie du mélange et ne s'émulsionnant pas, au moins pour une partie.

317482 (53). Préparation de latex de polymères à au moins 80% de chlorure de vinyle, avec un diamètre moyen des particules de 0,3 à 3 microns, par polymérisation en milieu aqueux en présence d'alcalis, d'émulgateurs et de catalyseurs. On utilise comme catalyseur un peroxyde de la cyclohexanone.

Chemische Fabrik Schönenwerd, Schönenwerd:

315600 (52). Préparation de polymérisats vinyliques par mélange d'un monomère stabilisé avec un polymère pulvérulent et polymérisation du mélange. On dissout dans le monomère un acide n'affectant pas le stabilisateur, on ajoute à la poudre du polymère un sulfinate d'un métal dont les ions sont incolores et à l'un des constituants du mélange un sel inorganique incolore. Travail plus facile.

315602 (53). Polymérisation de composés vinyliques. On ajoute aux monomères des acides sulfiniques et des composés onium.

317477 (53). Polymérisation de monomères vinyliques avec emploi de polymères vinyliques pulvérulents. On dissout dans les monomères stabilisés des acides qui n'affectent pas le stabilisateur, on ajoute aux polymères pulvérulents des sulfinates stables d'un métal dont les ions sont incolores et à l'un des deux produits des sels d'ammonium quaternaire.

Rubber-Stichting, Delft:

315601 (P 51). Préparation d'un caoutchouc chloré solubles dans des solvants organiques. On ajoute au latex un stabilisateur non ionique et on l'acidifie, on chlore ce latex à au moins 50% (0–50 °C), on forme une suspension aqueuse à au plus 30% de ce caoutchouc chloré et on chlore à nouveau (0–90 °C).

Société Rhodiaceta, Paris:

315603 (P 52). Fabrication d'articles comprenant une feuille en chlorure polyvinylique et une armature textile en filaments polyamidiques. On munit un tissu de filaments polyamidiques d'une couche d'ancrage à base de polyamide N-alcoxyalcoylée, on superpose à cette couche une couche à base d'un chlorure de polyvinyle et on fait subir à l'ensemble un traitement thermique d'adhérence.

The Chloride Electrical Storage, Clifton Junction:

315604 (P 52). Fabrication de produits micro-poreux. On façonne un mélange comprenant une substance thermoplastique, une matière solide finement divisée, un solvant de la substance thermoplastique et un liquide inerte à l'égard de cette substance et non miscible avec le solvant, on élimine le solvant des produits façonnés, puis, par une extraction à l'aide d'un liquide, on élimine la matière solide divisée.

316763 (P 52). Fabrication de produits micro-poreux. On façonne une feuille à partir d'un mélange contenant une matière solide finement divisée, une matière thermoplastique et un solvant de celle-ci, on élimine le solvant, on soumet la feuille à un traitement mécanique ayant pour effet de mettre en contact direct des particules voisines de la matière solide et on élimine ensuite les particules de matière solide.

Compagnie Générale d'Electricité, Paris:

315605 (P 52). Article de sport comportant une partie rectiligne à forte résistance mécanique en un matériau à base de résine synthétique armée de fibres.

American Cyanamid Company, New-York:

315891 (P 52). Composition copolymérisable constituée par un mélange comprenant un ester polyglycidylique d'un acide polycarboxylique α,β-non saturé ou un anhydride d'un tel acide et un styrène. Donne des copolymères à grande dureté et faible retrait.

Chemische Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich:

316162 (P 51). Préparation d'une masse du type linoxyne contenant un métal. On fait réagir de l'huile de lin avec le produit de réaction de butylate d'aluminium avec l'acétoacétate d'éthyle.

316164 (P 52). Mélange durcissable contenant une résine éthoxyline et, comme durcissant, un sel d'un métal polyvalent d'un acide carboxylique à au moins 7 atomes de carbone. Adhésif, coulage, revêtement.

316415 (P 52). Préparation d'un haut polymère renfermant de l'aluminium. On fait réagir un haut polymère contenant des groupes hydroxyle alcooliques avec une combinaison organique de l'aluminium d'un type déterminé. Vernis, objets moulés, fibres.

316416 (P 52). Amélioration de la fluidité d'une masse à presser à base de résine thermodurcissable. On traite cette masse, avant pressage, avec les vapeurs d'un gélifiant de la résine.

316760 (P 52). Préparation d'une feuille composite susceptible d'être collée sur une surface. Une masse à presser thermodurcissable est déposée en couche mince sur une feuille-support, traitée avec des vapeurs gélifiantes sous vide et finalement pressée avec la feuille-support sur une sous-couche égalisant la pression.

Farbwerke Hoechst, Frankfurt am Main:

316163 (52). Préparation de polymérisats mixtes à partir d'un mélange de monomères contenant 0,1 à 5% d'un acide α,β-non saturé. On opère en milieu aqueux, en présence d'un émulgateur et dans des conditions telles que l'acide non saturé soit à l'état d'acide libre.

316761 (53). Dissolution, gélification et plastification du polytrifluorochloroéthylène. On mélange celui-ci avec un hydrocarbure hydroaromatique contenant au moins une double liaison C=C et un reste d'hydrocarbure comme substituant.

Columbia-Southern, Pittsburgh:

316166 (P 52). Incorporation par malaxage d'ingrédients polaires et de silice à du caoutchouc. On incorpore d'abord la silice au caoutchouc ne contenant pas d'ingrédients polaires puis on incorpore ces ingrédients. Résistance supérieure des produits vulcanisés.

Algemeene Kunstvezel, La Haye:

316167 (54). Préparation d'un liant pour la laine minérale et autres fibres minérales. On neutralise une résine phénol-formaldéhyde soluble dans l'eau et contenant de l'alcali, en lui ajoutant, en solution ammoniacale, un sel d'ammonium.

Standard Téléphone et Radio, Zurich:

316414 (52). Matériel d'enveloppement thermoplastique et ininflammable, notamment pour câbles coaxiaux de haute fréquence isolés au polyéthylène. Il comprend un polymère constitué au moins partiellement de chlorure de vinyle et un polyester de butanediol-1,3 et d'acide sébacique comme plastifiant.

317134 (P 52). Masses en résines synthétiques. On fait réagir un produit de condensation contenant au moins un groupe 1,2-époxy avec l'anhydride d'un acide organique polybasique et avec une amine. Isolation électrique, vernis, objets moulés.

Rohm & Haas Company, Philadelphia:

316417 (P 52). Copolymères thermoplastiques. Par copolymérisation d'un mélange contenant 5–15 moles (%) d'acrylate ou de méthacrylate de butyle tertiaire, d'acrylate ou de méthacrylate d'amyle tertiaire, 5–15 moles d'acrylate ou de méthacrylate de glycidyle et 70–90 moles d'un ester $CH_2=CRCOOR'$, où R est l'hydrogène ou le radical méthyle et R′ est un radical alcoyle non tertiaire à 1–18 atomes de carbone. Pellicules dures, non collantes.

The B. F. Goodrich Company, New-York:

316418 (P 52). Copolymères de cyanure de vinylidène et d'alcoylvinyl-cétones. Par copolymérisation d'un mélange des monomères. Filaments, pellicules.

316419 (P 52). Copolymères du cyanure de vinylidène et du difluorodichloroéthylène. Par copolymérisation d'un mélange des monomères, en présence d'un catalyseur peroxygéné. Filaments, pellicules.

Antoine Gazda, Providence:

316758 (51). Objet en résine synthétique présentant un aspect métallique. Il contient, en dispersion homogène, des particules métalliques microscopiques à structure pelliculaire.

National Research Development, Londres:

316759 (P 51). Résines de polyuréthanes. On chauffe de l'acide succinique et de l'acide sébacique avec un alcool polyvalent et fait réagir le produit de condensation avec un isocyanate renfermant au moins deux groupes isocyanates réactifs.

Koninklijke Industrieele, Deventer:

316764 (P 52). Préparation d'une pâte d'un peroxyde organique presque exempte d'eau. On broie le peroxyde humide avec un plastifiant en une masse liée et élimine l'eau exsudée. Catalyse des polymérisations.

Herbert Kurth, Oberursel:

316765 (54). Préparation d'un précondensat liquide soluble dans l'eau. On chauffe à reflux un mélange de pentaérythrite, d'hexaméthylènetétramine et d'un aldéhyde inférieur en présence de substances basiques jusqu'à formation d'un gel, ajoute un acide et poursuit le chauffage.

E. F. Drew & Co., New-York:

317128 (P 51). Utilisation comme plastifiant de résines et de caoutchoucs synthétiques du produit d'estérification d'un polyalcoylèneglycol et d'un mélange d'acides gras contenant au moins 99% des acides caprylique, caprinique, capronique et laurinique, ces acides étant en proportions relatives déterminées.

Ciba Aktiengesellschaft, Bâle:

317131 (52). Mélange contenant un liant et séchant sous l'action de l'oxygène en présence d'un siccatif métallique. Il contient comme liant, à l'état émusifié, un produit de condensation durcissable de formaldéhyde et d'une triazine avec au moins deux groupes amino, produit dans lequel au moins deux groupes méthylol par anneau triazine sont éthérifiés par des groupes allyle.

317474 (52). Préparation de dérivés durcissables, présentant des restes à haut poids moléculaires, de produits de condensation de formaldéhyde avec des aminotriazines (1,3,5) contenant au moins deux groupes amino. On condense un tel produit de condensation, éthérifié, avec une combinaison organique à haut poids moléculaire, de type déterminé, et éthérifie le produit obtenu avec un ester partiel d'alcool aliphatique polyvalent, également de type déterminé. Produits cireux, auxiliaires pour les industries textiles, du papier, du cuir, etc.

318201 (53). Nouveaux polymères. On polymérise, seules ou en mélanges avec d'autres composés, des combinaisons présentant au moins un groupe hydroxyle phénolique estérifié avec un acide inapte à polymériser, et au moins un reste $H_2C=CH-CO-$.

Cassella Farbwerke, Frankfurt am Main:

317132 (P 52). Préparation de produits de polyaddition d'éthers époxy-alcoyle azotés. On fait réagir des combinaisons renfermant le groupe $>N-CH_2-aryl-OH$ avec des composés époxy halogénés.

The Dow Chemical Company, Midland:

317133 (P 52). Polymérisation de l'acrylonitrile. On opère dans un milieu aqueux salin, solvant du monomère et du polymère, ce milieu contenant en poids 0,02 à 1 partie d'ions cuivre pour 1 million de parties du milieu salin.

The British Oxygen Company, Londres:

317135 (P 53). Préparation d'un sirop de mélamine-formaldéhyde susceptible d'être conservé longtemps. On prépare une solution, dans un milieu contenant de l'eau, d'un produit de condensation mélamine-formaldéhyde, on ajoute un composé inorganique du bore, le degré de condensation dudit produit étant tel que la tolérance de la résine à l'égard de l'eau soit comprise entre 1 : 1 et 1 : 4. Imprégnation, collage.

Charles-Gustave-Marcel Tarlost, Le Havre:

317136 (P 53, 54). Ecran transparent à action antiactinique. Par incorporation à une matière plastique synthétique d'au moins un composé photo-résistant et incolore à plusieurs groupes cycliques aromatiques et présentant une zone d'absorption pour des radiations ultraviolettes de longueurs d'ondes inférieures à 400 millimicrons. Vitres, stores, emballage, etc.

Imperial Chemical Industries, Londres:

317475 (P 51). Préparation d'objets en caoutchouc renforcés avec un matériel textile à base de polyesters de l'acide téréphtalique et de glycols, avec emploi d'un adhésif. Avant la réunion du matériel textile avec l'adhésif, la surface de ce matériel est traitée avec une dispersion aqueuse d'un composé organique de façon à accroître l'adhérence dudit matériel sur le coutchouc.

318202 (P 52). Résines de polyuréthanes. On fait réagir un isocyanate bifonctionnel avec un polyéther linéaire de formule $HO(RO)_aH$, dans laquelle R est un reste aliphatique et a est tel que le poids moléculaire moyen du polyéther dépasse 1000.

Sterling-William Alderfer, Akron:

317478 (53). Produit composite comprenant une couche durcie de caoutchouc-mousse fixée à un tissu. On répartit uniformément une masse mousseuse de latex contenant un agent de gélification et un agent de durcissement, entre une surface plane et un tissu maintenu à une distance constante de cette surface, on provoque la gélification de la mousse puis on durcit la couche.

N. V. De Bataafsche Petroleum, La Haye:

317479 (P 52). Mélange durcissable. Il contient une résine éthoxyline dérivant d'un phénol polyvalent et un ester d'un acide aliphatique monocarboxylique renfermant au moins un groupe époxy.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen:

317480 (P 52). Formation de feuilles et revêtements à l'aide de dispersions pâteuses de polymères de chlorure de vinyle dans des plastifiants. On mélange d'abord ces dispersions avec des émulsions aqueuses de cires de paraffine.

Union des Fabriques Belges de Textiles, Bruxelles:

317914 (P 52). Blanchiment de produits acryliques non textiles. On traite le produit à l'aide d'une solution d'un sel permanganique à un pH inférieur à 7, puis on lave avec une solution aqueuse capable de réduire les ions Mn^7 en ions Mn^2.

Hercules Powder Company, Wilmington:

317911 (P 52). Polymères d'oxétanes. On polymérise un oxétane dans lequel l'atome de carbone moyen de l'anneau porte deux substituants ou est relié aux deux extrémités d'une même chaîne, en présence d'un halogénure catalyseur. Filaments, objets moulés.

Eastman Kodak Company, Rochester:

317913 (53). Composition résineuse stable. On chauffe un mélange comprenant deux fractions dont l'une est constituée en majeure partie d'un ester acrylique de formule $CH_2{=}C(R){-}CO{-}OR'$, où R est de l'hydrogène ou un groupe alcoyle et R′ est un groupe alcoyle, et dont l'autre fraction est formée d'un polymère vinylique soluble constitué de groupes $-CH(OH)-CH_2-$. Films, feuilles, revêtements perméables à la vapeur d'eau mais imperméables à l'eau liquide.

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen:

317910 (P 52). Matières spongieuses à base de polyuréthanes. On fait réagir des polyesters présentant des groupes hydroxyle libres et contenant des combinaisons à atome d'azote tertiaire, des polyisocyanates et des combinaisons capables de réagir avec des groupes isocyanate en engendrant un gaz. Très bas poids spécifique.

W. C. Heraeus GmbH, Hanau am Main:

317909 (P 51). Polymérisation avec emploi de catalyseurs et d'activateurs. On utilise comme activateurs des acides halogénhydriques ou leurs sels.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven:

318454 (P 52). Procédé pour émulsifier de manière stable des plastifiants dans des solutions aqueuses de précondensats d'aminoplastes ayant une viscosité d'au moins 1200 centiposes ; on utilise à cet effet des amines aromatiques primaires.

Industrial Rayon Corporation, Cleveland:

318455 (P 52) Production d'articles extrudés en polymères d'acrylonitrile par extrusion dans un bain de coagulation contenant du carbonate d'éthylène d'une solution du polymère dans un liquide comprenant de l'eau et du carbonate d'éthylène. Après la coagulation, on effectue un étirage à chaud, un premier lavage et un lavage final en présence ou à l'aide de liquides dont la teneur en carbonate d'éthylène est réglée et on utilise les bains usés pour former les bains d'une autre étape.

Chimie minérale

Lonza Elektrizitätswerke, Bâle:

315121 (P 50). Préparation d'acide cyanhydrique. On transforme de l'ammoniaque et du méthane en acide cyanhydrique et hydrogène, retire ledit acide, utilise le mélange gazeux restant, après addition d'azote, pour la synthèse d'ammoniaque et réintroduit dans le cycle la quantité d'ammoniaque nécessaire pour la synthèse de l'acide cyanhydrique.

316724 (52). Fabrication de carbure de calcium au four électrique. On introduit la chaux dans le four sous forme de granulés contenant une quantité de carbone suffisante pour la transformation de la chaux, une partie des granulés présentant une bonne conductibilité électrique et l'autre partie une moins bonne ou une mauvaise.

318181 (50). Préparation d'acide cyanhydrique. Comme dans le brevet 315121, mais on fait réagir le mélange gazeux restant après retrait de l'acide avec un gaz contenant de l'oxyde de carbone pour former du méthane et fait réagir celui-ci avec de l'ammoniaque pour obtenir de l'acide cyanhydrique et de l'hydrogène.

Reginald Scott Dean, Washington:

315122 (51). Extraction du manganèse à partir de ses minerais par lessivage avec une solution ammoniacale contenant des anions capables de former un sel de manganèse. Les proportions relatives de minerai et de solution, la concentration de cette dernière en anions et ammoniaque sont réglées dans des limites déterminées.

315313 (51). Préparation de carbonate de manganèse à partir d'une solution contenant le manganèse sous forme d'un complexe, des ions ammonium et des ions carbonate et carbamate. On règle la teneur de la solution en ses divers constitutants entre des limites précises et réduit la concentration en ammoniaque libre pour précipiter le manganèse.

Olin Mathieson Chemical, East Alton:

315574 (52). Déshydratation de solutions aqueuses d'hydrazine à l'aide d'un mélange aqueux d'un déshydratant saturé d'hydrazine. Ce mélange est pulvérisé dans le haut d'une colonne et les vapeurs de la solution d'hydrazine à déshydrater sont conduites de bas en haut dans la colonne.

315575 (52). Préparation d'hydrazine à au moins 95% par réaction entre une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, du chlore et de l'ammoniaque. La solution diluée obtenue est concentrée, la solution concentrée est traitée avec de l'hydroxyde de sodium, l'hydrazine séparée de l'hydroxyde de sodium monohydraté et celui-ci utilisé pour préparer une nouvelle solution diluée.

Società Italiana Didier, Milan:

315576 (52). Préparation d'un mélange gazeux contenant CO et H_2. Dans une première phase un combustible contenant du carbone et de l'hydrogène est brûlé à l'aide d'un gaz contenant de l'oxygène et les gaz chauds contenant H_2O et CO_2 sont, dans une seconde phase, convertis en un mélange contenant CO et H_2.

American Cyanamid Company, New-York:

315578 (P 52). Préparation de sulfamate d'ammonium. On fait réagir de l'ammoniac et du dioxyde de soufre à une température d'au moins 100 °C et une pression d'au moins 3,5 atm.

317446 (P 52). Préparation d'un mélange contenant de la cyanamide et ses polymères. De l'urée est chauffée à 275–650 °C à la pression atmosphérique en présence de silicagel.

Société Rhône-Poulenc, Paris:

315579 (P 52). Préparation des borohydrures de potassium, de rubidium ou de césium. On traite le borohydrure de sodium par un composé de potassium, rubidium ou césium au sein d'un solvant dans lequel l'un des produits de la réaction est peu ou pas soluble tandis que l'autre l'est notablement.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, Frankfurt am Main:

315879 (P 52). Procédé pour abaisser l'inflammabilité spontanée de l'hydrogène phosphoré engendré par les phosphures des métaux alcalins, alcalino-terreux et terreux. On mélange aux phosphures des matières se décomposant facilement sous l'action de la chaleur.

The Carborundum Company, Niagara Falls:

316401 (53). Outil, contenant des particules de carbure de silicium maintenues à l'aide d'un liant formé au moins en majeure partie de nitrure de silicium de formule Si_3N_4.

Union Carbide and Carbon, New-York:

316402 (P 53). Disproportionnement d'un chlorosilane contenant au moins un hydrogène lié au silicium. On traite le silane avec un catalyseur comprenant une amine.

316403 (P 53). Même objet que le brevet précédent. On traite le silane avec un catalyseur comprenant une cyanamide.

Universal Oil Products, Chicago:

316397 (52). Préparation d'un catalyseur comprenant un support solide et du platine, par imprégnation du support avec une solution d'un composé du platine et chauffage. L'imprégnation est effectuée en présence d'une combinaison azotée basique soluble dans ladite solution.

Allied Chemical & Dye, New-York:

316723 (P 50). Régénération d'un catalyseur à l'argile-sulfure de nickel. Le catalyseur est traité, à 300–700 °C, avec un gaz contenant de l'oxygène pour brûler les impuretés carbonées puis est traité, sans sulfuration intermédiaire, avec un gaz contenant de l'hydrogène à 200–700 °C.

Columbia-Southern Chemical, Pittsburgh:

316725 (53). Préparation de silicate de calcium hydraté par réaction en milieu aqueux de chlorure de calcium avec un silicate de métal alcalin. Sans éliminer du silicate précipité la totalité du ou des chlorures présents, ou le maintient à une température supérieure à 40 °C au sein d'un milieu aqueux contenant un chlorure de métal alcalino-terreux. Charges pour élastomères.

317109 (53). Même objet que le brevet précédent. On amène en contact des courants d'un sel de calcium et d'un silicate alcalin en solutions aqueuses et on soumet l'ensemble des courants à une agitation turbulente au point où ils viennent en contact.

N. V. De Bataafsche Petroleum, La Haye:

316726 (53). Préparation de peroxyde d'hydrogène avec formation simultanée de composés carbonyle. Un alcool secondaire est oxydé en phase liquide à 70–160 °C par traitement avec de l'oxygène moléculaire.

Industrie Chimiche Dr. Baslini, Milan:

316727 (53). Oxydation catalytique de SO_2 en SO_3. On fait passer un mélange contenant SO_2 et O_2 sur un catalyseur contenant de l'anhydride vanadique et un composé d'un métal des groupes IVa et Va, pour effectuer la majeure partie de la conversion puis on fait passer le produit gazeux directement et sans refroidissement sur une autre couche de catalyseur.

Titangesellschaft, Leverkusen-Bayerwerk:

316729 (P 52). Préparation de dichloro-diacétate de titane à l'état pulvérulent. On fait réagir des vapeurs préchauffées de tétrachlorure de titane et d'acide acétique à température élevée et éloigne l'acide chlorhydrique gazeux.

Diamond Alkali Company, Cleveland:

316730 (P 52). Préparation d'une composition contenant du chrome. On fait réagir une solution de bichromate alcalin avec de l'acide sulfurique concentré, sépare le précipité d'anhydride chromique humide et lave la masse avec une solution du même bichromate alcalin.

Ciba Aktiengesellschaft, Bâle:

317108 (53). Préparation d'un catalyseur au vanadium pour l'oxydation d'anthracène en anthraquinone. On mélange un composé oxygéné du vanadium, un composé basique ou un sel de métal alcalin ou alcalino-terreux avec un acide volatil, et un support inerte, dans des proportions telles qu'il y ait moins de métal alcalin ou alcalino-terreux que la quantité nécessaire pour la formation de métavanadate.

Koninklijke Industieele, Deventer:

317445 (P 52). Nouveau perborate de sodium tri-hydraté, non hygroscopique, de formule : $NaBO_3 \cdot 3H_2O$ ($NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$). Une suspension de perborate de sodium dans l'eau est maintenue, sous agitation, à la température ordinaire on un peu au-dessus.

Imperial Chemical Industries, Londres:

317877 (P 52). Préparation d'hydroxyde alcalin par électrolyse d'un chlorure alcalin avec emploi d'une cathode de mercure mobile et décomposition de l'amalgame dans un appareil séparé. La chaleur du mercure libéré est transmise à l'amalgame par le moyen d'une solution aqueuse amenée en contact direct avec le mercure chaud et l'amalgame.

Montecatini, Milan:

318180 (P 52). Préparation de solutions aqueuses d'hydrosulfite de sodium par action d'amalgame de sodium et de SO_2 sur une solution-tampon de sulfite et de bisulfite de sodium. La réaction de la solution avec l'amalgame et l'absorption du SO_2 par la solution ont lieu dans des conditions d'agitation particulières.

Stamicarbon N. V., Heerlen:

318438 (P 52). Préparation de l'acide solide et cristallisé de formule: (NO_2^+) $(HS_2O_7^-)$ à partir de SO_3 et HNO_3, par absorption de gaz contenant SO_3 dans une solution maintenue à 110–120 °C. On ajoute à la solution d'absorption un mélange nitrant contenant 33 à 50% de SO_3 et 65 à 48% de HNO_3.

M. Marmier

Mitteilungen aus Handel und Industrie

Neue Farbstoffe und Musterkarten

Cibalanbrillantrot BL, ein Originalprodukt der Ciba, ist wie Cibalanbrillantgelb 3GL und Cibalanbrillantblau GL ein nicht metallisierter Farbstoff vom Echtheitsstandard der Cibalanfarbstoffe. Er erzeugt auf Wolle, Seide, Polyamidfasern und deren Mischungen sehr reine, lebhafte Rosa- und Rottöne. Wird als Selbstfarbstoff und zum Schönen von Cibalanfärbungen empfohlen. Besonders bemerkenswert ist die gute Tongleichheit von Färbungen auf Wolle-Polyamidfaser-Mischungen.

Cibanongoldgelb GW Teig doppelt gibt auf nativen und regenerierten Cellulosefasern lebhafte, farbkräftige Goldgelbdrucke von guter bis sehr guter Lichtechtheit und sehr guter Wasch- und Chlorechtheit. Der Farbstoff weist den besonderen Vorteil auf, während den Entwicklungsoperationen nicht in Weißpartien auszubluten. Cibanongoldgelb GW Teig doppelt eignet sich für den Direkt- und Buntätzdruck in satten Tönen, außerdem für Buntreserven unter Anilinschwarz. Der Farbstoff wird speziell für Waschartikel empfohlen.

Cibaneutrenfarbstoffe sind neuartig stabilisierte Azofarbstoffpräparate, die sich ohne besondere Zusätze zur Druckfarbe durch kurzes neutrales Dämpfen, überdies durch saures Dämpfen, durch eine trockene Wärmebehandlung oder im heißen Säurebad, entwickeln lassen, wodurch sie sich mit den verschiedensten Farbstoffklassen kombinieren lassen. Die Cibaneutrenfarbstoffe geben lebhafte Drucke von guter Licht-, Wasch- und Chlorechtheit.

Invadin MET ist ein kresolfreies Mercerisiernetzmittel, das in Behandlungsbädern keinen störenden Schaum entwickelt. Es zeichnet sich aus durch gute Löslichkeit in Mercerisierlaugen

üblicher Konzentration, Beständigkeit in tiefgekühlten Laugen, rasche und durchgreifende Benetzung der Rohbaumwolle und schaumfreie Behandlungsbäder.

Uvitex ER konz., ein Originalprodukt der Ciba, ist ein optisches Aufhellmittel, das auf Polyesterfasern schwach rotstichige Aufhelleffekte von höchsten, bisher unerreichten Echtheiten gibt. Nach dem Auszieh- oder einem zum Patent angemeldeten Foulardverfahren angewendet, ist Uvitex ER konz. ebenfalls für Acetat- und Triacetatkunstseide, Polyvinylchlorid- sowie Polyamidfasern geeignet. Auch für Mischgewebe aus diesen Fasern oder aus solchen auf Cellulosebasis kann Uvitex ER konz. erfolgreich eingesetzt werden.

Cibanonbrillantgrün 5GF (P) Mikroteig liefert im Direktdruck auf Baumwolle und Regeneratcellulosefasern besonders reine Grüntöne von sehr guter Licht- und Waschechtheit. Der Farbstoff wird speziell für Waschartikel empfohlen und eignet sich für den Direktdruck sowie für Buntätzen auf substantiven oder Naphtolfärbungen oder für die Buntreserve unter Anilinschwarz.

Cibalanblau FBL, ein Originalprodukt der Ciba, liefert gegenüber den bekannten Marken Cibalanblau BRL und BL auf Wolle, Seide und Polyamidfasern reinere Blautöne von sehr guter Abendfarbe. Die Echtheiten entsprechen durchweg dem Cibalan-Standard. Der Farbstoff läßt sich allein oder in Kombination verwenden und liefert z. B. mit Cibalanblau 3GL und Cibalanviolett RL sehr schöne Dunkelblautöne. Cibalanblau FBL ist auch für den Vigoureuxdruck interessant.

Uvitex VR konz., ein Originalprodukt der Ciba, zeichnet sich als optisches Aufhellmittel für Cellulosefasern, durch gute Beständigkeit gegenüber Sauerstoffbleichmitteln, hohe Faseraffinität sowie durch einen kräftigen, etwas rotstichigen Weißeffekt aus.

Cibanongrün F6G, ein Grün für CII-Verfahren. Dieses Originalprodukt der Ciba kommt als Mikropulver für Färbung sowie als Pulver mikrodispers und Teig mikrodispers in den Handel. Es ist ein CII-Farbstoff – in Kombination auch nach Verfahren CI anwendbar – egalisiert gut und deckt tote Baumwolle. Er gibt gelbstichige, satte Grüntöne von sehr guter Lichtechtheit und vorzüglichen Allgemeinechtheiten. Die Färbungen sind vulkanisiert und gegen Kombinationsbleichen sowie Natriumchloritbleiche beständig. Cibanongrün F6G empfiehlt sich für Artikel mit höchsten Echtheitsansprüchen, wie Hemden- und Regenmantelstoffe, Bundgewebe, Dekorationsartikel und Stickgarne. Der Farbstoff eignet sich als egalisierende Grünkomponente für Kombinationen mit CII-Farbstoffen.

Cibalanmarineblau RL konz., ein Originalprodukt der Ciba, ist ein einheitlicher Metallkomplexfarbstoff, der auf Wolle, Seide und besonders auch auf Polyamid-Spun und Filamentfasern ein blumiges Marineblau von beliebtem Farbton färbt. Der Farbstoff ist sehr ausgiebig und zieht langsam und gleichmäßig auf. Die Echtheiten entsprechen durchweg dem Cibalan-Standard. Cibalanmarineblau RL konz. empfiehlt sich zum Färben der genannten Fasern und ihrer Mischungen in allen Verarbeitungsstadien sowie für den Vigoureuxdruck.

50 Jahre Samson-Apparatebau AG, Frankfurt am Main

Am 1. April 1907 gründete Hermann Sandvoss in Düsseldorf die «Vulcan», Technische Apparate-Baugesellschaft. Während seiner langjährigen Tätigkeit als Mühlenbauer und Lagerhausverwalter hatte er sich mit der Entwicklung von Regelgeräten für die Überwachung der Dampf- und Wärmeversorgung beschäftigt. Seine Ideen, die noch heute für die Herstellung der «Samson»-Erzeugnisse grundlegende Bedeutung haben, ließ er sich patentieren. Mit 30 Mitarbeitern begann er damals die ersten Kondensatableiter und Temperaturregler ohne Hilfskraft herzustellen. Seinen Geräten gab er den Markennamen «Samson». Damit war der Grundstein für das heutige Unternehmen gelegt.

Die Gründung der Fabrik fiel in eine günstige Zeit. Die Technik befand sich im Aufbruch. Die Heizungsfirmen, die Industrie und die kommunalen Betriebe interessierten sich für die neuen Geräte. 1909 wurde das Unternehmen in die Samson-Apparatebau GmbH umgewandelt. Eine beachtliche Aufwärtsentwicklung bahnte sich an. Das Produktionsprogramm wurde erweitert. Die Güte und Zuverlässigkeit der Samson-Erzeugnisse schafften sich schnell einen guten Ruf in der Fachwelt.

Räumliche Schwierigkeiten setzten der Ausdehnung des jungen Unternehmens in Düsseldorf Grenzen. Hermann Sandvoss entschloß sich deshalb, 1916 nach Frankfurt umzusiedeln. Am 17. Januar 1922 wurde die GmbH in eine Aktiengesellschaft umgewandelt. Die Entwicklung des Werkes wurde in den folgenden Jahren weitgehend durch die politischen Ereignisse beeinflußt. Der Erste Weltkrieg, die Inflation in den zwanziger Jahren, die Krise, die 1930 begann, brachten Rückschläge, die durch wirtschaftliche Höchstleistungen in der Zwischenzeit immer wieder aufgeholt wurden.

Hermann Sandvoss führte die Geschicke des Unternehmens bis zum Jahre 1936 allein. Zu seiner Unterstützung wurden dann sein Sohn Willi Sandvoss zum technischen Leiter und Heinrich Nothdurft zum kaufmännischen Leiter ernannt und in den Vorstand berufen. 1941, als Hermann Sandvoss in den Ruhestand trat, übernahmen sie die Leitung. Bis zu seinem Tode, am 24. Januar 1943, stand der Gründer, Hermann Sandvoss, dem Vorstand und dem Unternehmen mit Rat und Tat zur Seite. Da der technische Leiter, Willi Sandvoss, nach einem tödlichen Unglücksfall im Jahre 1944 ausschied, leitete Heinrich Nothdurft in der schwersten Zeit des Krieges das Unternehmen allein. Am Ende des Zweiten Weltkrieges war das Werk mit den wertvollen Maschinenanlagen zum größten Teil zerstört.

Doch schon am 31. Mai 1945 wurde mit dem Wiederaufbau begonnen. Heinrich Nothdurft stellte aus gesundheitlichen Gründen sein Amt als Vorstand zur Verfügung. Dr. Heinrich Arndt, der dem Werk seit 1924 angehört, wurde zu seinem Nachfolger bestellt. Er machte es zu seiner Aufgabe, in den Wirren der Nachkriegszeit die Grundlagen für den Wiederaufbau und die Entwicklung des Unternehmens zu schaffen. So konnte nach der Währungsreform in kurzer Zeit der Wiederaufbau vollendet und der gesamte Arbeitsablauf rationalisiert werden.

Im Anschluß daran wurde die Ausweitung des Arbeitsgebietes geplant und in Angriff genommen. Es sollten neue mit Hilfskraft arbeitende Regelgeräte entwickelt und gefertigt werden, die für die Zukunft einen ausgedehnten Anwendungsbereich sicherten. Dazu war es erforderlich, bewährte Mitarbeiter mit Führungsaufgaben zu betrauen und neue Kräfte zu verpflichten. 1950 wurden Adam Boucher, der dem Unternehmen seit 1921 angehört, zum kaufmännischen Direktor und Gerhard Klee zum technischen Direktor ernannt und 1956 als stellvertretende Mitglieder in den Vorstand berufen.

Die Entwicklungsabteilungen wurden erweitert, die Verkaufsorganisation ausgebaut und neue Absatzgebiete im Ausland gewonnen. Tüchtige Facharbeiter, erfahrene Techniker und umsichtige Kaufleute trugen dazu bei, die gestellten Aufgaben zu meistern.

Zug um Zug mit der Vergrößerung des Arbeitsprogrammes vollzog sich die Ausweitung des Werkes. Die Nutzungsfläche hat sich von 1945 bis heute verdreifacht. Die Belegschaft zählt 750 Mitarbeiter.

CHIMIA

Volumen 11 Fasc. 5 1957 Pag. 113–140

Einige medizinische und biologische Anwendungen von Chelatkomplexen*

Von Dr. JACK SCHUBERT, Lemont (USA)**

I. Einführung

In Pharmakologiebüchern findet sich eine große Zahl scheinbar nicht verwandter Drogen, die alle für den gleichen spezifischen Zweck benützt werden. Viele wertvolle Beziehungen wurden gefunden zwischen der chemotherapeutischen Wirkung[1] der Drogen und Faktoren, wie Azidität, Molekülgröße und Form, Ionenaustausch, Löslichkeit und der Anwesenheit von einfachen funktionellen Gruppen[2–5]. In letzter Zeit trat ein weiterer Faktor von recht allgemeiner Bedeutung stärker in den Vordergrund: die Fähigkeit der Droge, mit Metallionen einen heterozyklischen Ring – einen Chelatring – zu bilden, was mit der therapeutischen Wirkung in Zusammenhang gebracht wird[3, 6, 7, 8]. Diese Vorstellung setzt voraus, daß Metalle direkt oder indirekt an den meisten Stoffwechselprozessen beteiligt sind. Diese Annahme ist berechtigt, wenn man berücksichtigt, daß die meisten chemischen Reaktionsfolgen im Körper durch Enzyme geregelt sind, die ihrerseits meistens Metallionen benötigen, um aktiviert zu werden[9].

Einige der folgenden Ausführungen entbehren nicht der Spekulation. Solche Spekulationen haben dann einen Wert, wenn sie zu Experimenten anregen, die ohne sie nicht ausgeführt würden. Die Vorstellung, daß Chelatbildung bei der Wirkung von Drogen beteiligt ist, sollte nicht blind verallgemeinert werden, das könnte wie jede andere Verallgemeinerung in einem sehr komplexen Gebiet zu falschen Schlußfolgerungen führen. Chelatbildung muß als eine neben vielen andern Eigenschaften betrachtet werden, wie z. B. Ionisationskonstanten, Penetrationsvermögen und Verhalten im Stoffwechsel. Sie bildet nicht die einzige Erklärung für den Wirkungsmechanismus einer Droge, wie an spezifischen Beispielen dargelegt werden soll.

In der Tat ist es in vielen Fällen schwierig zu beurteilen, bis zu welchem Grad die Fähigkeit einer Droge zur Chelatbildung mit ihrer Wirkung zusammenhängt. Da jedoch die Wirkungsweise einer Droge von einer enormen Zahl von Faktoren abhängt, ist man genötigt, alle allgemeineren Gesichtspunkte heranzuziehen, um die pharmakologische Wirkung ganzer Gruppen scheinbar nicht verwandter Verbindungen in einen Zusammenhang zu bringen.

Verschiedene Kriterien erlauben die Beurteilung, ob Chelatringbildung für die Drogenwirkung verantwortlich ist[7]. Zwei solcher Kriterien ergeben sich aus der Untersuchung:

1. Ob die Änderung der Molekülstruktur, welche die Chelatringbildung verunmöglicht, zum Verlust der pharmakologischen Aktivität führt.
2. Ob eine deutliche Erhöhung oder Erniedrigung der therapeutischen Aktivität einer Droge eintritt, wenn sie mit einem Metallion kombiniert wird.

Eines unserer grundlegenden Postulate zu der Rolle der Chelatbildung bei der Drogenwirkung ist, daß das Metallion eine Brücke zwischen der Droge und dem Enzym, d. h. einen sogenannten *ternären Komplex* bildet. Dies ist ein wichtiger Punkt, denn er klärt einige scheinbare Widersprüche in der Literatur auf. Besteht z. B. die Funktion eines Chelatbildners darin, ein Metallion in Lösung zu bringen, so ist offensichtlich, daß seine Wirkung um so größer sein wird, je größer die Bindungskonstante ist, sofern die andern Faktoren konstant gehalten werden; Beispiele dafür sind: die Beschleunigung der Absonderung radioaktiver Elemente aus dem Kör-

* Im wesentlichen folgen diese Ausführungen dem Robert-Gnehm-Vortrag des Autors vom 1. Februar 1957 an der ETH in Zürich. Die Publikation wurde zum Teil während eines Gastaufenthaltes des Autors als Senior Fellow der National Science Foundation (USA) im Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH in Zürich vorbereitet. Ein Teil der vorliegenden Arbeit wurde unter den Auspizien der US Atomic Energy Commission am Argonne National Laboratory, Division of Biological and Medical Research, Lemont, Illinois (USA), ausgeführt.

** Gegenwärtige Adresse: Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH in Zürich.

[1] Der Ausdruck Chemotherapie wird hier im weitesten Sinne verstanden, nämlich als therapeutische Verwendung irgendeiner chemischen Substanz.

[2] T. S. WORK und E. WORK, *The Basis of Chemotherapy*, New York 1948.

[3] A. ALBERT, *Selective Toxicity with Special Reference to Chemotherapy*, New York 1951.

[4] A. ALBERT, *Pharmacol. Rev. 4* (1952) 136.

[5] W. A. SEXTON, *Chemical Constitution and Biological Activity*, New York 1953.

[6] J. SCHUBERT in *Chemical Specificity in Biological Interactions*, herausgegeben von F. G. GURD, New York 1954, S. 114ff.

[7] M. CHENOWETH, *Pharmacol. Rev. 8* (1956) 57.

[8] E. D. WEINBERG, *Bacteriol. Rev.* (im Druck).

[9] Einzelne Enzyme, die anscheinend keine Metallionen benötigen, brauchen aber organische Ionen, die ähnliche Eigenschaften wie jene aufweisen.

per, die Entgiftung von Metallgiften und die Wiederaktivierung eines durch ein Fremdmetallion blockierten Enzyms. In diesen Fällen besteht die Wirkung des Chelatbildners darin, entweder die Bildung von ternären Komplexen zu verhindern oder bereits bestehende zu zerlegen.

Eine andere Kategorie betrifft viele Fälle, bei welchen die biologische Wirkung scheinbar keine Beziehung zu der Stärke der Bindung zwischen Metallion und Chelatbildner, der ein enzymatisches Substrat sein kann, aufweist. Hierhin gehören z.B. die metallaktivierten Decarboxylierungsreaktionen und die Antituberkulosemittel. Es wird postuliert, daß die relative Bindungskonstante des Metallions zu jedem der beiden andern Partner des ternären Komplexes die ausschlaggebende Rolle spielt, wie dies im Abschnitt IV gezeigt wird. Man muß deshalb immer die mögliche Funktion einer chelatbildenden Droge in Betracht ziehen und beurteilen, ob die Wirkung in der Blockierung eines Enzyms oder im Rücktransport eines Spurenmetalls an den Ort einer biologischen Verletzung zum Zwecke der Wiederherstellung (siehe Abschnitt III a) besteht.

Es ist vorauszusehen, daß in den kommenden Jahren Hunderte von Publikationen erscheinen werden, welche den Zusammenhang zwischen den chelatbildenden Eigenschaften der Verbindungen und ihrer biochemischen Aktivität zeigen oder zu zeigen versuchen werden. Die Literatur ist heute schon angefüllt von Beobachtungen, bei welchen die Rolle der Chelatbildung noch nicht erkannt ist. In einer sehr ausführlichen Serie von Publikationen wurde z. B. der Effekt von Dutzenden von Verbindungen auf die Sedimentationsgeschwindigkeit von Erythrocyten gemessen[10]. Wenn die Resultate unter der Annahme von Chelatbildungsmechanismen betrachtet werden, dann sieht man viele attraktive Zusammenhänge, und es werden zudem eine Reihe weiterer Experimente angeregt.

Chelatbildung ist natürlich nicht die einzige Erklärung der Drogenwirkung. Wenn es so wäre, so könnten die heute in riesiger Zahl verwendeten Drogen auf eine kleine Zahl universeller chelatbildender Verbindungen reduziert werden. Es ist jedoch ein neuer Parameter, welcher neue Gesichtspunkte für den Wirkungsmechanismus der Drogen und Enzyme geben kann.

Im Anschluß an diese einleitenden Bemerkungen sollen einige spezifische Beispiele aufgeführt werden. Sie entstammen Untersuchungsergebnissen, die der Autor mit seinen Mitarbeitern A. Lindenbaum, M. W. Rosenthal und J. M. Fried im Argonne National Laboratory erzielt hat. Zusätzlich soll ein damit verbundenes Problem zur Sprache kommen, nämlich die Wirkung von Metallen auf Enzyme, speziell auf die Voraussage von enzymatischen Aktivierungen durch Metalle, die aus der Bindungsaffinität des Metalles für das Enzym und das Substrat gemacht werden kann.

[10] P. Formijne, *Proc. Kon. Nederl. Akad. Wetensch. 58c* (1955) 328, 413, 472, 572, 581.

II. Metallchelate in der Toxikologie

a) Die Beschleunigung der Ausscheidung radioaktiver Elemente

Wenn radioaktive Isotopen geschluckt, inhaliert oder eingespritzt werden, können sie zu akuten oder chronischen Schäden führen, infolge der ionisierenden Strahlung, die sie im Körper aussenden. Die Therapie sucht zu verhindern, daß sie vom Körper zurückgehalten werden, oder die Ausscheidung zu fördern, wenn sie sich im Körper festgesetzt haben. Ausführliche Publikationen über therapeutische Methoden sind kürzlich veröffentlicht worden[11]. Die meisten der gefährlicheren radioaktiven Isotopen sind Metalle, die zur Chelatbildung befähigt sind.

Chelatbildung wird zur Beschleunigung der Ausscheidung von radioaktiven Isotopen im Körper verwendet, da wasserlösliche, leicht ausscheidbare Chelate zwischen dem Isotop und dem Chelatbildner entstehen. Indirekt wird die Chelatbildung bei der Einspritzung von Metallchelaten in die Blutbahn angewandt. Diese zersetzen sich darin unter Bildung leicht ausscheidbarer, kolloider Metallhydroxydpartikel. Diese zirkulierenden «Träger»-Partikel verbinden sich mit den zirkulierenden radioaktiven Isotopen, so daß diese zusammen mit dem Träger ausgeschieden werden.

Beim ersten Verfahren wird meistens, sowohl experimentell wie klinisch, Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA) als Chelatbildner verwendet. Da EDTA sich sehr stark mit den gefährlicheren radioaktiven Isotopen, wie den 3 wertigen seltenen Erden und den Transuranen, z.B. Plutonium, verbindet, ist es ein sehr wirksames Mittel. Wenn es innerhalb der Zeit angewendet wird, in welcher der größte Teil der radioaktiven Isotopen sich noch im Blut und den weichen Geweben befindet und labil gebunden ist, kann die Ausscheidung des radioaktiven Isotops um bis auf das Hundertfache gesteigert werden.

Es wird häufig nicht berücksichtigt, daß die Bindung eines radioaktiven Elementes M durch einen injizierten Chelatbildner V eine Verdrängung des Ca-Ions zur Folge hat. Wenn EDTA verwendet wird, so meistens in der Form des Ca-Komplexes, damit es die Ca-Ionenkonzentration des Blutes nicht vermindert.

Der Chelatbildner muß, um gute Resultate zu geben, das störende Metallion stärker binden als das Ca-Ion. Im einfachsten Fall, wenn z.B. angenommen wird, daß die Chelatbildung sehr rasch vor sich geht, was nicht immer der Fall ist, wird die Austauschreaktion wie folgt geschrieben (unter Vernachlässigung der elektrischen Ladung):

$$CaV + M = MV + Ca$$

wobei das Verhältnis des gebundenen M zum freien M, MV/M proportional dem Verhältnis der entsprechenden Chelatbildungskonstanten ist:

[11] J. Schubert, *Ann. Rev. Nuclear Sci. 5* (1955) 369; A. Catsch, *Strahlentherapie 99* (1956) 290.

$$MV/M \sim K_{MV}/K_{CaV},$$

$$\text{wobei } K_{MV} = \frac{(MV)}{(M)\,(V)} \text{ und } K_{CaV} = \frac{(CaV)}{(Ca)\,(V)}.$$

Wenn es sich bei V um EDTA handelt, ist $K_{CaV} = 10^{10,7}$, so daß für therapeutische Wirksamkeit $K_{VM} > 10^{10,7}$ sein sollte.

Es folgt aus dem Gesagten, daß die Anwendung von Chelaten, welche kleine oder keine Affinität für Ca und unverminderte Affinität für M haben, eine große Verbesserung bedeuten würden, wenn die andern Faktoren, wie Giftigkeit, Ausscheidbarkeit des Metallchelates, mit EDTA vergleichbar bleiben. Anderseits wäre der Chelatbildner unwirksam, wenn er in der Lage wäre, das Plasmaeisen so zu binden, daß eine kleine Dosis vollständig in das Eisenchelat verwandelt würde.

Es ist von größter Wichtigkeit, daß der Chelatbildner in einer größtmöglichen Dosis angewendet wird, sonst besteht nämlich die Gefahr, daß, obwohl einerseits eine erhöhte Ausscheidung der radioaktiven Isotopen beobachtet wird, anderseits eine erhöhte Ablagerung der radioaktiven Isotopen in den Knochen erfolgen kann. Mit andern Worten, das Massenwirkungsgesetz fordert sowohl hohe K_{MV}- und V/M-Werte, um Konkurrenzreaktionen der Gewebeaufbaustoffe zu minimalisieren, welche eine verfrühte Zersetzung des Metallchelates zur Folge hätten.

Der Gebrauch von Metallchelaten als Mittel zur Einführung eines kolloidalen Metallträgers, der die Ausscheidung von Radioisotopen beschleunigt, soll am Beispiel des Zirkoniumcitrats erläutert werden. Zirkoniumsalze, wie z.B. das Chlorid, sind nur in saurer Lösung beständig. Beim physiologischen *p*H fällt das Zirkonium weitgehend als Hydroxyd und als Phosphat aus, wenn Phosphat vorhanden ist. Deshalb ist es unmöglich, Zirkonium einzuspritzen, das nicht komplex gebunden ist. Der Gebrauch eines Chelates erlaubt die Herstellung eines neutralen, wasserlöslichen Salzes. Zudem wird durch das Verhältnis von Citrat zu Zirkonium die Korngröße des entstehenden Kolloides bestimmt. Dies ist ein sehr wichtiger Faktor, da der Anteil an Zirkon, und damit am Radioisotop, der durch den Urin ausgeschieden wird, eine Funktion der Korngröße ist. Sehr große Partikel, die bei zu kleinem Citratgehalt entstehen, neigen dazu, sich in Leber, Milz und in Knochennähe abzusetzen.

Von großer Wichtigkeit ist die Stabilität des Zirkoniumchelates. Ist sie zu groß, so wird der größte Teil des Zirkoniums als Chelat ausgeschieden, so daß keine Trägerwirkung erreicht wird. Ist die Stabilität zu gering, wird wenig Zirkonium ausgeschieden und der größte Teil der Radioisotopen in den weichen Geweben abgesetzt, obwohl, wie häufig beobachtet wurde, das zirkulierende Radioisotop den Knochen entzogen wird.

Andere Metallionen, die ebenfalls stark hydrolysieren und bei *p*H 7 nur als polymerisierte Hydroxyde vorkommen, können an Stelle des Zirkoniums verwendet werden. Ti, Th, Al und Fe sind wirksam, wenn sie als Chelate der Zitronen-, Malein- und anderer Oxysäuren injiziert werden, jedoch sind die Salze des Mg und des Ca unwirksam.

Es besteht die Möglichkeit, daß Polyelektrolyte synthetisiert werden, die eine passende Teilchengröße aufweisen und chelatbildende Gruppen enthalten, die für ein gegebenes Radioisotop große Spezifität aufweisen. Tatsächlich sind synthetische, wasserlösliche Makromoleküle, wie Polyvinylpyrrolidon (PVP), als Entgiftungssubstanzen verwendet worden. Ihre Wirksamkeit beruht auf ihrer Fähigkeit, Komplexe mit den verschiedensten Substanzen bilden zu können, wie z. B. Farbstoffen, Alkaloiden, Salicylaten und anderen Pharmazeutika[12]. Vor einigen Jahren wurde ein leicht ausscheidbares PVP-Präparat verwendet, um Meerschweinchen zu entgiften, die mit Farbstoffen vergiftet worden waren[13]. Das PVP bewirkte eine starke Vergrößerung des Ausscheidungsverhältnisses des PVP-Farbstoffkomplexes; es handelt sich also ebenfalls um eine Trägerreaktion analog derjenigen des Zirkoniumcitrates bei den Radioisotopen. CATSCH[11] erreichte erfolgversprechende Resultate durch den Gebrauch von Polymetaphosphaten (GRAHAMS Salz).

b) Die Behandlung von Metallvergiftungen

Die Hauptschwierigkeit bei der Behandlung von Metallvergiftungen besteht darin, daß der Chelatbildner mit dem Metall in den Geweben nicht in Berührung kommt. Deshalb ist die Behandlung von Metallvergiftungen durch das Einnehmen von Chelatbildnern, welche durch Bildung von wasserlöslichen, ausscheidbaren Chelaten wirken, vor allem dann erfolgreich, wenn sie in einem frühen Stadium erfolgt. Die Bildung von diffusionsfähigen Metallchelaten kann manchmal bewirken, daß giftiges Metall in sonst normalerweise unerreichbare Organe transportiert wird. Ein solches Beispiel unter vielen betrifft einen Patienten, der an einer Arsenvergiftung litt und bei welchem man frühzeitig eine angemessene Therapie mit 2,3-Dimercaptopropanol (BAL) anwendete. Der Patient entwickelte eine periphere Neuropathie, obwohl die Menge des Arsens im Körper anscheinend vermindert worden war[14]. Andere Fälle, in welchen BAL schädigende Wirkungen zeigte, betreffen Cd und Pb.

Die Erwähnung der Möglichkeit, daß unerwünschte Nachwirkungen nach der scheinbar erfolgreichen Behandlung von Metallvergiftungen mit Chelatbildnern erfolgen, soll die Notwendigkeit betonen, daß langfristige Untersuchungen an Patienten gemacht werden müssen, welche entweder in der akuten oder chronischen Phase ihrer Metallvergiftung mit Chelatbildnern behandelt wurden.

[12] T. HIGUCHI und R. KURAMOTO, *J. Amer. Pharm. Assoc., Sci. Ed. 43* (1954) 398.
[13] R. SCHUBERT, *Rev. Gastroenterology 17* (1950) 165.
[14] A. HEYMAN, J. B. PFEIFFER, R. W. WILLET und H. M. TAYLOR, *New England J. Med. 254* (1956) 401.

Viele Berufskrankheiten werden durch Arbeiten mit Salzen giftiger Metalle, wie Blei, Beryllium, Cadmium, Zink, Chrom usw., verursacht. Seit der Entdeckung von 2,3-Dimercaptopropanol[15] im Jahre 1940 wurden Anstrengungen gemacht, um Schwermetallvergiftungen mit spezifischen Reagenzien zu behandeln. Bis EDTA bekannt war, war BAL das meistbenützte Entgiftungsmittel. Seine Wirkungsweise beruht auf der Bildung eines Chelatringes mit den Sulfhydrilgruppen. Jedoch reagieren viele Metalle mit BAL nicht, oder sie reagieren so schwach, daß sein Gebrauch manchmal die Giftigkeit des Metalls vergrößert. Das neuerdings vor allem bei Bleivergiftungen benützte EDTA hat die Anzahl der Metallgifte, die durch Einnehmen eines Chelatbildners behandelt werden können, vergrößert.

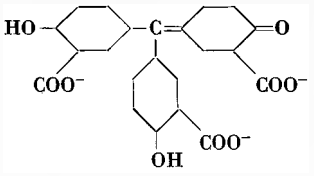
Es ist aussichtslos, mit einem Chelatbildner *in vivo* zu experimentieren, der mit einem Metall beim *p*H-Wert 6–8 im Reagenzglas kein Chelat bildet. Es ist ebenfalls nutzlos, mit einem Chelatbildner Metallvergiftungen behandeln zu wollen, der nicht wenigstens einen um 10^3 bis 10^4mal höheren K_{MV}-Wert gibt als der Calciumkomplex. Auf diese auf der Hand liegenden Punkte sei nur deshalb aufmerksam gemacht, da verschiedene Publikationen von Forschern existieren, die Reagenzien wie BAL oder EDTA benützten, um Vergiftungen von Metallen zu behandeln, die bekanntermaßen nur sehr schwach mit diesen Reagenzien reagieren.

In der Behandlung von chronischen Metallvergiftungen war es bis jetzt nicht möglich, die Ausscheidung des im Körper gelagerten Metalles zu induzieren. Deshalb haben wir unsere Anstrengungen dem Gebrauch von Farbstoffen gewidmet, die große Affinität zu den Körpergeweben besitzen und die mit den Metallen, welche sich in den Geweben befinden, unlösliche oder polynukleare Chelate, *Lacke* genannt, bilden. Auf diese Weise kann das Metall seine Umgebung nicht angreifen. Es handelt sich also um einen analogen Fall zur Beizenfärbung der Stoffe, bei welcher ein Metallhydroxyd auf den Fasern fixiert wird, das seinerseits den Farbstoff bindet. Im wesentlichen wird ein ternärer Komplex[16] gebildet, der als Austausch der metallkoordinierten OH-Gruppen durch den Farbstoff formuliert werden kann

$$\text{P–M–OH} + \text{Farbstoff} = \text{P–M–Farbstoff} + \text{OH}^-$$

P stellt das Gewebeprotein oder ein Enzym dar. Es wird postuliert, daß die Chelatbildung die Giftwirkung des Metalls M auf das Gewebe erniedrigt oder eliminiert, obwohl die Bindung P–M bestehen bleibt. Im Falle einer Metallvergiftung genügt das Blockieren einiger Koordinationsstellen des Metalles durch den Farbstoff, um dessen Giftigkeit aufzuheben. Dies konnte direkt durch histologische Beobachtungen bei den Untersuchungen der Behandlung von Berylliumvergiftungen durch den Farbstoff Aurintricarboxylsäure (ATA)[17] gezeigt werden.

[15] L. A. Stocken u. R. H. S. Thompson, *Physiol. Rev. 29* (1949) 168.
[16] T. R. Hughes u. I. M. Klotz, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1946) 2109.
[17] H. Lisco und M. R. White, *Brit. J. Exper. Pathol. 36* (1955) 27.



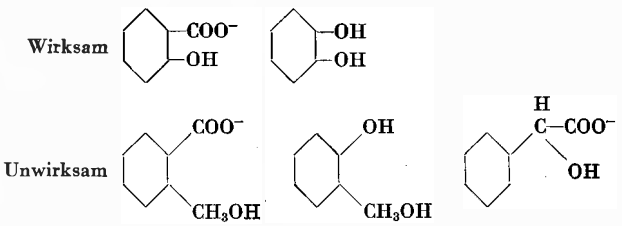
Die Dauerhaftigkeit des Schutzes ergibt sich aus der Tatsache, daß kein Gewebeschaden bei Be-vergifteten Mäusen 320 Tage nach dem Schutz durch ATA nachgewiesen werden konnte. Der schützende Effekt von ATA gegen akute Be-Vergiftung ist sehr ausgeprägt, genügt doch 1 Milligramm, um eine LD_{98}-Dosis an Beryllium* (0,7 mg Be/kg) als Be-sulfat, abzuschirmen. Eine Schutzwirkung kann ebenfalls erreicht werden, wenn ATA zwei Tage vor der Einnahme des Be gegeben wird, oder bis 16 Stunden nach der Einnahme einer tödlichen Dosis von Be[18].

Der Mechanismus der Wirkungsweise von ATA ist in allen Einzelheiten untersucht worden; die Resultate werfen ein klares Licht auf die Faktoren, welche bei der Therapie von Metallvergiftungen durch Chelatbildner wirken[19]. In diesen Versuchen wurde unter anderem die Eignung einer Verbindung geprüft, die Blockierung der alkalischen Phosphatase durch kleinste Mengen von Be ($\sim 10^{-6}$M) und damit die Giftigwirkung *in vivo* aufzuheben.

In vielen Fällen wurde radioaktives ^{7}Be, in andern wurde ^{14}C-markiertes ATA verwendet. Einige Resultate sind:

1. Von mehr als 70 untersuchten Verbindungen waren nur diejenigen, die eine chelatbildende Gruppierung aufwiesen, wirksam.

2. Von den Verbindungen mit chelatbildenden Eigenschaften waren einige unwirksam, weil das Be-Chelat beim physiologischen *p*H unstabil ist oder weil das Proton an der chelatbildenden Gruppe so stark gebunden ist, daß Be nicht in der Lage ist, dieses zu verdrängen, wie dies bei den folgenden Verbindungen gezeigt werden soll:



3. Das Vorhandensein von Gruppen, welche die Wasserlöslichkeit des Chelatbildners vergrößern, verkleinern die Schutzwirkung gegen Be-Vergiftungen. Verbindungen, die *in vitro* wirksam sind, wie sich aus Messungen

* LD_{98} entspricht einer Dosis, die 98% der Versuchstiere tötet.

[18] M. R. White, A. J. Finkel und J. Schubert, *J. Pharmacol. Exp. Therapeut. 102* (1951) 88.
[19] J. Schubert, M. R. White und A. Lindenbaum, *J. Biol. Chem. 196* (1952) 279, *208* (1954) 359; *Arch. Biochem. Biophys. 52* (1954) 110, 133, 143.

der Aufhebung von Be-induzierten enzymatischen Blokkierungen ergab, sind *in vivo* entweder vollständig unwirksam oder nur teilweise wirksam. Die abklingende Fähigkeit bei Verbindungen, die hydrophile Gruppen, wie Sulfonate oder Hydroxyde, enthalten, mit intrazellular gebundenem Be, zu reagieren, kann einleuchtend am Fall des sulfonierten ATA gezeigt werden. Diese Verbindung bildet ein etwas stabileres Chelat mit Be als ATA und kann die Aufhebung einer enzymatischen Blockierung bewirken, aber sie hat absolut keinen therapeutischen Wert gegen Be-Vergiftungen.

4. Wie Experimente mit Salicylsäure und Sulfosalicylsäure ergaben, ist die Fähigkeit zur Beschleunigung der Ausscheidung eines Metallions nicht notwendigerweise ein Maß für die therapeutische Wirksamkeit. Wenn diese Verbindungen innerhalb einer Stunde nach der Einnahme einer tödlichen Dosis Be-Sulfat verabreicht werden, so sind beide Verbindungen wirksam und verhindern den tödlichen Ausgang der Vergiftung. Wenn sie jedoch erst vier Stunden nach der Be-Einnahme verabreicht werden, so ist nur die Salicylsäure wirksam. Was die Be-Ausscheidung anbelangt, so bewirken beide Verbindungen eine Erhöhung um das Zweieinhalbfache, d.h. eine Erhöhung von 14 auf 35% der injizierten Dosis in den ersten 24 Stunden. Das wirksamere ATA hat keinen Einfluß auf die Ausscheidung. Diese und andere Resultate führen zum unzweideutigen Schluß, daß Chelatbildung *in situ* die wichtigste Rolle bei diesen Untersuchungen spielte. Es ist wahrscheinlich, daß der Gebrauch von chelatbildenden Farbstoffen bei der Behandlung von Metallvergiftungen immer größer wird. Theoretisch scheint es ein sehr vielversprechendes Mittel zu sein, um chronische Metallvergiftungen zu behandeln. Das führt auf Anschauungen zurück, wie sie schon Ehrlich geäußert hatte.

Wegen der Schwierigkeit, intrazellular fixierte Metalle mit Chelatbildnern zu erreichen, wurde auch ein anderer Weg untersucht. Dieser besteht darin, Stoffwechselprozesse *in vivo* so zu beeinflussen, daß der Gehalt an natürlich im Körper vorkommenden chelatbildenden Substanzen innerhalb der Zelle um ein Mehrfaches vergrößert und diese abnorm hohen Konzentrationen für lange Perioden aufrechterhalten werden können. Zur Untersuchung wurde das System des Zitronensäurezyklus der Ratten gewählt, der durch die Verabreichung von nichttödlichen Mengen von Na-Fluoroacetat (FA) beeinflußt wurde. Eine einfache Einspritzung einer nichttödlichen Dosis von FA bewirkt eine deutliche Anreicherung der Zitronensäure in Milz, Niere, Herz, Hirn und Pankreas, jedoch nicht im Blut[20]. Der normale Zitronensäurespiegel in Niere und Milz, 20 bzw. 70 mg/g frischen Gewebes, wird durch FA auf 300 bzw. 500 mg/g erhöht und etwa 24 Stunden beibehalten. Die Wirkung von FA ist vermutlich intrazellular, da die Reaktionen des Zitronensäurezyklus mit den Mitochondrien der Zelle verbunden sind.

Der therapeutische Wert von FA wurde bei Bleivergiftung geprüft. Es wurde festgestellt, daß bei Ratten, welche eine LD_{90}-Dosis Bleinitrat eingenommen hatten, 53% überlebten, wenn sie mit FA behandelt wurden[21]. Massive Dosen von Natriumcitrat schützen vor Bleivergiftungen nicht.

Die Resultate zeigen, daß die Wichtigkeit der Heilmittel, die mit intrazellularen Metallablagerungen reagieren können, nicht genügend betont werden kann. In der klinischen Toxikologie wurde der Tatsache der Erhöhung der Ausscheidung eines giftigen Metalles zu große Bedeutung zugemessen. Es muß daran erinnert werden, daß gerade die giftigsten Metalle diejenigen sind, welche die stabilsten Chelate bilden und deshalb am stärksten von den Gewebeaufbaustoffen gebunden werden.

Man muß berücksichtigen, daß die Bindungskonstante des Kations Fe^{+++} mit Porphyrin und anderen ähnlichen Substanzen größer als 10^{50} sein kann und daß die Affinität des Hydroxyds selbst bei *p*H 7 sehr stark sein kann. Es würde deshalb sehr schwer sein, mit den relativ kleinen Chelatkonzentrationen, welche man *in vivo* intrazellular durch Einspritzen erreichen kann, das Depot giftiger Metalle in den Geweben zu lösen und wegzubringen.

In einer interessanten Versuchsserie[22] resultierte, daß 3-Butylpyridin-6-Carboxylsäure Pflanzen durch Chelatbildung des Porphyrineisens in der Katalyse schädigte, ohne daß sie die physikalische Entfernung des Eisens im Enzym bewirkte. Zufuhr von Eisen konnte die Wirkung dieser Säure wieder aufheben oder verhindern.

III. Chelatbildung und Drogenwirkung

a) Antipyretika und rheumatische Fieber

Es ist schon seit Jahren bekannt, daß die *para*- und *meta*-Isomeren der Hydroxybenzoesäure unwirksam sind, währenddem das *ortho*-Derivat, die Salicylsäure, als Analgetikum, Antipyretikum und bei rheumatischen Fiebern wirksam ist. Es wurde vorgeschlagen, daß die Eigenschaft der Salicylsäure, Chelate zu bilden, welche die andern zwei Isomere nicht teilen, für die therapeutische Wirkung der Salicylate verantwortlich ist[23]. Es ist bemerkenswert, daß die ersten Autoren die Chelatbildung nur in einem engen Sinne auffaßten, nämlich in der Fähigkeit eines Moleküls, eine intramolekulare Wasserstoffbindung aufzubauen, so daß auf diese Weise die Säurestärke vergrößert wird. In keiner dieser Publikationen wurde die Möglichkeit erwähnt, daß eine Metallbindung vorkommen könnte.

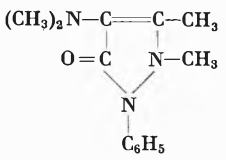
[20] A. Lindenbaum, M. R. White und J. Schubert, *J. Biol. Chem. 190* (1951) 585.

[21] J. F. Fried, M. W. Rosenthal und J. Schubert, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 92* (1956) 331.

[22] K. Tamari und J. Kaji, *J. Agr. Chem. Soc. Japan 26* (1952) 223.

[23] J. Reid, R. D. Watson, J. B. Cochran und D. H. Sproull, *Brit. Med. J. 2* (1951) 321.

Die Fähigkeit der Salicylate, Metallchelate zu bilden, ist bekannt[24]. Es gibt mehrere phenolische Verbindungen, welche einige oder alle Symptome des rheumatischen Fiebers unterdrücken, und alle diese Verbindungen, mit seltenen Ausnahmen, besitzen eine in bezug auf die Carboxylgruppe *ortho*ständige Hydroxylgruppe. Aus den bekannten Metallbindungseigenschaften der Salicylate müssen wir schließen, daß bei Spurenmetallen, die an der Salicylatreaktion teilnehmen, es sich um ein Übergangsmetall, wie Co, Cu, Fe, Mn, Ni oder Zn, handeln muß. Wir schließen ferner, daß andere Antipyretika mit dem gleichen Spurenmetall reagieren könnten. Ein sehr aktives Antipyretikum ist Aminopyrin:



Wenn es sich um den gleichen Wirkungsmechanismus handelt, dann müssen sowohl Salicylsäure wie Aminopyrin beim physiologischen *p*H Affinität für das gleiche Spurenmetall zeigen. Das einzige Kation, welches diese Anforderungen erfüllt, ist Cu^{++}, wie titrimetrische Untersuchungen zeigten.

Wenn Cu^{++} tatsächlich das kritische Spurenelement bei der Wirkung der Antipyretika ist (angenommen, daß ein Spurenelement an der Reaktion teilnehmen muß), dann stellt sich die Frage, wie es seine Funktion ausübt. Vage und allgemein ausgedrückt, können wir annehmen, daß das chelatbildende Antipyretikum entweder das Cu aus extrazellularen Quellen ausscheiden läßt oder es von der Zelle entfernt oder bewirkt, daß das Cu wieder den Zellen zugeführt wird, welche es abgegeben und dadurch Modifikationen der enzymatischen Aktivität erlitten hatten. Im Zusammenhang mit diesen Möglichkeiten war es interessant, zu erfahren, daß der Cu-Gehalt im Blut (Plasma und Zellen) in akuten und chronischen Infektionskrankheiten steigt[25, 26]. Der Plasmakupfergehalt steigt bei den meisten Infektionen, die von Fiebern begleitet werden. Diese Erhöhungen des Kupferspiegels sind so charakteristisch, daß die Anwesenheit einer Hypercuprämie als empfindlicher Test für die Entdeckung einer Infektion vorgeschlagen wurde.

Wenn eine Hypercuprämie durch Verlust des Kupfers aus kritischen intrazellularen Stellen entsteht, so kann die Hypothese aufgestellt werden, die Wirkung eines Antipyretikums bestehe darin, eine «biochemische Verletzung» (nach Peters[27]) zu heilen. In diesem Falle bestünde die Rolle des chelatbildenden Antipyretikums darin, das Kupfer vom Blut (wahrscheinlich die 5%, welche schwach gebunden sind) als Kupferchelat an die Stelle der biochemischen Verletzung zu transportieren. Gewisse Anforderungen an das Antipyretikum müßten in einem solchen Fall erfüllt sein: 1. Es müßte ein Cu-Chelat bilden können, das die intrazellularen Stellen erreichen könnte. 2. Das Chelat müßte genügend stabil sein, um das Kupfer an die intrazellulare Stelle transportieren zu können, ohne daß eine Zersetzung stattfindet; es dürfte jedoch nicht zu stabil sein, damit die Reaktion mit der intrazellularen Stelle stattfinden kann. Es mögen einige Tatsachen, die obige Hypothese stützen, erwähnt sein (noch nicht publizierte Versuche):

Chelatbildner wie EDTA zeigen keine fiebersenkende Wirkung auf Hefe-induzierte Fieber. Dieses Resultat scheint die Hypothese auszuschließen, daß der Wirkungsmechanismus eines Antipyretikums einfach im Senken des Kupferspiegels im Serum besteht; das Einführen von hydrophilen Gruppen in die Salicylsäure vermindert die fiebersenkende Wirkung in dem Sinne, daß die Dosis, welche benötigt wird, um ein Mehrfaches erhöht werden muß. Es ist wahrscheinlich, daß eine gewisse Spezifität mit der Struktur der Droge verbunden ist, damit die Annäherung und die Reaktion mit der Stelle der biochemischen Verletzung ermöglicht wird.

Von M. Chenoweth[27a] ist festgestellt worden, daß von ihm «noch keine Verbindung angetroffen wurde, die dem Salicylattypus angehöre und nicht die Fähigkeit besäße, Chelate zu bilden. Gewisse Verbindungen, welche Chelate bilden können, waren nicht wirksam, das Umgekehrte wurde jedoch nie angetroffen. Es besteht noch keine feste Beziehung zwischen fiebersenkender und schmerzstillender Wirkung einer Droge, obwohl beide Effekte häufig durch dieselbe Verbindung ausgeübt werden.»

Es wurde betont, daß für die Behandlung rheumatischer Fieber der Farbstoff Aurintricarboxylsäure wirkungsvoller sein könnte als Salicylate, da es längere Zeit durch den Organismus zurückgehalten wird, die gleichen Metallionen zu binden vermag und sehr stabil an die Proteine gebunden ist[6]. Wir haben seine antipyretische Wirkung bei Ratten nachgewiesen. Es wäre wertvoll, einen klinischen Test mit dieser Verbindung zu machen, denn es ist anzunehmen, daß ihre Wirkung erhalten bliebe, so daß ihre Anwendung weniger häufig erfolgen müßte als die massiven Salicylatdosen, die heute gebraucht werden.

Es gibt weitere Beweise, die das Cu^{++} und indirekt die Salicylsäure in Zusammenhang bringen. Betrachten wir einen der vielen, welche durch Chenoweth[7] zitiert wurden. Die Zerstörung des Adrenalins wird durch Cu-Ionen katalysiert, mit welchen es ein oxydierbares Chelat bildet. Es konnte gezeigt werden, daß Substanzen, welche die Wirkung des Adrenalins speziell auf isolierte Organe verstärken, chelatbildende Stoffe sind.

[24] A. E. Martell und M. Calvin, *Chemistry of the Metal Chelate Compounds*, New York 1952.

[25] G. E. Cartwright, in *Copper Metabolism*, herausgegeben von W. D. McElroy und B. Glass, Baltimore 1950, S. 274ff.

[26] C. J. Gubler, *J. Amer. Med. Assoc. 161* (1956) 530.

[27] R. A. Peters, *Proc. Roy. Soc., Ber. B 139* (1952) 143.

[27a] Private Mitteilung.

Deshalb verhindert die Bindung des Cu durch Salicylsäure, Cystein, Ascorbinsäure und andere Cu-Chelatbildner die Wirkung des Cu auf das Adrenalin. Anderseits verhindert Zugabe von Kupfer die verstärkende Wirkung dieser Agenzien.

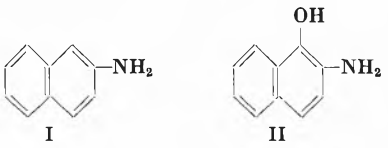
b) Verschiedene pharmakologische Wirkungen, die mit der Chelatbildung im Zusammenhang stehen

Es seien einige ausgewählte Beispiele der Chemotherapie oder physiologischen Wirkung erwähnt, bei welchen die Rolle der Chelatbildung entweder übersehen wurde oder ihre Untersuchung erst in den Anfangsstadien steht. In andern Fällen scheint die Rolle der Chelatbildung, obwohl sie erkannt und zum Teil untersucht worden ist, zu keinen eindeutigen Resultaten zu führen. Die Zahl der erwähnten Beispiele könnte um ein Mehrfaches erhöht werden, jedoch beleuchtet die folgende kleine Auswahl das faszinierende und noch unerschlossene Gebiet zur Genüge.

1. Anticarcinogene Agenzien

Viele Antitumordrogen besitzen chelatbildende Eigenschaften[27b]. Es betrifft dies die Antagonisten des Purins, wie z. B. 6-Mercaptopurin, und die Antagonisten der Folsäure, wie z. B. Aminopterim. Äthyleniminverbindungen besitzen chelatbildende Eigenschaften, wenn der Ring durch Hydrolyse geöffnet wird, so wie «Nitrogen Mustard», Triäthylenamin und Triäthylenphosphoramid. Andere anticarcinogene Verbindungen können während des Stoffwechselprozesses in Chelatbildner verwandelt werden.

Ein Beispiel eines Carcinogens[7] zeigt die Bedeutung von Stoffwechselveränderungen. Die Verbindung β-Naphtylamin I wird in das γ-Hydroxy-Derivat II umgewandelt, eine Verbindung, welche in Säugetieren Blasentumore hervorruft.

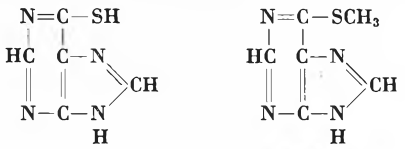


I II

Es wurde durch CHENOWETH[7] gezeigt, daß II ein Chelatbildner ist, so daß diese Eigenschaft für die carcinogene Wirkung verantwortlich gemacht werden könnte.

Wenn die Antitumoreigenschaften des 6-Mercaptopurins III tatsächlich auf seine chelatbildenden Eigenschaften zurückzuführen sind, so sollte, wie FURST betonte, die Substitution des Wasserstoffs durch eine Methylgruppe an der Sulfhydrylgruppe IV die Antitumoreigenschaften aufheben, was tatsächlich festgestellt wurde.

[27b] A. FURST, private Mitteilung, 1956.

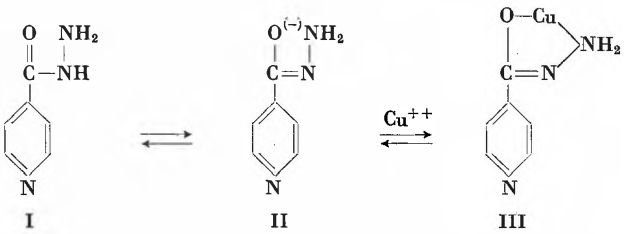


III IV

Es gibt natürlich viele Beispiele von Drogen, bei welchen der Ersatz eines H durch eine Methylgruppe die Eigenschaften völlig verändert, obwohl sie Chelatreaktionen zeigen. Die Wirkung chelatbildender Eigenschaften bei Antitumordrogen steckt noch ganz im spekulativen Stadium. Es ist jedoch ein zusätzlicher Parameter, der einer näheren Untersuchung wert ist – wie das auch für andere Beispiele gilt, die in dieser Arbeit erwähnt werden.

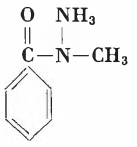
2. Isoniazid und Tuberkulose

Die chelatbildenden Eigenschaften vieler Tuberkulosemedikamente wurden schon vor vielen Jahren entdeckt. Eines der wirkungsvollsten Medikamente ist Isoniazid (Isonicotinylhydrazid), I, das in ein Anion II verwandelt



I II III

wird. Dieses ist befähigt, mit Kationen, wie Cu^{++}, Chelate (III) zu bilden. Es konnte *in vitro* bewiesen werden, daß die Aktivität von Isoniazid durch Kupferionen vergrößert wird[28]. Wenn das Metallchelat eine Rolle spielt, so sollte die Verbindung 1-Isonicotinyl-1-Methylhydrazin IV inaktiv sein, da sie kein Anion entsprechend II bilden kann. Das hat sich auch tatsächlich erwiesen[29].

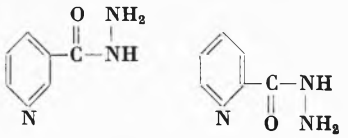


IV

Daß bei der Wirkung von Isoniazid auch andere Faktoren als Chelatbildung eine Rolle spielen, wurde durch ALBERT[29] betont. Er bestimmte die Stabilität der Bindung von Isoniazid und verwandten Verbindungen zu Metallen und verglich ihre antituberkulöse Wirkung. Er fand z. B., daß Nicotinhydrazid V biologisch unwirksam ist, aber etwa die gleiche Affinität für Metalle hat, währenddem Picolinhydrazid VI nur ein Achtel der Wirksamkeit von Isoniazid aufweist, jedoch eine 10^3- bis 10^5fache Affinität für Metalle zeigt.

[28] E. SORKIN, W. ROTH und H. ERLENMEYER, *Experientia 15* (1951) 64.

[29] A. ALBERT, *Nature 177* (1956) 525.



V VI

Es ist offensichtlich, daß eine spezifische Eigenschaft vorhanden sein muß, welche an den organischen Teil des Moleküls gebunden ist, die möglicherweise damit zusammenhängen kann, daß das Metallchelat zum Enzym «passen» muß. Zusätzlich ist zu sagen, wie in Abschnitt V diskutiert werden soll, daß die Größe der Bindungskonstante nicht notwendigerweise ein Maß für die physiologische Wirksamkeit bildet, sondern eher die relativen Bindungsverhältnisse zwischen Metall und Verbindung einerseits und Enzym anderseits. Deshalb ist es durchaus möglich, daß ein weniger stabiles Chelat physiologisch aktiver sein kann als ein stabileres.

3. Blutdrucksenkende Eigenschaften

Es ist bekannt, daß alle blutdrucksenkenden Mittel, welche die autonomen Nerven nicht blockieren, sowohl beim Menschen wie beim Tier metallbindende Substanzen, wie Thiocyanate, Mercaptane und Thiohydrazine, sind[30].

Mehrere gut bekannte Chelatbildner waren sowohl allein wie mit metallischem Eisen wirksam, speziell EDTA. Die Hypothese, welche von SCHROEDER und PERRY[30] aufgestellt wurde, erwähnt einige Punkte von allgemeinem Interesse:

"... Free chelates bound one or more trace metal ions in the bodies of rats with a resultant antihypertensive effect. As the association between the chelate and the different metals increased, it eventually became sufficiently tight that the active endogenous metal was no longer bound. Such chelates were inert. The predicted log K_2 value for ethylenediamine tetra-acetate of such an endogenous metal is slightly more than 16 since this value corresponds to the change between an antihypertensive effect and vaso-inactivity. Since the transition and near-by metals are bound by several antihypertensive agents as well as by ethylenediamine tetraacetate, it is logical to search among them for a possible exogenous or endogenous metal as being concerned with vasospasm ... it is evident that the calcium, chromous, manganous, and cobaltous chelates with a log K_2 value of less than 16.2 were active and that the cupric, zinc, and ferric chelates with higher log K_2 values were inert.

"... the metal chlorides themselves were given, for it is known, for example, that cobalt ion is a vaso-dilator and vanadium a vasoconstrictor substance. It is important to our concept that chromous and manganous ions were not depressant although their chelates were, so that for the first pair of transition metal chelates, at least, the antihypertensive effect was not due to liberation of the injected metal ..."

[30] H. A. SCHROEDER u. H. M. PERRY, *J. Lab. Clin. Med. 46* (1955) 416.

Diese Schlußfolgerungen über die Aktivität der Metallchelate mögen nicht unter allen Bedingungen gelten; z. B. wäre es interessant gewesen, wenn das Verhältnis von Chelatbildner zu Metallion verändert worden wäre. Es ist vorstellbar, daß Chelate, welche einen log-K_2-Wert kleiner als 16,2 haben, durch Zugabe von größeren Mengen an Chelatbildner bei konstanter Metallionenkonzentration unwirksam in Hinsicht auf ihre blutdrucksenkende Wirkung geworden wären. Es ist ferner nicht notwendigerweise richtig, anzunehmen, daß die Injektion freier Kationen eine maximale Konzentration von freien Metallionen bewirkt. Tatsächlich kann der Anteil an freien Metallionen im Organismus um ein Mehrfaches erhöht werden, wenn man ein Chelat verwendet, da ungebundene Kationen rasch in Protein- und Hydroxykomplexe umgewandelt werden können. Man vergleiche z. B. die Unwirksamkeit freier Eisenionen im Gegensatz zu Eisenchelatkomplexen bei der Behandlung von Eisenmangel in Pflanzen[31].

4. Laxantia

Vielfach wurde versucht, die abführenden Eigenschaften einer organischen Verbindung mit der chemischen Struktur in Zusammenhang zu bringen[32, 33]. Im Falle der Phenolphtaleine und Hydroxyanthrachinone drängt sich bei der Untersuchung der Beziehung zwischen laxierenden Eigenschaften und chemischer Struktur die Vermutung auf, daß die Chelatbildungsfähigkeit ein wichtiger Faktor sein könnte. Es ist denkbar, daß die Rolle der sogenannten organischen «irritierenden» Abführmittel, d. h. diejenigen, welche die motorische Aktivität des Verdauungskanales vergrößern, darin besteht, daß sie Spurenmetalle an der Darmwand binden. Die Gründe, welche vermuten lassen, daß Chelatbildung und abführende Eigenschaften bei den oberwähnten Verbindungen verknüpft sind, sind die folgenden:

1. Die aktiven Verbindungen enthalten freie phenolische Hydroxylgruppen. Wenn eine oder alle Hydroxylgruppen einer Verbindung mit abführenden Eigenschaften entfernt werden, so zeigt das Produkt keine oder abgeschwächte laxierende Eigenschaften.

2. Wenn eine oder beide OH-Gruppen veräthert und speziell wenn sie verestert sind, so wird die laxierende Wirkung abgeschwächt oder aufgehoben.

Andere Veränderungen, welche die Chelatbildung fördern sollten, vermindern manchmal die laxierenden Eigenschaften. Bevor jedoch mehr über die Biochemie der Stoffwechselvorgänge bekannt ist, kann oft nicht beurteilt werden, ob ein anomales Verhalten vorliegt, da im Stoffwechselprozeß Gruppen zu einem Molekül gefügt oder entfernt werden können, die direkt einen Einfluß auf die Chelatbildung haben können.

[31] J. STEWART und C. D. LEONARD, *Science 116* (1952) 564.
[32] S. LOEWE, *J. Pharmacol. Exp. Therapeut 94* (1948) 288.
[33] M. H. HUBACHER, S. DOERNBERG und A. HOMER, *J. Amer. Pharm. Assoc. Sci. Ed. 42* (1953) 23.

IV. Chelatbildung und Metallaktivierung bei Enzymen

a) Nichtenzymatische Katalyse und Metallpartner bei der Proteinbindung

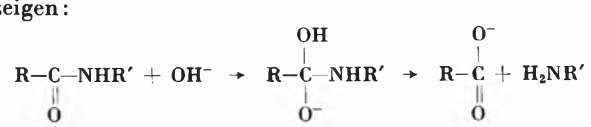
Die enzymatische Aktivität erfordert häufig die Anwesenheit von kleinen Mengen eines Metallions[34]. Es ist postuliert worden, daß ihre Funktion darin besteht, eine Brücke zwischen dem Substrat und dem Enzym zu bilden, so daß ein ternärer Komplex entsteht. Der Beweis, daß Metalle an solchen Vorgängen teilnehmen, konnte erbracht werden, indem bei gewissen Experimenten kleine Moleküle durch Proteine gebunden wurden, welche normalerweise keine oder kleine Affinität zu den gleichen Molekülen zeigen[16, 35, 36].

Beim gewöhnlich postulierten Mechanismus der Aktivierung eines Enzyms durch ein Metallion wurde, wie dies KLOTZ betonte, das Hauptgewicht auf die Bildung von Chelaten zwischen den Metallionen und dem Substrat als Voraussetzung für die enzymatische Aktivität gelegt. In Anbetracht der nun folgenden Tatsachen ist es jedoch schwierig, an einem solchen Standpunkt festzuhalten[35]:

a) Die am häufigsten anzutreffenden Aktivatoren sind Mn^{++} und Mg^{++}; diese zwei Ionen stehen jedoch am Ende der Liste der Metallionen, welche sich zur Chelatbildung eignen.

b) Die Produkte der Peptidhydrolyse sind im allgemeinen stärkere Chelatbildner als die Ausgangsprodukte.

Bei einer Betrachtung über die enzymatische Hydrolyse der Amide und Peptide durch Peptidasen kam KLOTZ zum Schluß, daß das Metallion wegen seiner stark positiven Ladung die lokale Konzentration der OH-Ionen vergrößert und den Übergangszustand durch Bildung eines Komplexes mit der aktivierten Form des Substrates stabilisiert, wie dies die folgenden Formeln zeigen:



Man kann sich (nach KLOTZ und MING[35]) den metallstabilisierten, aktivierten Zustand bei der enzymatischen Hydrolyse der Peptide wie folgt vorstellen:

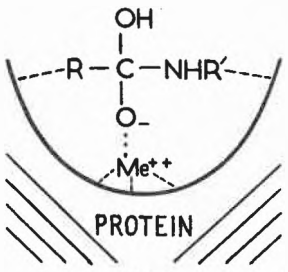


Abb. 1

Das Kation zieht, dank seinem elektrostatischen Effekt, Elektronen von der C–N-Bindung weg und bewirkt so die Hydrolyse.

Der Grund für die außerordentliche Stellung von Mn^{++} und Mg^{++} als Aktivatoren der Peptidasen wird der Tatsache zugeschrieben, daß sie unter den schwächsten Koordinatoren figurieren und deshalb OH^- genügend schwach binden, um die Stabilisierung des aktivierten Komplexes durch die Bildung einer weiteren Bindung zu erlauben.

Kationen wie Cu^{++} bilden mit OH^- so stabile Bindungen, daß es unwahrscheinlich ist, daß sie noch irgendwelche freie Koordinationsstellen besitzen, vor allem bei *p*H 8–9.

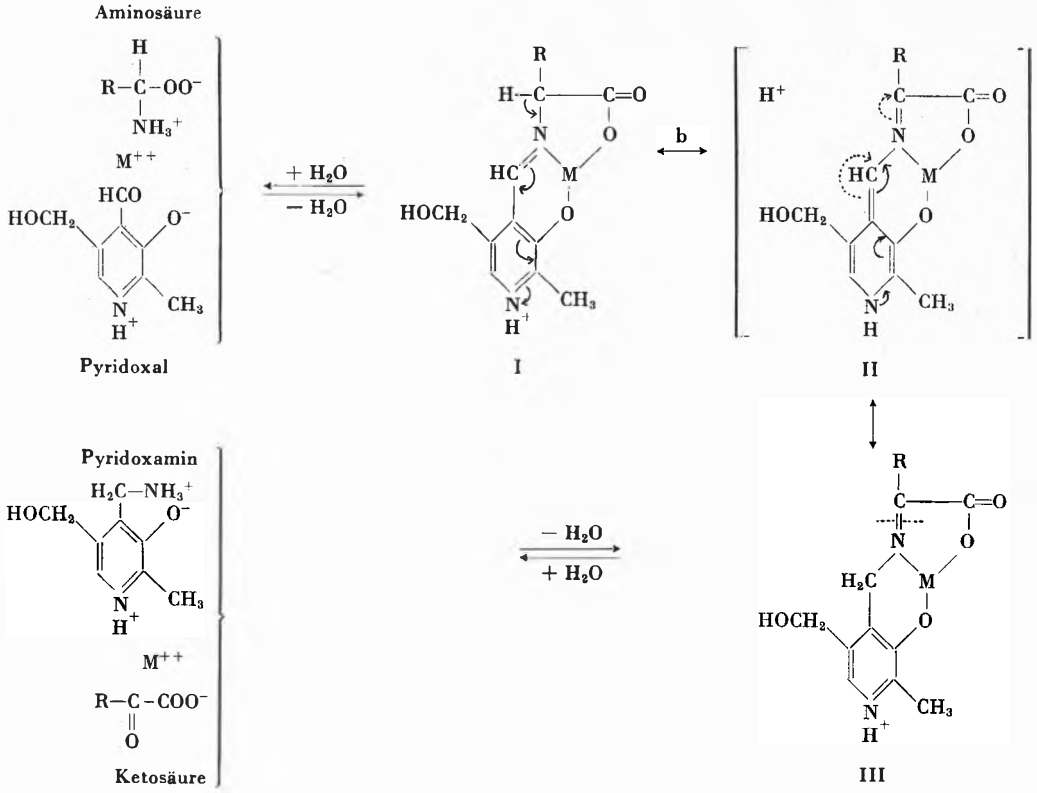
Das vorgeschlagene Bild liefert eine einfache Erklärung für die Forderungen, welche erfüllt sein müssen, damit eine Bindung zwischen Metall und spezifischem Protein zustande kommt. In Abwesenheit eines Proteins wird die Gegenüberstellung des Metalles und Substrates relativ ungewöhnlich sein.

Bei einem nichtenzymatischen Reaktionsmodell wird der katalytische Effekt der Metallionen bei der Decarboxylierung über Chelatbildung erklärt. Das gebundene Metall bringt eine positive Ladung auf den Carbonylsauerstoff, wo die Ladung als Elektronensauger wirkt und dadurch die Decarboxylierung bewirkt[37].

Eine interessante Aussage von WESTHEIMER lautet, daß durch die Chelatbildung die positive Ladung in eine günstige Lage gebracht werden kann und daß, weil die Metallionen mehrwertig sind, eine höhere positive Ladung an den Reaktionsort gebracht werden kann, als dies durch ein Proton möglich ist. Zudem kann ein Metallion beim physiologischen *p*H als Katalysator wirken. "Metal-ion catalysis can perhaps be described as superacid catalysis in neutral solution."[37]

Bei nichtenzymatischen Transaminierungsreaktionen konnte gezeigt werden, daß Metallionen unweigerlich als Katalysatoren anwesend sein müssen, was in der Formel auf der nächsten Seite oben gezeigt wird[38]. Es ist leicht einzusehen, daß sowohl bei der Decarboxylierung als auch bei der Transaminierung solche Metalle die wirkungsvollsten Katalysatoren sein müssen, welche die stabilsten Chelate bilden. Im Falle der enzymatischen Decarboxylierung von Oxalessigsäure ist das wirkungsvollste Kation Mn^{++}, trotz seiner relativen Wirkungslosigkeit in der nichtenzymatischen Decarboxylierung[39]. Scheinbar wirkt das Enzym so, daß es die Aktivität des Metallions vergrößert. Daß kovalent gebundene Metalle, z. B. in Metallchelaten, wirkungsvollere Katalysatoren sind als das freie Metallion, konnte in verschiedenen Fällen auffallend demonstriert werden, so bei der metallkatalysierten Oxydation von Cyclohexen[40] und

[34] A. L. LEHNINGER, *Physiol. Rev. 30* (1950) 393.
[35] I. M. KLOTZ und W. C. LOH MING, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 805.
[36] B. G. MALMSTROM, *Arch. Biochem. Biophys. 58* (1955) 398.
[37] F. W. WESTHEIMER, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, Series II, *18* (1955) 15.
[38] J. B. LONGENECKER und E. E. SNELL, *Proc. Nat. Acad. Sci. 42.* (1956) 221.
[39] R. STEINBERGER und F. H. WESTHEIMER, *J. Amer. Chem. Soc. 73* (1951) 429.
[40] A. J. CHALK und J. F. SMITH, *Nature 174* (1954) 802.



bei der Förderung von Decarboxylierungen durch Pyridin, welches Kupfer komplex bindet, ohne seine Ladung abzuschirmen[39].

b) Der ternäre Komplex und Enzymaktivierung

Das Beweismaterial, welches bis jetzt vorliegt, scheint darauf hinzuweisen, daß die Aktivierung einer enzymatischen Reaktion durch ein Metallion, durch die Bildung eines ternären Komplexes vor sich geht. Die Diskussion soll auf Enzyme beschränkt bleiben, die locker gebundene Metallionen enthalten, d.h. auf solche, die während der Reinigung ihre Aktivität verlieren, deren Aktivität jedoch durch Hinzufügen geeigneter Kationen zurückerhalten werden kann. Sie unterscheiden sich also von der Kategorie der Metallenzyme wie Cytochrom und Kohlensäureanhydrase, bei denen das Metallion nicht durch irgendein anderes Kation ersetzt werden kann, ohne den Verlust der Aktivität zur Folge zu haben. Ferner wird von einer Bindungskonstanten für ein Enzym oder Substrat gesprochen werden, welche der Massenwirkungskonstante entspricht. Es werden folgende Annahmen getroffen:

1. Die Bindungskonstanten beziehen sich hauptsächlich nur auf diejenigen prosthetischen Gruppen, welche an der enzymatischen Katalyse teilnehmen.

2. Die Reaktionsprodukte sind schwächer an das aktivierende Metall gebunden als das ursprüngliche Substrat. Andernfalls würde die enzymatische Reaktion durch das gebundene Reaktionsprodukt verhindert, das auf der aktiven enzymatischen Stelle als ternärer Komplex bleiben würde. Ein Beispiel für einen solchen Fall stellt die Inaktivierung der Dissimilation von Citrat zu Oxaloacetat und Acetat dar, der durch ein aktiviertes Enzym, als Resultat einer Chelatringbildung zwischen Oxaloacetat und dem aktivierenden Metallion, bewirkt wird[41]. Es soll M das freie Metallion, E das freie Enzym und S das Substrat darstellen. Darnach kann die folgende Reaktion stattfinden:

$$\begin{aligned} E + M &\leftrightarrow E - M; \quad K_{EM} \\ S + M &\leftrightarrow S - M; \quad K_{SM} \\ S - M + E &\leftrightarrow EM + S; \quad K_{EM}/K_{SM} \end{aligned}$$

Die Bildung eines ternären Komplexes und seine nachfolgende Dissoziation kann dann wie folgt dargestellt werden:

$$E - M + S \leftrightarrow E - M - S \rightarrow E - M + \text{Produkte}$$

Gewisse Enzyme werden durch Metallionen blockiert, die sehr stark mit einer funktionellen Gruppe reagieren, die für ihre Aktivität benötigt wird, wie z.B. die Blokkierung von Enzymen, die zur Ausübung ihrer Aktivität der SH-Gruppe bedürfen, durch Cu oder die Blockierung der Saccharase durch Ag^+, welche eine sehr starke Bindung mit den –COOH-Gruppen im Enzym eingehen. In diesen recht häufigen Fällen, wo $K_{EM} \gg K_{SM}$ ist, ist das Substrat nicht in der Lage, die koordinativen Bindungen des Metalles zu verschieben oder zu ersetzen, mit denen es an die aktive funktionelle Gruppe gebunden ist.

Die Zugabe eines Chelatbildners A zum Medium, für das $K_{AM} \gg K_{EM}$ gilt, reaktiviert das Enzym. Diese Reaktionsart kann wie folgt geschrieben werden:

[41] S. DAGLEY und E. A. DAWES, *Nature 175* (1955) 550.

$$E-M+A \leftrightarrow E+M-A$$

Solche Konkurrenzreaktionen, welche durch die Gleichungen des Massenwirkungsgesetzes behandelt werden können, sind benützt worden, um die Stabilitätskonstante des komplexen Ions MA zu messen. So wurde zum Beispiel die Stabilität von Be-Komplexen mit Salicylsäure gemessen unter Benützung der Fähigkeit der Salicylsäure, die Be-induzierte Blockierung der alkalischen Phosphatase aufzuheben[6, 19].

Betrachten wir nun diejenigen Enzyme, welche ein oder mehrere spezifische Metallionen benötigen, um wirksam zu funktionieren. Wenn nun $K_{EM} \gg K_{SM}$ oder $K_{EM} \ll K_{SM}$ ist, kann das Metallion nur kleine oder keine Wirkung haben, da es im wesentlichen ausschließlich an einen Partner des ternären Komplexes allein gebunden ist. Wenn es allein an das Enzym gebunden ist, können Blockierungen, wie sie oben beschrieben wurden, resultieren. Ist jedoch das Metall gänzlich an das Substrat gebunden, dann ist das Enzym nicht in der Lage, mit dem Substrat in Kontakt zu kommen.

Es wird postuliert, daß optimale enzymatische Aktivierung erreicht wird, wenn das Metallion annähernd gleiche Bindungsaffinität für das Enzym wie für das Substrat besitzt, oder mit anderen Worten, wenn $K_{EM} \simeq K_{SM}$. Experimentelle Untersuchungen, welche diese Hypothese überprüfen sollten, vor allem, ob Metallionaktivierung bei den Enzymen auch bei locker gebundenen Metallionen erfolgt, ergaben, daß das Verhältnis K_{EM}/K_{SM} sich 1 als Grenze nähert.

Daten sowohl für K_{EM} und K_{SM} sind bei einer Untersuchung des Einflusses von Metallionen an einem kristallisierten Enzym, Enolase, gemessen worden. Als Substrat wurde DL-2-Phosphorglycerinsäure verwendet (PGA)[42]. Die Werte für K_{EM} und K_{SM} und die relative Aktivität der Enolase bei Anwesenheit verschiedener Metallionen sind in Tab. 1 dargestellt. Aus den Werten K_{EM}/K_{SM} müßte geschlossen werden, daß als Aktivatoren Mg^{++}, Zn^{++} und Mn^{++} in Frage kommen, was mit den experimentellen Beobachtungen übereinstimmt.

Die soeben zitierte Hypothese ist natürlich spekulativ, aber es läßt sich nicht beweisen, daß die gefundenen Zusammenhänge zufällig sind. Die Wahrscheinlichkeit z. B., daß man von Tab. 1 die drei richtigen Metalle aus den sieben wählen würde, ist 1 : 35, ohne Berücksichtigung der Reihenfolge der Aktivitäten innerhalb der aktiven Gruppe. Mit dem FISHER-Test[43] kann gezeigt werden, daß die Wahrscheinlichkeit, daß diese Zusammenhänge zufällig sind, nur 1 : 50 ist, oder kleiner, wenn man mehr Metalle in die Liste aufnimmt[44]. Es ist möglich, die Hypothese auf andere Art zu stützen, man tut aber besser daran, weitere experimentelle Resultate abzuwarten.

[42] B. G. MALMSTROM, *Arch. Biochem. Biophys. 58* (1955) 381.

[43] O. L. DAVIES, *Statistical Methods in Research and Production*, London 1954.

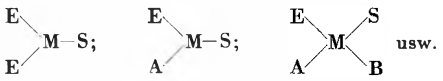
[44] Ich bin Herrn PD Dr. E. HEILBRONNER, Chemisches Institut der ETH, Zürich, für die statistische Berechnung der erwähnten Resultate sehr zu Dank verpflichtet.

Tab. 1. Die Wechselwirkungen der Enolase mit Metallionen*

Metallion	K_{EM}	K_{SM}	Aktivität der Enolase relativ zum E–Mg–S-Komplex	K_{EM}/K_{SM}
Mg^{++}	$10^{3,5}$	$10^{2,9}$	1,00	4
Zn^{++}	$10^{5,3}$	$10^{4,4}$	0,30	8
Mn^{++}	$10^{4,4}$	$10^{3,5}$	0,29	8
Fe^{++}	10^{5}	$\sim 10^{3,3}$	$\sim 0{,}09$	50
Ca^{++}	$10^{4,2}$	$10^{2,7}$	0	30
Ni^{++}	$10^{4,6}$	$10^{3,1}$	0	30
Be^{++}	$10^{2,8}$	10^{1}	0	60

* Mit Ausnahme der letzten Kolonne stammen die tabellierten Werte, von wenigen Ausnahmen abgesehen, von MALMSTROM[42].

Wenn wir von ternären Komplexen sprechen, so schließen wir auch Fälle ein, bei denen mehrere Substanzen Teil des Komplexes sein können, so z. B.



In solchen Fällen können die zusätzlichen Enzyme oder Moleküle A und B wohl den katalytischen Effekt für das primäre Enzym modifizieren, aber man ist trotzdem in der Lage, von einer durchschnittlichen Bindung aller Moleküle auf der linken und rechten Seite des Metallions im ternären Komplex zu sprechen.

V. Der ternäre Komplex und die Drogenwirkung

Die Wirkungen von Drogen, welche Chelatbildung einschließen, können nicht nur durch den absoluten Wert für die Chelatbindungskonstante beurteilt werden, wie in der Einführung bereits betont wurde. Wenn wir annehmen, daß diese Drogen durch Bildung ternärer Komplexe wirken, müssen wir die relativen Werte von mindestens zwei Bindungskonstanten berücksichtigen – derjenigen zwischen der Droge und dem Enzym und derjenigen zwischen der Droge und dem Metallion. Wenn man daher die Chelatbildungsfähigkeit einer Droge verändert und versucht, die Bindungskonstante mit ihrer biologischen Aktivität in Einklang zu bringen, kann man daher augenscheinliche Widersprüche erwarten. Dies war die Situation beim Antituberkulosemittel Isoniazid, das im Abschnitt III besprochen wurde.

Wenn man also annimmt, daß die Wirkung der Droge die Bildung eines ternären Komplexes einschließt, ist es verständlich, daß eine Droge mit kleinerer Bindungskonstanten für ein spezifisches Metallion (gemessen unter physiologischen Bedingungen) aktiver ist als eine modifizierte Form der Droge mit einer größeren Bindungskonstante. Die umgekehrte Situation kann auch eintreten, so daß es verständlich ist, daß zwei Drogen die gleiche biologische Aktivität, aber verschiedene Bindungskonstanten haben. Das kann leicht aus Abb. 2

entnommen werden, nach welcher eine optimale Bindungsaffinität einer Droge für ein bestimmtes Metall existiert. Kleinere oder größere Werte ergeben verminderte biologische Aktivität. Wenn die Hypothese, wie sie in Abb. 2 illustriert ist, gilt, dann können einige praktische Anwendungen gemacht werden. Hat eine

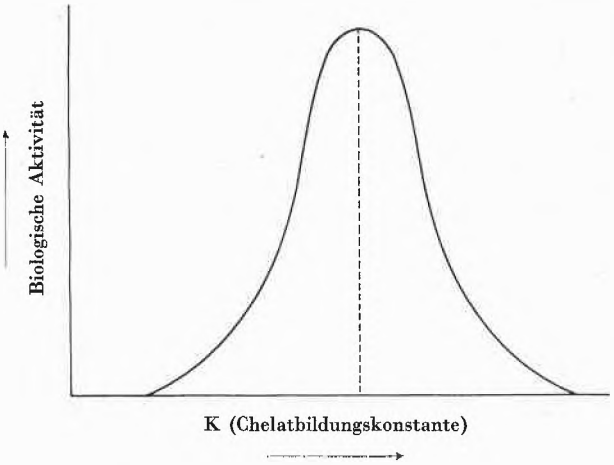


Abb. 2. Angenommene Veränderungen der biologischen Aktivität einer Droge in bezug auf ihre Chelierungsstärke K (Chelatbildung)

Droge z. B. eine Wirkung, die auf ihren chelatbildenden Eigenschaften beruht, so stellt sich die Frage, wie das Molekül modifiziert werden soll, um eine verbesserte oder aktivere Droge zu erhalten. Zuerst würde man kleine Änderungen an der Gruppierung vornehmen, welche für die Chelatbildung verantwortlich ist, um die Metallbindungsaffinität so zu ändern, daß das Optimum an biologischer Aktivität erreicht wird. Wir nehmen an, daß der Wert dieser Bindungskonstanten, die dem Optimum der biologischen Aktivität entspricht, ungefähr gleich sei wie zwischen Droge und Enzym. Zweitens würde man die andern Eigenschaften der Droge ändern, wie Löslichkeit, Größe, Form, Volumen usw., und zwar so, daß die Metallbindungsaffinität annähernd gleich bleibt. Diese zweiten Änderungen haben zum Zweck, Eigenschaften wie Kontakt zwischen Droge und Enzym und Erleichterung der Membranpenetration zu erreichen.

Wenn man die angegebenen Richtlinien verfolgt, muß man vorsichtig sein. Vergleicht man die Metallbindungsaffinität einer Droge mit andern Drogen, um eine Kurve zu erhalten, wie sie in Abb. 2 geschildert wird, so sollten alle geprüften Drogen ähnlicher Struktur sein und, was wichtiger ist, die Änderungen am Molekül, um die chelatbildenden Eigenschaften zu modifizieren, sollten nur an der funktionellen Gruppe gemacht werden. Eine Verschiebung der funktionellen Gruppe oder Gruppen in eine andere Lage im Molekül, relativ zu andern Gruppen, kann ebenfalls eine aktive Droge geben. In diesem Fall sollte die neue Droge jedoch nur mit Drogen der gleichen Struktur verglichen werden. Ist die chelatbildende Gruppe z. B. eine Seitenkette am Benzolring, dann sollten die Veränderungen der Chelatbildungsfähigkeit an der Seitenkette erreicht werden. Wenn die Seitenkette an einem Cyclohexanring steht, dann handelt es sich um eine andere Sorte Drogen, und die hier erhaltenen Chelatbildungskonstanten können nicht ohne weiteres mit denjenigen der Drogen verglichen werden, die ihre chelatbildende Gruppe an einem Benzolring haben.

Selbstverständlich ist alles, was in diesem Abschnitt dargelegt wurde, spekulativ, aber es wird sehr interessant sein, Versuchsreihen zu entwickeln, um die Hypothesen im Detail zu studieren.

Stoß- und Detonationswellen*

Von Prof. Dr. G. B. Kistiakowsky
Harvard University, Cambridge (Mass.)

Stoß- und Detonationswellen sind ein wissenschaftliches Werkzeug, das für den Chemiker verhältnismäßig neu ist und das große Möglichkeiten zur Untersuchung rascher Hochtemperaturphänomene, vor allem bei Gasen, bietet.

Betrachten wir ein Rohr, das mit irgendeinem normalen thermodynamischen Medium gefüllt und an einem Ende mit einem Kolben verschlossen sei (Abb. 1). Wenn der Kolben nun in kleinen Stößen beschleunigt wird, so erzeugt jede Beschleunigung eine kleine Kompressionswelle, welche sich mit lokaler Schallgeschwindigkeit vorwärtsbewegt. Da nun die erste Welle das Medium durch adiabatische Kompression erwärmt und in Vorwärtsbewegung versetzt, bewegt sich die zweite Welle schneller als die erste usw. Beim Vorwärtsschreiten der kleinen Wellen holen daher die hintern die vordern auf, so daß die Wellenfront steiler wird. Schließlich wird sie zur Stoßwelle, welche mit der Mathematik des Schalles nicht mehr behandelt werden kann, da Druck, Temperatur und Massengeschwindigkeit an der Front endliche Veränderungen erfahren. Die Theorie der Stoßwellen wurde bereits im 19. Jahrhundert durch Riemann, Hugoniot u. a. entwickelt. Die mathematische Behandlung einer stationären eindimensionalen Welle (Abb. 2) berücksichtigt nur die drei Grundgesetze der Erhaltung der Masse, des Momentes und der Energie. Die Gleichungen werden in einem Koordinatensystem beschrieben, das sich mit der Druckfront vorwärtsbewegt. Sie enthalten

* Vortrag, gehalten vor den chemischen Gesellschaften in Basel, Bern und Zürich im Februar 1957.

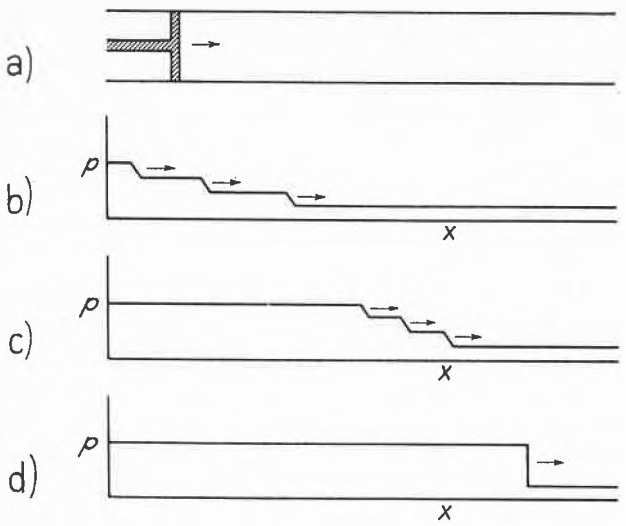


Abb. 1. a) Rohr mit Kolben. b–d) Druckverlauf längs des Rohres beim Erzeugen einer Stoßwelle

fünf Unbekannte, nämlich D, u, P_2, T_2, V_2. Es genügt die Messung von zwei Größen, dann lassen sich die andern berechnen. Ist jedoch die Zustandsgleichung des Mediums bekannt, so genügt die Messung einer Unbekannten, um die andern zu bestimmen.

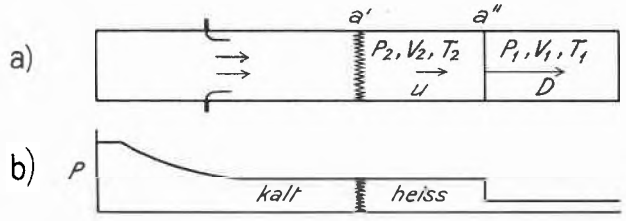


Abb. 2. a) Rohr mit durchbrochenem Diaphragma und mit Stoßwelle. a' Front des als Kolben wirkenden komprimierten Gases. a'' Front der Druckwelle. b) Druckverlauf längs des Rohres. u Geschwindigkeit des «Kolbens». D Geschwindigkeit der Wellenfront. P_1 Druck, V_1 Volumen, T_1 Temperatur des Gases vor der Wellenfront. P_2 Druck, V_2 Volumen, T_2 Temperatur des Gases in der Stoßwelle

Masse: $$\varrho_2(D-u) = \varrho_1 D \qquad (1)$$

Moment: $$\varrho_1 D^2 - \varrho_2(D-u)^2 = P_2 - P_1 \qquad (2)$$

Energie:

$$E_2 + \frac{1}{2}(D-u)^2 + P_2/\varrho_2 = E_1 + \frac{1}{2}D^2 + P_1/\varrho_1 \qquad (3)$$

(wobei $\varrho = 1/V$; E = thermische Energie bedeutet)

Wenn das Medium ein ideales Gas ist mit $C_P/C_V = \gamma$ und wenn R als Gaskonstante pro Gramm eingesetzt wird, gilt:

$$\frac{P_2}{P_1} = \pi = \frac{2D^2 - RT_1(\gamma-1)}{RT_1(\gamma+1)} \qquad (4)$$

$$\frac{\varrho_2}{\varrho_1} = \varrho = \frac{\pi(\gamma+1)+\gamma-1}{\pi(\gamma-1)+\gamma+1} \qquad (5)$$

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_1} = \frac{\pi}{\sigma}; \quad u = \left(1-\frac{\varrho_1}{\varrho_2}\right)D \qquad (6)$$

Es sei darauf hingewiesen, daß für ein gegebenes Druckverhältnis, d. h. für eine gewisse Stärke der Stoßwelle, der Grad der Kompression durch das Verhältnis der Wärmekapazitäten gegeben wird. Ändert sich deshalb die Wärmekapazität eines Gases zeitlich hinter der Wellenfront, so ändert sich entsprechend die Dichte des Gases. Die Tab. 1 zeigt, daß starke Stoßwellen in idealen Gasen durch hohe Wellengeschwindigkeit, sehr hohe Temperaturen und kleine Kompressionen ausgezeichnet sind.

Die Stoßwellenfront ist in einem einatomigen Gas beinahe ein Diskontinuum. HORNIG und GREENE[1] haben gezeigt, daß ihre Dicke nur einige wenige freie Weglängen beträgt. Das Gas beendet seine Erwärmung und Kompression in einer Zeit von der Größenordnung von 10^{-10} Sekunden. Hier ist also eine ideale Methode vorhanden, um gleichmäßig hohe Temperaturen augenblicklich und ohne Wärmeaustausch mit festen Oberflächen zu erzeugen. Für praktische Zwecke wird der feste Kolben durch ein komprimiertes Gas hinter einem Diaphragma ersetzt, das plötzlich herausgebrochen wird, wie Abb. 2 zeigt. Das einzige ernsthafte experimentelle Problem besteht darin, daß die Messungen sehr rasch erfolgen müssen, was sich jedoch mit der modernen Elektronik lösen läßt.

Die hydrodynamische Theorie der Stoßwellen sagt aus, daß unmittelbar hinter der Wellenfront die gesamte Energie des erhitzten Gases in den Translationsfreiheitsgraden der Moleküle enthalten ist. Deshalb verhält sich anfänglich jedes Gas als einatomiges Gas, da die Rotations- und Schwingungsbewegungen der Moleküle denjenigen der Temperatur vor der Stoßkompression entsprechen. Unmittelbar doch beginnt sich die Energie durch Zusammenstöße auf die verschiedenen Freiheitsgrade zu verteilen, bis der thermische Gleichgewichtszustand erreicht ist. Die Umwandlung von Energie in Rotationsbewegung bedeutet ein Anwachsen der Wärmekapazität des Gases, und deshalb, entsprechend den Gleichungen (1) bis (6), steigt die Dichte des Gases, sobald dies eintritt. Dies gilt auch für jeden andern Prozeß, wie z. B. die Anregung von Molekülschwingungen oder eine endotherme chemische Reaktion, bei der Energie auf Kosten der Translationsbewegung absorbiert wird.

Tab. 1. Eigenschaften von Stoßwellen in einatomigen Gasen $\gamma = 1{,}67$; $M = 40$; $T_1 = 300\,°K$

P_2/P_1	ϱ_2/ϱ_1	T_2	$T_2'\left(\frac{P_2'=P_2}{S=\text{const}}\right)$	D, m/sec	u, m/sec
1	1	300	300	323	0
3	1,86	482	465	520	240
10	2,91	1050	750	922	605
30	3,55	2540	1170	1580	1180
100	3,83	7850	1890	2880	2200
300	3,95	22800	3000	5000	3720

P_1, ϱ_1 = Druck, Dichte vor der Wellenfront. P_2, ϱ_2 = Druck, Dichte in der Stoßwelle. D = Geschwindigkeit der Stoßwelle. u = Geschwindigkeit des «Kolbens»

[1] GREENE und HORNIG, *J. Chem. Physics 21* (1953) 517.

HORNIG und GREENE[1] konnten durch eine geschickte optische Methode die Zeit messen, welche benötigt wird, um das Gleichgewicht zwischen den Translations- und den Rotationsfreiheitsgraden eines zweiatomigen Gases zu erreichen. Der Prozeß ist sehr rasch und ist in einer Zeitspanne durchlaufen, in der ein Molekül 10 bis 300 Stöße ausführen kann.

Für den Chemiker ist es von größerem Interesse, die Geschwindigkeit, mit der die Energie in Molekülschwingungen übergeführt wird, zu kennen, da notwendigerweise solche Molekülschwingungen jeder Dissoziation vorausgehen müssen. Deshalb ist die Kenntnis der Geschwindigkeit der Schwingungsanregungen für das vollständige Verständnis der chemischen Kinetik Voraussetzung. Die Schnelligkeit der Übertragung von Schwingungsenergie oder das Umgekehrte, die Schwingungsrelaxationszeiten, sind wiederholt untersucht worden.

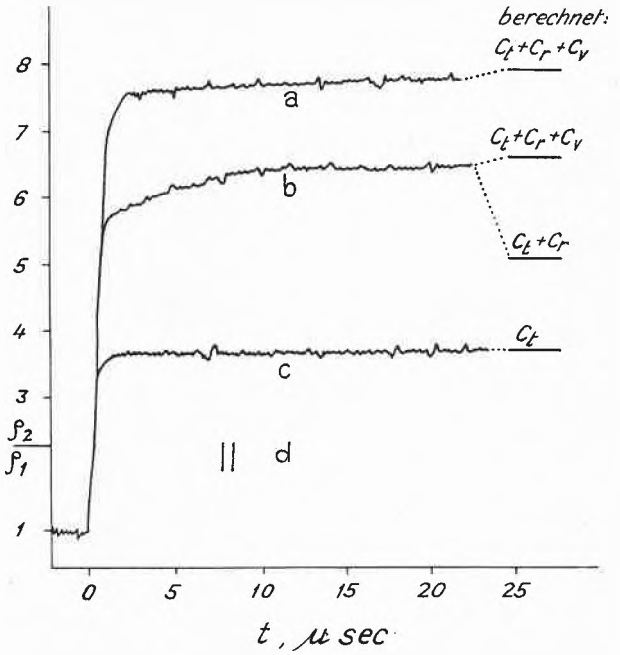


Abb. 3. Verhältnis der Gasdichten in Stoßwellen (aus der Absorption von Röntgenstrahlen durch Xenon)

a) 1 Xe + 0,27 C_2H_4; $P_1 = 6$ mm; $T_2 = 3700°$
b) 1 Xe + 3 O_2; $P_1 = 20$ mm; $T_2 = 3000°$
c) 1 Xe + 3 He; $P_1 = 20$ mm; $T_2 = 3440°$
d) Schlitzbreite

Abb. 3 zeigt einige unserer Resultate[2] über Änderungen der Gasdichte mit der Zeit, bewirkt durch Relaxation von Schwingungen in Stoßwellen. Diese wurden erhalten, indem, nach Zugabe von etwas Xenon zu den Gasen, die Durchlässigkeit von weicher Röntgenstrahlung in Stoßwellen als Zeitfunktion aufgenommen wurde. Abb. 4 zeigt Schwingungsrelaxationszeiten von N_2, O_2 und CO_2[3]. Bei zweiatomigen Molekülen in der Nähe der Raumtemperatur sind diese Zeiten sehr lang, so daß Millionen von Zusammenstößen stattfinden müssen, bis das Gleichgewicht erreicht ist. Mit zunehmender Temperatur wächst die Austauschgeschwindigkeit. Die polyatomaren Moleküle tauschen die Energie viel schneller aus, wie man aus der Abb. 3 ersehen kann. Es ist verwunderlich, daß sämtliche Schwingungen eines mehratomigen Moleküls sich mit gleicher Geschwindigkeit ins Gleichgewicht setzen, statt sich in dieser Hinsicht unabhängig zu verhalten.

Das Stattfinden einer mit Wärmeaustausch verbundenen chemischen Reaktion ist hydrodynamisch gleichwertig mit einer Änderung der Wärmekapazität und kann deshalb durch Messung der Gasdichteveränderungen in Stoßwellen verfolgt werden. Wenn eine Verbindung ein meßbares Absorptionsspektrum hat, so kann die photoelektrische Messung der emittierten Strahlung als bequemer Weg zur Verfolgung der raschen Reaktionen benützt werden. Dies wurde von DAVIDSON[4] und HORNIG[5] zum Studium von Reaktionen des Typus: $N_2O_4 = 2NO_2$; $Br_2 = 2Br$; $I_2 = 2I$ verwendet, bei denen Temperatur und Druckbedingungen so gewählt waren, daß die Reaktionen in weniger als einer Tausendstelsekunde vollendet waren. Abb. 5 zeigt einige Messungen von Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten von Br_2-Molekülen durch HORNIG, wobei jedoch diejenigen bei tiefen Temperaturen durch andere Methoden erhalten wurden. Die Kenntnis dieser Geschwindigkeitskonstante über ein enorm breites Temperaturintervall, wie in Abb. 5, vermittelt eine viel detailliertere Kenntnis der Kinetik des Prozesses, als man sie auf einem andern Wege erhalten könnte. Die Daten zeigen, daß die für die Geschwindigkeitskonstante häufig verwendete Beziehung $k = Z_0^{-E/RT}$ nur eine rohe Annäherung der Wirklichkeit ist.

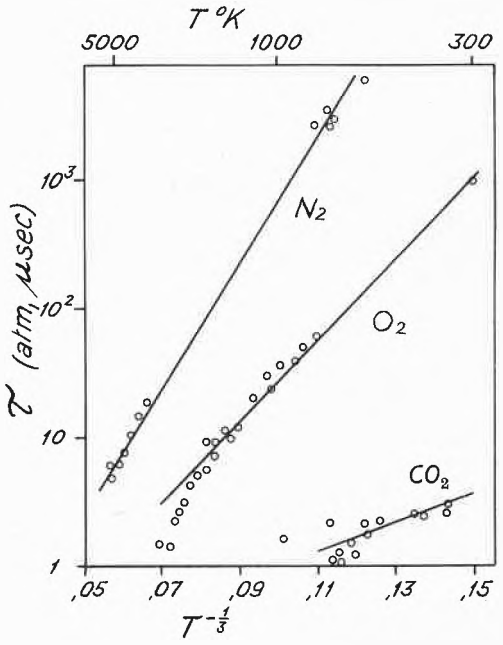


Abb. 4. Schwingungsrelaxationszeiten in Gasen[3]

[2] J. CHESICK, nicht veröffentlichte Angaben.
[3] V. BLACKMAN, *J. Fluid Mech. 1* (1956) 68.
[4] CARRINGTON und DAVIDSON, *J. Physic. Chem. 57* (1953) 418; BRITTON, DAVIDSON und SCHOTT, *Discuss. Faraday Soc. 17* (1954) 58.
[5] PALMER und HORNIG, *J. Chem. Physics 1957.*

Mit Hilfe von Druckwellen werden auch andere Untersuchungen über Dissoziationsgleichgewichte und Ionisation von Gasen bei hohen Temperaturen, über Zerfallsgeschwindigkeiten von Molekeln, wie z. B. von Acetylen in C und H_2 usw., ausgeführt.

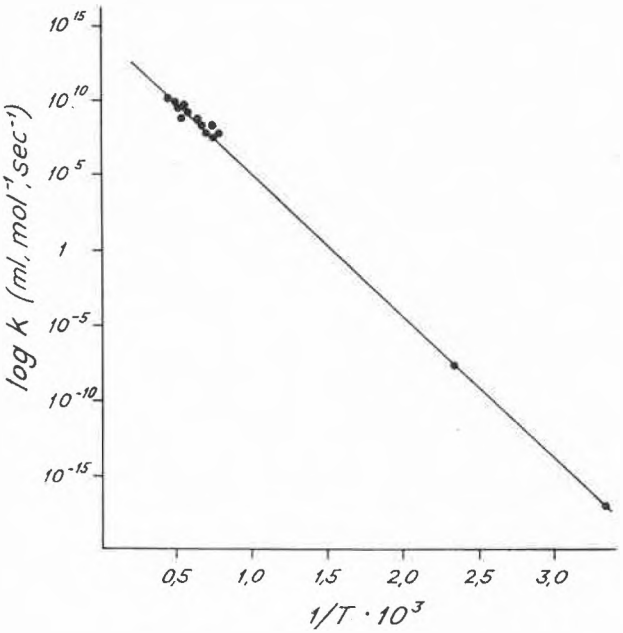


Abb. 5. Dissoziationsgeschwindigkeit von Br_2-Molekeln (Palmer und Hornig)

Im Anschluß an die Stoßwellen sollen auch die Detonationswellen zur Sprache kommen. Wir wollen annehmen, daß eine Stoßwelle, die ein Gas passiert, dieses so erhitzt, daß eine rasche exotherme Reaktion ausgelöst wird. Die Energie, die durch diese Reaktion freigesetzt wird, vergrößert die Translationsenergie der Moleküle und deshalb die Temperatur des Gases. So wie die Absorption von Energie durch irgendeinen innern Freiheitsgrad des Moleküls die Gasdichte bei Druckwellen vergrößert, wird die Gasdichte durch eine exotherme Reaktion verkleinert. Es wird dadurch eine Welle gebildet, die einen maximalen Druck und eine maximale Dichte aufweist. Einerseits wird sie durch die Stoßfront begrenzt und anderseits durch den mehr stufenweisen Dichteabfall durch die chemische Reaktion. Unter gewissen Verhältnissen, wobei als günstiger Faktor die sehr stark exotherme Reaktion gilt, die bei verhältnismäßigtiefen Temperaturen rasch ist, kann eine solche Welle sich selbst erhalten und zur wahren Detonationswelle werden. Viele namhafte Theoretiker, wie Chapman, Jouguet, Zeldowitch, Doering, von Neumann und Kirkwood[6], haben zu ihrer exakten Formulierung, auf Grund von hydrodynamischen und thermodynamischen Prinzipien, beigetragen. Die Theorie ist gut fundiert und erlaubt eine eindeutige Detonationsgeschwindigkeit für jedes Explosionsmedium vorauszusagen, wobei die Geschwindigkeit aus der Thermochemie und der Gleichgewichtszusammensetzung der Reaktionsprodukte berechnet wird. Abb. 6 zeigt schematisch die *P*-, *T*-, *V*-, *u*-Profile einer stationären Welle, bei der angenommen wird, daß sie am linken Ende des gezeichneten Rohres begonnen hat.

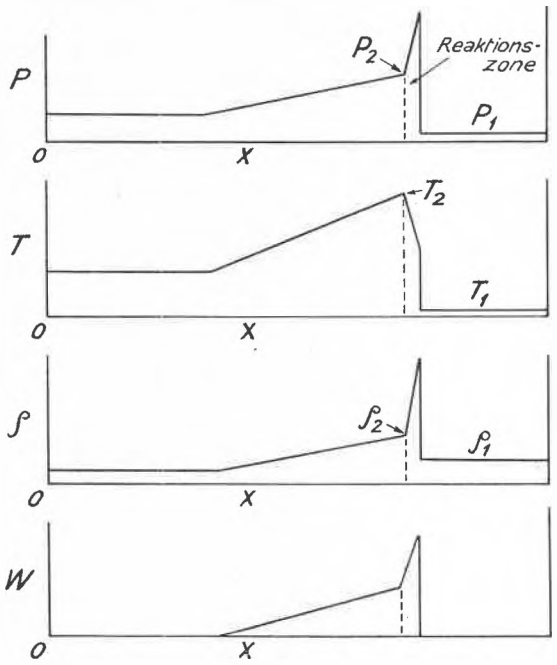


Abb. 6. Profile einer stationären Welle. P = Druck; T = Temperatur; ϱ = Dichte; W = Gasgeschwindigkeit

Die Theorie läßt sich experimentell beweisen. Die Explosionsprodukte von Acetylen-Sauerstoff-Mischungen, CO, CO_2, H_2O, OH, O, O_2 sind alle thermodynamisch gut bekannt, so daß die Gleichgewichtszusammensetzung sogar bei sehr hohen Temperaturen berechnet werden kann. Abb. 7 zeigt Detonationsgeschwindigkeiten, die aus solchen Gleichgewichten berechnet wurden, sowie einige experimentelle Daten, die Dr. Zinman im Laboratorium des Autors erhalten hat[7]. Die obere Linie wurde unter der Annahme berechnet, daß Sauerstoffmoleküle, die mit dem Acetylen nicht reagiert haben, nicht dissoziieren, also kein Gleichgewicht mit den Sauerstoffatomen bilden. Es ist klar, daß nur die Annahme eines vollständigen Gleichgewichtes die experimentellen Resultate erklärt. Diese gute Übereinstimmung legt den Gedanken nahe, Detonationsgeschwindigkeiten zur Bestimmung von thermodynamischen Gleichgewichten zu verwenden. Z. B. waren die Dissoziationsenergien von N_2 und CO, die mehrmals untersucht worden sind, noch vor wenigen Jahren ungesichert. Die Spektralanalytiker bewiesen, daß nur gewisse Werte möglich wären, sie konnten jedoch den richtigen daraus nicht auswählen. Mischungen von Dicyan und Sauerstoff detonieren und erzeugen eine Temperatur von über 6000 °K. Deshalb muß im Anschluß an die Reaktion $C_2N_2 + O_2 = 2CO + N_2$ eine partielle Dissoziation des CO und N_2 erfolgen. Der Dissoziationsgrad hängt von der Dissoziationsenergie ab.

[6] Kirkwood und Wood, *J. Chem. Physics 22* (1954) 1915.

[7] Kistiakowsky und Zinman, *ibid. 23* (1955) 1889.

Je mehr dissoziiert, desto mehr Energie geht für das Vorwärtsschreiten der Welle verloren, die Welle bewegt sich also langsamer. Abb. 8 zeigt berechnete Geschwindigkeiten für verschiedene Zusammensetzungen und verschiedene Werte der Dissoziationsenergie des N_2-Moleküls, die durch die Spektralanalytiker angegeben wurden. Die experimentellen Werte[8] zeigen, daß der korrekte Wert 224 kcal ist. Auf ähnliche Weise konnten wir beweisen, daß die Dissoziationsenergie des CO 256 kcal beträgt. Beide Werte wurden in der Zwischenzeit durch andere Methoden bestätigt.

Die hydrodynamische Theorie beschreibt Detonationswellen als Stoßwellen, denen eine exotherme chemische Reaktion folgt. Das Gasdichteverhältnis hat anfänglich

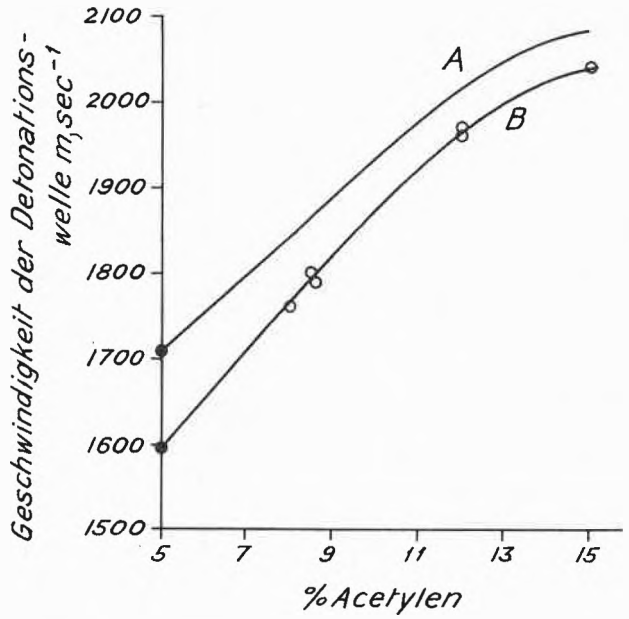


Abb. 7. Detonationsgeschwindigkeiten in Acetylen-Sauerstoff-Gemischen. Kreise = experimentelle Werte; Kurven = berechnete Werte; *A* = ohne O_2-Dissoziation; *B* = mit O_2-Dissoziation

einen für Druckwellen charakteristischen Wert, d. h. etwa 5 für zweiatomige Gase und höhere Werte für polyatomige Moleküle, und fällt anschließend auf ungefähr 2, wenn das Gleichgewicht erreicht ist. Das Druckverhältnis an der Front solcher Stoßwellen beträgt ungefähr 60 und fällt auf etwa 30. Diese theoretischen Voraussagen lassen es als möglich erscheinen, den Ablauf von chemischen Reaktionen in Detonationswellen durch rasche Messungen der Gasdichte oder des Druckes zu verfolgen, und für einen Kinetiker ist dies ein faszinierendes Problem. Es wurde gelöst durch die Konstruktion eines Photometers, das ein enges Bündel von Röntgenstrahlen senkrecht durch das Rohr sendet, in dem sich die Detonationswelle fortbewegt. Durch Beifügen von etwas Xenon zu den Gasen wird eine gute Absorption der Röntgenstrahlen erreicht. Die durchgelassenen Röntgenstrahlen fallen auf einen szintillierenden Anthracenkristall, der mit einem Photomultiplier betrachtet wird. Der Strom des Photomultipliers wird weiter verstärkt und auf einem Kathodenstrahloszillographen abgebildet. Im Verhältnis, in dem sich die Gasdichte ändert, ändert sich auch die Konzentration des Xenons, das durchstrahlt wird. Deshalb ändert sich auch der Bruchteil der durchgelassenen und vom Szintillator aufgenommenen Röntgenstrahlen, und dies spiegelt sich im Strom des Photomultipliers wieder. Wir arbeiteten lange Zeit mit Detonationswellen, die in Gasen bei Normaldruck erzeugt wurden, aber wir konnten keine Anzeichen einer Reaktionszone erhalten. Die Dichte, die wir unmittelbar hinter der Stoßwelle maßen, war ungefähr 2 und zeigte an, daß sich das chemische Gleichgewicht bereits innerhalb einer Zeitspanne von 10^{-6} Sekunden eingestellt hatte und deshalb zu rasch war, um gemessen zu werden.

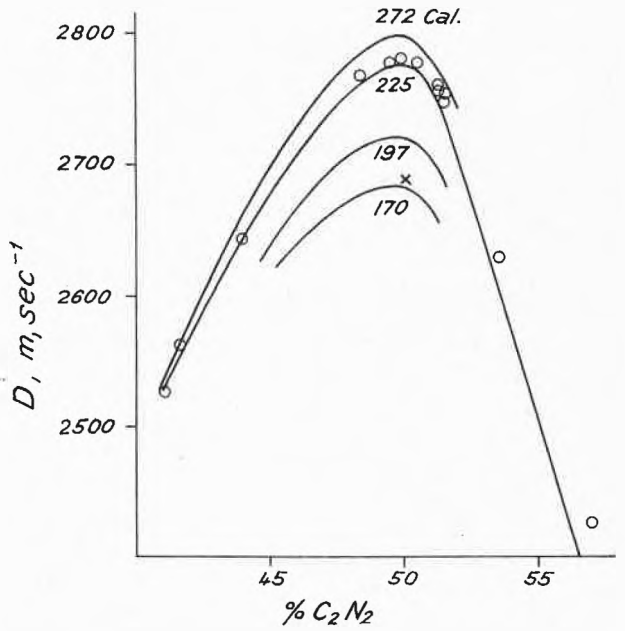


Abb. 8. Detonationsgeschwindigkeiten in C_2N_2–O_2-Mischungen. Kurven = berechnete Werte für verschiedene Dissoziationswärmen des N_2; Kreise = experimentelle Werte; P_1 = 1 Atm.; T_1 = 300 °K, korrigiert für unendlichen Rohrdurchmesser und für nichtideales Verhalten der Gasmischung

Schließlich produzierten wir Detonationen in Gasen bei einem Druck von 0,1 Atm. und weniger und konnten so die Reaktionszone beobachten[9]. Abb. 9 zeigt die Aufzeichnungen für zwei Detonationen, beide für die gleiche Gasmischung ($2H_2 + O_2 + 0{,}5$ Xe) bei 35 mm Totaldruck. Wegen der endlichen Dicke des Röntgenstrahls und den leichten Verzerrungen der Wellenfront (welche nicht eine wahre Flächennormale zu der Rohrachse bildet) scheint die Gasdichte stetig innerhalb der Zeitspanne von 2 μsec anzusteigen, statt momentan, wie sie es an der Stoßwellenfront eigentlich sollte.

[8] Kistiakowsky, Knight und Malin, *ibid. 20* (1952) 876.

[9] Kistiakowsky und Kydd, *ibid. 25* (1956) 824.

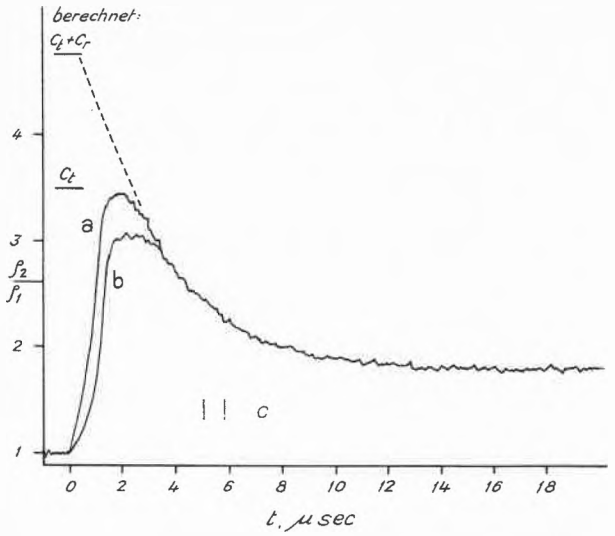


Abb. 9. Gasdichteverhältnis in Detonationswellen ($2\,H_2 + O_2 + 0{,}5$ Xe; $P_1 = 35$ mm). Die Erzeugung des Röntgenstrahles erfolgte: a) 10^{-3} Sekunden vor der Detonation; b) einige Sekunden vor der Detonation; c) Schlitzbreite

Kurve *b* wurde bei einem Versuch erhalten, bei dem die Röntgenstrahlen das Gas bereits einige Sekunden vor der Detonation durchstrahlten. Um Kurve *a* zu erhalten, wurde der Röntgenstrahl nur 10^{-3} Sekunden vor der Detonation erzeugt. Die zweite Kurve zeigt eine viel höhere beobachtete maximale Dichte, die, wenn man die Strahldicke berücksichtigt, ein theoretisches Dichteverhältnis von 4,8 für das unter der Stoßwelle stehende, aber noch nicht reagierte Gas extrapolieren läßt. Anscheinend hat Kurve *b* eine tiefere beobachtete maximale Dichte, da hier das Gas anfänglich mit größerer Geschwindigkeit reagiert, so daß die Dichte für die anfänglich hohen Startwerte zu schnell fällt, um mit diesem Apparat beobachtet zu werden. Die Erklärung dieses Phänomens wirft ein interessantes Licht auf die Kinetik von Explosionsreaktionen bei hoher Temperatur. J. Chesick[10] studierte den Einfluß von Röntgenstrahlen auf das kalte Gas vor der Detonation. Er fand, daß durch Röntgenstrahlen, die einige Sekunden, bevor die Welle das Rohr passiert, auf das Gas einwirken, bis zu 10^{12} freie Atome und Radikale/cm³ freigesetzt werden. Wird das Gas nur 10^{-3} Sekunden dem Röntgenstrahl ausgesetzt, so ist die gebildete Zahl 10^8. Keine dieser beiden Zahlen ist groß, verglichen mit der Anzahl anwesender Moleküle (etwa 10^{19}/cm³). Wie bereits erwähnt, machen es die Unzulänglichkeiten des Apparates unmöglich, etwas darüber auszusagen, was in den zwei ersten Mikrosekunden, nachdem die Stoßwellenfront passierte, geschieht. In dieser Zeit erleidet ein Gasmolekül 10^4 Zusammenstöße. Wenn nun die Atome, die durch Röntgenstrahlen erzeugt wurden, nach dem Erhitzen durch die Stoßwelle eine gewöhnliche Kettenreaktion: $A + B_2 = AB + B$; $B + A_2 = AB + A$, auslösen, so könnte jedes Atom nicht mehr als 10^4 Moleküle der Ausgangsprodukte zum Reagieren bringen. Wenn die Reaktion mit 10^{12} Atomen/cm³ beginnt, so würde die Zahl der Moleküle des Produktes nur 10^{16} betragen. Dies ist nur 0,1% der tatsächlich vorhandenen Zahl. Das beobachtete Dichteverhältnis deutet jedoch darauf hin, daß tatsächlich 20% innerhalb der zwei ersten Mikrosekunden reagieren. Wir haben hier einen direkten Beweis, daß diese Reaktion eine solche mit verzweigter Kette ist, die wie folgt formuliert werden könnte:

$$\begin{aligned} H + O_2 &= OH + O \\ O + H_2 &= OH + H \\ 2\,(OH + H_2 &= H_2O + H) \\ \hline H + O_2 + 3\,H_2 &= 2\,H_2O + 3\,H \end{aligned}$$

Im Sinne der Semenoff-Theorie[11] ergibt dies einen Verzweigungsfaktor von 3. Nach N solcher Zyklen bildet jedes Wasserstoffatom 3^N Atome, so daß 10^{12} Atome 10^{18} Moleküle Wasser nach nur 12 Zyklen bilden würden.

Wenn das Gas nur einige Millisekunden den Röntgenstrahlen ausgesetzt und die Belichtungszeit weiter verkürzt wird, so finden wir keine Änderung in der Form der Dichtekurve. Der Grund ist natürlich nicht, daß die 10^8 Atome/cm³ für das Auslösen einer Kettenreaktion unwirksam sind. Die Erklärung ist vielmehr die, daß mindestens soviele spontan durch thermische Dissoziation des Gases gebildet werden, so daß die Zahl derjenigen, die durch Röntgenstrahlen erzeugt werden, unerheblich wird. Eine kinetische Berechnung zeigt in der Tat, daß eine entsprechende Anzahl Wasserstoffatome innerhalb 10^{-6} Sekunden erzeugt werden könnte unter den Verhältnissen, die bei der Stoßwelle existieren.

Obwohl die Reaktionen in den Detonationswellen sehr rasch sind – sie sind viel rascher als die Reaktionen in Flammen –, konnten wir einige kinetische Beziehungen studieren[9]. Abb. 10 zeigt, daß sich die Zeiten für eine 50prozentige Reaktion oder für eine 75prozentige Reaktion umgekehrt proportional zu den Ausgangsdrucken

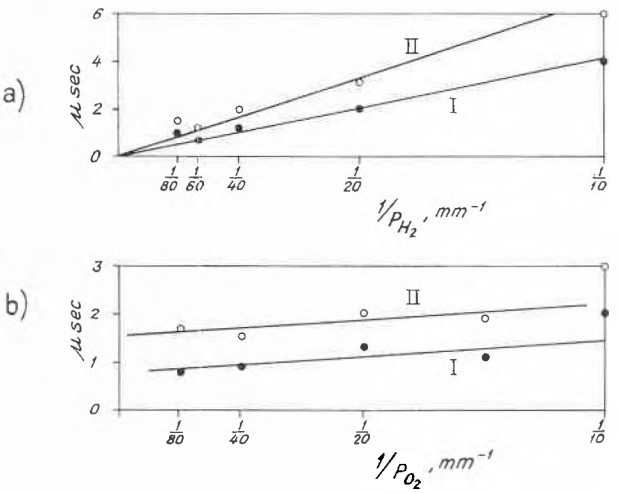


Abb. 10. Zusammenhang von Reaktionsgeschwindigkeit und Ausgangsdruck in H_2–O_2-Gemischen. a) Abhängigkeit von P_{H_2}. b) Abhängigkeit vom P_{O_2}. Reaktionszeiten: I für 50%ige, II für 75%ige Reaktion

[10] J. Chesick, nicht veröffentlichte Angaben.

[11] Semenoff, *Chain Reactions*, Oxford University Press 1935.

verhalten. Die Reaktion der stöchiometrischen Wasserstoff-Sauerstoff-Mischungen ist deshalb zweiter Ordnung. Die Reaktionszeit verhält sich umgekehrt proportional dem Wasserstoffdruck, wenn derjenige von Sauerstoff konstant gehalten wird, und sie ist im wesentlichen vom Sauerstoffdruck unabhängig, wenn derjenige von Wasserstoff konstant gehalten wird. Diese Art von Beziehungen sollte bei langsamen chemischen Reaktionen untersucht werden, bevor ihr Mechanismus aufgeklärt werden kann. Eine Fortsetzung dieser Arbeiten kann das gleiche für schnelle Reaktionen erreichen.

In einigen andern Gasmischungen, in solchen z. B., die CO oder Methan[9] enthalten, haben wir die gleiche Art Phänomene gefunden, wie sie beim Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisch beschrieben wurde. Andere Detonationswellen jedoch scheinen komplexer zu sein. In Acetylen-Sauerstoff-Mischungen z. B., die einen großen Überschuß an Acetylen enthalten, schreitet die Reaktion in zwei verschiedenen Phasen vorwärts[12]. Die erste schließt die teilweise Oxydation des Acetylens durch den vorhandenen Sauerstoff ein. Nach einer Induktionsperiode zerfällt anschließend das übriggebliebene Acetylen in Kohle und Wasserstoff. Eine zweistufige Reaktion wurde ebenfalls bei Benzol-Sauerstoff-Mischungen, die einen Überschuß an Sauerstoff enthalten, beobachtet[13]. Da bis jetzt keine chemischen oder kinetischen Einzelheiten über diese Prozesse erarbeitet wurden, seien sie nur erwähnt, um zu zeigen, daß im Gebiet der Detonationswellen noch viele Phänomene der Entdeckung und des Verständnisses warten.

[12] KISTIAKOWSKY und MANGELSDORF, *J. Chem. Physics 25* (1956) 516.
[13] M. CHER, nichtveröffentlichte Angaben.

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Hochauflösender Kernresonanzspektrograph*

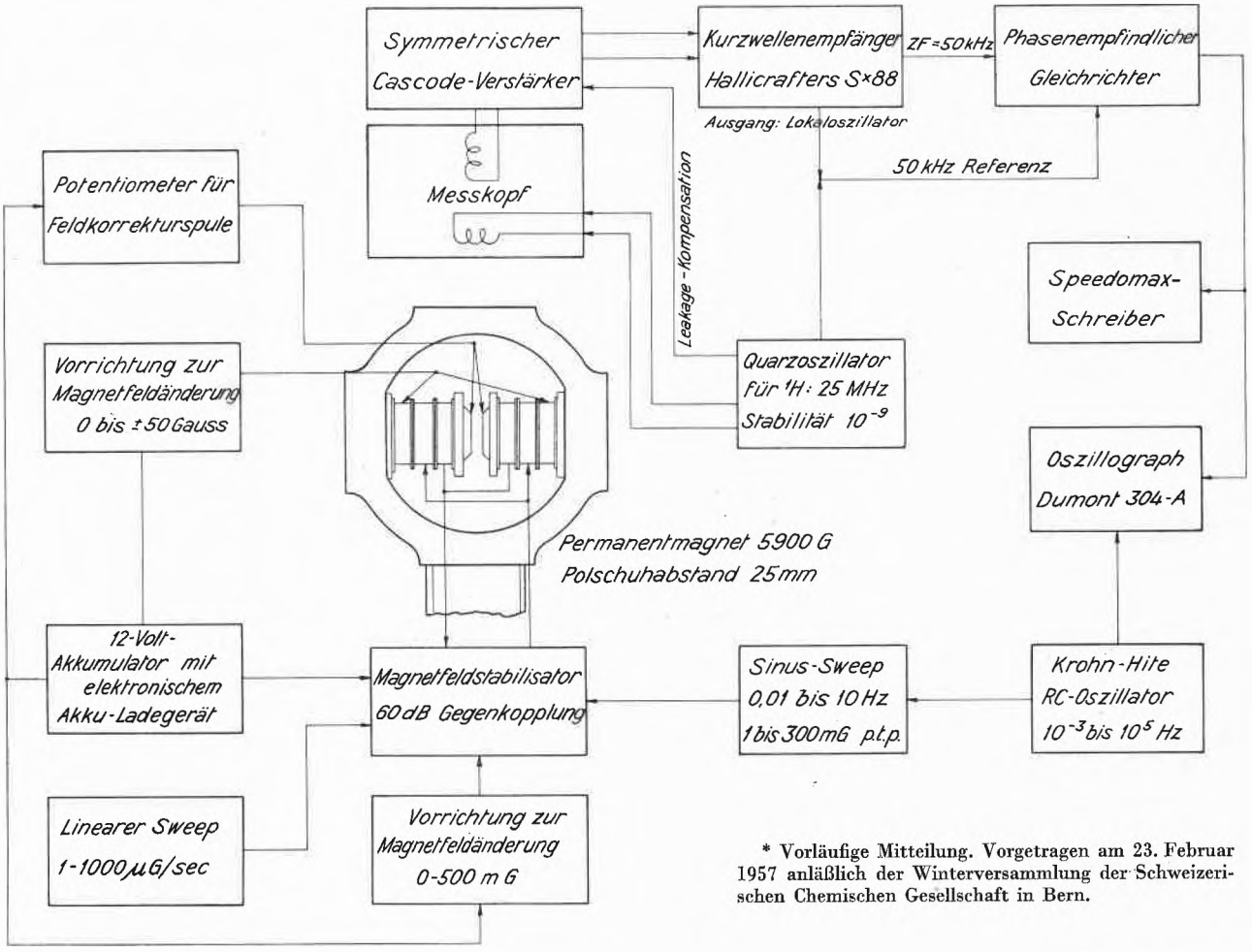


Abb. 1. Blockschema des Kernresonanzspektrographen

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 23. Februar 1957 anläßlich der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern.

Die Kernresonanzspektroskopie benützt als Grundlage die ZEEMAN-Übergänge zwischen verschiedenen Zuständen eines Atomkerns mit einem magnetischen Moment in einem äußeren Magnetfeld. Da die magnetischen Momente der Atomkerne sehr klein sind, sind die Energiedifferenzen zwischen diesen Zuständen ebenfalls sehr klein und damit die Wellenlänge der bei solchen Übergängen emittierten bzw. absorbierten elektromagnetischen Strahlung sehr groß. Z. B. beträgt die Wellenlänge der zu Protonen (Spin = ½, magnetisches Moment = 2,79 Kernmagnetons) gehörigen magnetischen Dipolstrahlung bei einem äußeren Magnetfeld von 6000 Gauß etwa 12 m. Eine Spektroskopie mit derart tiefen Frequenzen (Radiofrequenzspektroskopie) bietet den Vorteil, daß mit einer Messung keinerlei Störungen verbunden sind, die für den Chemiker von direktem Interesse sind, da sich die Messung und die damit notwendig verbundenen Störungen am Zustand des Systems auf den Atomkern beschränken. Andererseits reflektieren sich durch die Verwendung derart energiearmer Strahlung und zufolge dem erreichbaren außerordentlich hohen Auflösungsvermögen verschiedene Einflüsse der Elektronenhülle und kleinste strukturelle Unterschiede der Molekeln im Kernresonanzspektrum, worauf die Anwendbarkeit der Kernresonanzspektroskopie auf Probleme der Molekularphysik und der Chemie beruht.

Ein Kernresonanzspektrograph besteht im wesentlichen aus einem großen Magneten, der das polarisierende Magnetfeld erzeugt, einem Hochfrequenzsender, der – analog wie in der optischen Spektroskopie die Lichtquelle – das elektromagnetische Störfeld liefert, einem Meßkopf mit der Probe und elektronischen Geräten, welche die Verstärkung und Demodulation des Signals besorgen. Der Meßkopf enthält Spulen, die vom Hochfrequenzsender gespiesen werden, womit die Probe einem magnetischen hochfrequenten Störfeld ausgesetzt wird, das in der Nähe der Resonanzbedingung im zu messenden System Quantensprünge induziert. Die dabei emittierte elektromagnetische Strahlung induziert in einer um die Probe angebrachten Empfängerspule, die von der Spenderspule mit äußerster Präzision entkoppelt ist, eine Hochfrequenzspannung, die von nachfolgenden Verstärkern bis auf das Hundertmillionenfache

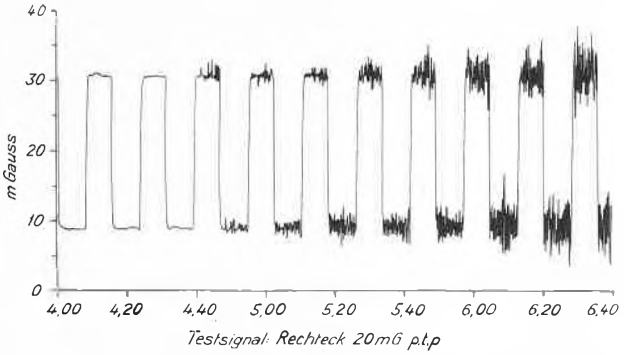


Abb. 2. Typische Magnetfeldschwankungen im Luftspalt eines Permanentmagneten von 6000 G, hervorgerufen durch die etwa 40 m entfernte Straßenbahn. (Das Rechtecksignal dient zur Eichung, vor 5 Uhr morgens sind die Magnetfeldschwankungen sehr klein, da dann die Straßenbahn nicht in Betrieb ist.) Für eine Auflösung von 10^8 sind diese Schwankungen weit über hundertmal zu groß.

verstärkt wird und nach der Demodulation in einem phasenempfindlichen Detektor auf einem Kathodenstrahloszillographen oder einem Recorder das Kernresonanzsignal liefert. Im Gegensatz zur optischen Spektroskopie wird in der Kernresonanzspektroskopie üblicherweise bei fester Frequenz gearbeitet, da es experimentell bequemer ist, das Magnetfeld zu variieren.

Um die Kernresonanzspektroskopie erfolgreich auf Probleme der Chemie anwenden zu können, erweist es sich als notwendig, ein äußerst hohes Auflösungsvermögen zu erreichen. Selbst für Routinearbeiten kann sich ein Auflösungsvermögen von $1 : 10^8$ als notwendig erweisen. Diese hohe Meßgenauigkeit stellt extreme Anforderungen an die zeitliche Stabilität des Hochfrequenzsenders und des statischen Magnetfeldes; ebenso muß am Ort der Probe das statische Magnetfeld außerordentlich homogen sein, was eine sehr sorgfältige Konstruktion des Magneten und des Meßkopfes bedingt. Im gebauten Spektrographen (vgl. Abb. 1) wurde das statische Magnetfeld durch einen Permanentmagneten von 6000 Gauß (Polschuhabstand 25 mm) erzeugt, der mit optisch ebenen und kratzerfreien Polschuhen aus reinem Eisen ausgerüstet ist (Streuung der Unebenheiten der Polschuhe: 0,1 μ rms). Speziell gerechnete Feldkorrekturspulen an der Oberfläche der Polschuhe dienen zur Korrektur des Randabfalls der magnetischen Feldstärke bis und mit zur vierten Ordnung.

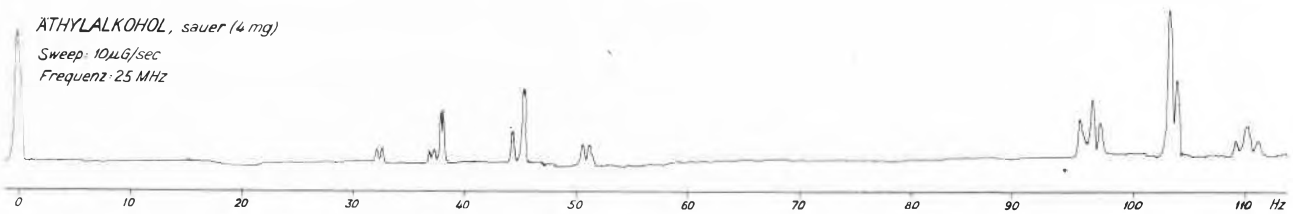


Abb. 3. Protonenresonanzspektrum von CH_3–CH_2–OH (mit etwas HCl angesäuert). Die Liniengruppe ganz links stammt von den Protonen der OH-Gruppe, die mittlere von den Protonen der CH_2-Gruppe, diejenige ganz rechts von den Protonen der CH_3-Gruppe. Durch Spin-Spin-Wechselwirkung erster Ordnung ist die CH_2-Gruppe durch die Nachbarschaft der CH_3-Gruppe mit dem Totalspin $I = 3/2$ in $2I + 1 = 4$ Linien, die der CH_3-Gruppe durch die CH_2-Gruppe (Totalspin $I = 2/2$, $2I + 1 = 3$) in 3 Linien aufgespalten. Durch Spin-Spin-Wechselwirkung höherer Ordnung ist jede dieser Linien weiter aufgespalten. Wegen dem durch das zugesetzte HCl katalysierten Austausch des OH-Protons zeigt die OH-Linie keine Aufspaltung.

Zufolge der großen magnetischen Störfelder der Umgebung (vgl. Abb. 2) von bis zu 10 mG (Breite einer Kernresonanzlinie bei einer Auflösung von 10^8 : 0,06 mG) und des großen Temperaturkoeffizienten des Magnetmaterials muß das Magnetfeld speziell stabilisert werden. Der für den gebauten Spektrographen entwickelte Magnetfeldstabilisator beruht auf dem Induktionsprinzip: die in zwei in der Nähe der Polschuhe angebrachten Spulen (vgl. Abb. 1) durch die Magnetfeldschwankungen induzierte Spannung wird in einem Galvanometerverstärker (Spannungsverstärkung $3 \cdot 10^8$, Rauschpegel am Eingang etwa 10^{-9} Volt) verstärkt und der in einem Servointegrator integrierte Ausgangsstrom in zwei weitere Spulen des Magneten gegeben. Das in diesen Spulen erzeugte Magnetfeld ergibt eine Gegenkopplung von 70 dB, was einer Reduktion der Magnetfeldschwankungen um einen Faktor von 3000 entspricht. Durch diesen Magnetfeldstabilisator konnte erreicht werden, daß selbst unter sehr ungünstigen äußeren Verhältnissen Kernresonanzspektren mit einer Auflösung von 1 bis $3 \cdot 10^{-8}$ im Routinebetrieb aufgenommen werden können.

Bei der Konstruktion des Spektrographen wurde spezielle Rücksicht genommen auf die Tatsache, daß zur Strukturaufklärung organischer Substanzen oftmals nur sehr geringe Quantitäten zur Verfügung stehen. Durch geeigneten Bau des Vorverstärkers und des Demodulators konnte das Signal-zu-Rausch-Verhältnis des Spektrographen nahe an das theoretisch erreichbare Optimum gebracht werden. Aus verschiedenen Gründen (Strahlungsdämpfung, zeitliche Instabilität des Magnetfeldes usw.) nimmt das maximal erreichbare Signal-zu-Rausch-Verhältnis mit zunehmender Auflösung bei sonst gleichen Bedingungen ab; trotzdem konnte erreicht werden, daß bei einem Auflösungsvermögen von 10^8 mit nur 1–4 mg Probesubstanz Kernresonanzspektren bei sehr gutem Signal-zu-Rausch-Verhältnis erhalten werden können.

Als Beispiel für die Leistungsfähigkeit des Spektrographen sei ein Protonenresonanzspektrum von Äthylalkohol angeführt (vgl. Abb. 3), die benötigte Substanzmenge betrug 4 mg, die erreichte Auflösung $1 \cdot 10^{-8}$.

Eine ausführliche Publikation über die Theorie und Konstruktion dieses Spektrographen erscheint an anderer Stelle[1].

H. Primas und Hs. H. Günthard
Organisch-Chemisches Laboratorium der ETH Zürich

[1] *Helv. Physica Acta* (im Druck); *Rev. Sci. Instr.* (im Druck).

Untersuchungen an Manganseimenten*

Über einige Untersuchungen an Manganknollen aus der Tiefsee ist kürzlich berichtet worden[1]. Inzwischen konnten die Untersuchungen auf weitere Knollen (Nrn. IV bis VI) aus dem Atlantischen und auf Mangansedimentproben (Nrn. I–III) aus dem Pazifischen Ozean ausgedehnt werden; die Fundorte sind in Tab. 1 angegeben. Tab. 2 enthält Angaben über die Mangan- und Eisengehalte und die Oxydationsgrade. Abb. 1 und 2 geben die Strichdiagramme der Röntgenaufnahmen (Guinier-Kamera FeK_α-Strahlung). Dargestellt sind nur die Linien der Manganverbindungen, die, wie früher beschrieben, durch Lösen der Proben in HCl-Hydroxylamin ermittelt wurden.

Wie Abb. 1 zeigt, treten auch bei den neuen Proben die beiden früher festgestellten Strukturtypen auf. Die Probe I zeigt ein Diagramm, wie es beim δ-MnO_2 erhalten wurde. Bei diesem sind die MnO_2-Schichten quasi als zweidimensionale Kristalle weitgehend ungeordnet angehäuft. Bei den Proben II bis IV treten neben den Prismenreflexen auch Basisreflexe auf, was für Manganite mit Doppelschichtstruktur charakteristisch ist. Bei der Probe IV (He_4) sind die Basisreflexe besonders scharf ausgebildet, was auf einen recht guten Ordnungs-

Tab. 1. Fundorte der Sedimente und Knollen[2]

Bezeichnung	Fundort
I (Jo)	Cape Johnson Guyot N 17°04′, W 177°15′; Tiefe 1930–2050 m
II (He_4)	Henderson Sea Mount N 25°15′, W 119°40′
III (Jas)	Jasper Sea Mount
IV (Gp)	Albatross Stat. Nr. 373 N 28°25′, W 61°05′ bzw. N 28°05′, W 60°49′; Tiefe 5500–5645 m
V (Gr)	
VI (A)	Albatross Stat. Nr. 4658 N 14°19′, W 81°24′; Tiefe 4960 m

Tab. 2. Zusammensetzung der Sedimente und Knollen in bezug auf Eisen und Mangan

Probe	% Mn	% Fe	Mn/Fe	Oxydationsgrad O : Mn
I (Jo)	20,8	12,2	1,73	1,95
II (He_4)	12,4	37,0*	0,33	1,83
III (Jas)	47,3	3,7*	13,1	1,85
IV (Gp)	17,3	11,3	1,56	1,93
V (Gr)	20,0	12,9	1,58	1,96
VI (A)	43,5	0,5	~90	1,77

* weitgehend Goethit

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 23. Februar 1957 anläßlich der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern.

[1] W. Buser und A. Grütter, *Schweiz. Mineralog. Petrograph. Mitt.* *36* (1956) 49–62.

[2] Für die Sedimentproben Nr. I–III danken wir Herrn R. W. Rex, Division 57 Marine, Geology und Geochemistry, Scripps Institution of La Jolla, California, und für die Knollenproben Nr. IV–VI den Herren Prof. Dr. H. Pettersson und Dr. F. Koczy, Oceanografiska Institutet, Göteborg.

grad hinweist. Bei den Proben III, IV und VI treten zusätzlich Pyramidenreflexe auf, was ebenfalls auf eine gute Ordnung der Schichten untereinander hinweist. Bei der Probe IV kamen wegen Koinzidenzen mit den stark überwiegenden FeOOH-Linien Prismen- und Pyramidenreflexe nicht sehr deutlich zum Ausdruck.

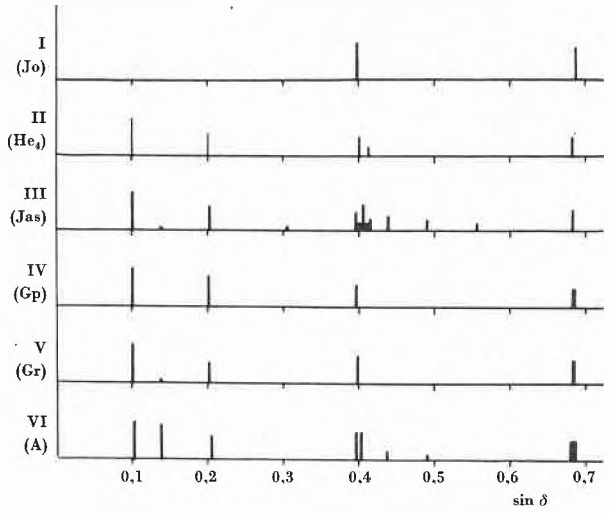


Abb. 1
Strichdiagramme von Manganverbindungen in Tiefseesedimenten

Eine Sonderstellung nimmt die Probe VI (A) ein. In Abb. 2 ist sie den Diagrammen zweier synthetischer Manganite gegenübergestellt, was zeigt, daß es sich bei Probe VI (A) um ein Gemisch der durch die beiden Manganite VII und VIII charakterisierten Kristallformen handelt. Diese unterscheiden sich in den Schichtabständen. VII (M_1) weist einen solchen von 9,7 Å auf, VIII (M_2) von 7,1 Å. M_1 und M_2 wurden aus Mischfällungen erhalten, indem das Mangan des Fe(III)-Mn(II)-Hydroxydgemisches durch Durchleiten von Sauerstoff oxydiert wurde. Diese Oxydation ist nicht vollständig. M_1 und M_2 unterscheiden sich auch im Mn(II)-Gehalt, der bei M_1 größer ist als bei M_2.

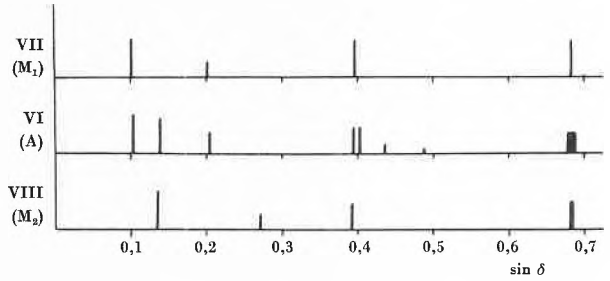


Abb. 2. Vergleich des Strichdiagramms von A mit denjenigen künstlicher Manganite (M_1 und M_2)

Nach diesen Ergebnissen treten bei Mangansedimenten der Tiefsee entweder Doppelschichtstrukturen oder δ-MnO_2-ähnliche Struktur auf.

A. Grütter und W. Buser

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 23. Mai: Prof. Dr. L. Velluz (U.C.L.A.F., Paris), Recherches sur les précalciférols. – 25. Mai: Zusammenkunft der chemischen Gesellschaften von Basel, Mülhausen, Nancy und Straßburg in Basel (Spezialprogramm). – 6. Juni: Prof. Dr. V. Prelog (ETH, Zürich), Thema noch offen.

Berner Chemische Gesellschaft. 23. Mai: Prof. Dr. C. A. Grob (Universität Basel), Elektrostatische Effekte in der organischen Chemie. – 24. Mai (gemeinsam mit dem physikalischen Kolloquium: Dr. J. Schubert Argonne National Laboratory, Lemont, USA) Radiation Hazards. – 13. Juni: Dr. H. Primas (Organisch-chemisches Laboratorium der ETH Zürich), Anwendungen der Kernresonanzspektroskopie in der Chemie.

Biochemische Vereinigung Bern. 16. Mai: Dr. J. Schubert (Argonne National Laboratory, Lemont, USA), Some Aspects on the Role of Trace Elements in Biochemistry.

Chemische Gesellschaft Zürich. 22. Mai: Prof. Dr. L. Velluz (U.C.L.A.F., Paris), Bis-hydroperoxydes steroides. – 5. Juni: Prof. Dr. M. Brenner (Basel), Thema noch offen.

Photographisches Kolloquium ETH. 23. Mai: Prof. Dr. M. Waldmeier (Eidgenössische Sternwarte, Zürich), Monochromatische Farbfilter und ihre Anwendung in der Astronomie (Hörsaal 22f). – 13. Juni: Prof. Dr. W. Eschenbach (Technische Hochschule, Darmstadt), Arbeiten und Ziele des Institutes für Druckmaschinen und Druckverfahren (Hörsaal 9e).

234. Diskussionstag des Schweizerischen Verbandes für die Materialprüfungen in der Technik. Am 24. Mai 1957 findet im Auditorium I der ETH in Zürich eine *Heizöl-Tagung* statt. 10.00 Uhr: Dr. H. Ruf (EMPA, Zürich), Heizöleigenschaften und Qualitätsrichtlinien. – 11.00 Uhr: T. M. B. Marshall (Shell Petroleum Co., London), Stability and Compatibility of Fuel Oils (vorgetragen in deutscher Sprache von Ing. E. Jann (Shell Switzerland, Zürich). – 15.00 Uhr: G. F. J. Murray (BP Trading Ltd., London), La corrosion à basse température par les gazes de combustion, dans les installations de chauffage au mazout.

Vorgängig der Diskussionstagung findet Donnerstag, den 23. Mai, eine Schulungstagung, veranstaltet vom Schweizerischen Kohlenhändlerverband (Heizölgruppe), statt (Hörsaal c des Physikgebäudes der ETH). – 10.00 Uhr: Filmvorführungen: The New Explorers (Suche nach Erdöl); Rig 20 (Löschen einer in Brand geratenen Erdölsonde); 3000 m tief (Bohren nach Erdöl). – 14.15 Uhr: Obering. K. Schilling (Fa. Ing. W. Oertli AG, Dübendorf), Die Ölfeuerung für Zentralheizungs- und Industrieanlagen. – 16.00 Uhr: Besichtigung der Fabrik für Ölfeuerungsanlagen der Firma Ing. W. Oertli AG in Dübendorf.

Schweizerische Gesellschaft für Präventivmedizin und Gesellschaft Schweizerischer Schulärzte. Die beiden Gesellschaften veranstalten am 25./26. Mai 1957 im Kollegiengebäude der Universität Basel eine Tagung: *Chemikalien in Luft, Wasser und Nahrung.* Samstag, den 25. Mai, 15.00 Uhr: Prof. Dr. Ph. Drinker (Harvard School of Public Health, Boston), Prob-

lems of Air Pollution in Big Cities. – 15.45 Uhr: Prof. Dr. med. F. EICHHOLTZ (Pharmakologisches Institut, Heidelberg), Toxische Zusätze in den Nahrungsmitteln. – 16.45 Uhr: Dr. E. MÄRKI (EAWAG, Zürich), Chemische Verunreinigungen des Wassers. – *Aktuelle Probleme der Schulhygiene.* 17.30 Uhr: Prof. Dr. med. E. ROSSI (Kinderspital, Bern), Rhumatisme à l'âge scolaire. – Sonntag, den 26. Mai, 10.15 Uhr: Prof. Dr. R. MEILI (Bern), Psychohygiene im Schul- und Pubertätsalter; psychologisch-pädagogische Aspekte. – 11.00 Uhr: Dr. med. A. FRIEDEMANN (Biel), Psychohygiene im Schul- und Pubertätsalter; medizinisch-psychologische Aspekte.

Getreidechemiker-Tagung. Die Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung e.V. führt an ihrem Geschäftssitz im Römerhaus, Detmold, am Schützenberg 9, in der Zeit vom 4. bis 6. Juni 1957 eine Getreidechemiker-Tagung durch, an welcher 19 Referenten aus verschiedenen Ländern über Probleme der Getreidechemie sprechen. Mit der Tagung sind eine Ausstellung über Getreideforschungsstätten in der Welt sowie eine Zeitschriften- und Bücherschau über die einschlägige Fachliteratur verbunden. Zur Teilnahme sind auch der Arbeitsgemeinschaft nicht angehörende Chemiker bei Entrichtung einer Teilnahmegebühr eingeladen. Tagungsprogramme sind bei der Veranstalterin und für Mitglieder des SChV bei der Geschäftsstelle des SChV, Seefeldstraße 8, Zürich 8, erhältlich.

Der *XIe Congrès International de l'organisation scientifique* findet vom 24. bis 28. Juni 1957 im Maison de la Chimie in Paris statt. Thema: Les réalisations concrètes d'entreprises et d'organismes collectifs dans le domaine de l'organisation scientifique et les vues d'avenir devant l'evolution technique et sociale. Der Kongreß wird organisiert vom Comité National de l'Organisation Française, 57, rue de Babylone, Paris.

XXX. Internationaler Kongreß für Industrielle Chemie. Mitglieder des SChV können Programme für diesen in der Zeit vom 17. bis 24. September 1957 in Athen stattfindenden Kongreß bei der Geschäftsstelle des SChV, Seefeldstraße 8, Zürich 8, beziehen.

Chronique Chronik Cronaca

Eidgenössische Technische Hochschule. Der Bundesrat hat dem Rücktrittsgesuch von Dr. R. STAUB, o. Professor für Geologie, auf den 1. Oktober 1957 unter bester Verdankung der geleisteten Dienste entsprochen. Er hat Dr. P. BERNAYS, ao. Professor für höhere Mathematik, Dr. O. JAAG, ao. Professor für spezielle Botanik und Direktor der Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz, Dr. A. LINDER, ao. Professor für mathematische Statistik, sowie Dr. K. STEIGER, ao. Professor für Arzneiforschung und Arzneizubereitung (galenische Pharmazie), für eine weitere Amtsdauer auf 1. Oktober 1957 wiedergewählt. Ferner hat er den Privatdozenten Dr. K. MÜHLETHALER (Elektronenmikroskopie) und Dr. F. RUCH (Zytologie) in Würdigung ihrer dem Unterricht an der ETH geleisteten Dienste den Titel eines Professors verliehen.

Prof. Dr. Rolf Meier 60jährig. Am 7. April konnte Prof. Dr. ROLF MEIER, Leiter der biologischen Abteilung der Ciba AG und Professor für Pathologische Physiologie an der Universität Basel, seinen 60. Geburtstag feiern. Als außerordentlich erfolgreicher Forscher hat er die biologische Abteilung der Ciba gefördert und entwickelt, was ihm in Fachkreisen hohe Anerkennung gebracht hat. Er ist besonders bekannt durch seine grundlegenden Arbeiten über die optimalen Wirkungsbedingungen für Arzneimittel und die Physiologie der Abwehrvorgänge. Die Deutsche Pharmakologische Gesellschaft hat ihm die Ehrenmitgliedschaft verliehen.

Sandoz AG, Basel. Die Generalversammlung der Sandoz AG fand am 4. April 1957 in Basel unter dem Vorsitz von Dr. H. LEEMANN statt. Sie beschloß den für den Neubau des Instituts für physikalische Chemie an der ETH vorgesehenen Beitrag von 400000 auf 450000 Franken zu erhöhen. Aus einem Referat von Direktor C. M. JACOTTET über die finanzielle Struktur des Sandoz-Konzerns war zu entnehmen, daß die Firma im vergangenen Jahre 19 Millionen Franken allein am Stammsitz für die Forschung aufgewendet hat. Direktor Dr. A. RHEINER äußerte sich u. a. zur Nachwuchsfrage. Die Erhebungen zeigen, daß in einigen Jahren ein akuter Mangel an Chemikern vorauszusehen ist. Eine noch nicht abgeschlossene Umfrage in der schweizerischen chemischen Industrie, bei den Hochschulen und öffentlichen Diensten lassen voraussehen, daß bei gleichmäßig anhaltender Steigerung der industriellen Tätigkeit in den nächsten fünf bis zehn Jahren schätzungsweise zwischen 30 und 50% weniger Chemiker die schweizerischen Hochschulen verlassen werden, als dem voraussichtlichen Bedarf entspricht.

Internationale Vereinigung für Kybernetik. Am 6. Januar 1957 konstituierte sich in Namur die Association Internationale de Cybernétique. Die Vereinigung hat das Ziel, zwischen den Forschern, die in den verschiedenen Ländern auf dem Gebiete der Kybernetik tätig sind, eine Verbindung zu schaffen und die Kybernetik als Wissenschaft und in ihren technischen Anwendungen zu fördern. Als Präsident amtet Professor G. R. BOULANGER (Belgien).

Prof. Dr. Dr. h.c. Niels Bohr, langjähriger Ordinarius für theoretische Physik an der Universität Kopenhagen, Nobelpreisträger für Physik 1932, erhielt als erster den «Atoms for Peace Award» in der Höhe von 75000 $. Dieser Preis wird jährlich aus einer Stiftung zum Gedächtnis an H. und E. FORD dem Forscher zuteil, der die größten Beiträge zur friedlichen Verwertung der Atomenergie geleistet hat.

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

Neue Mitglieder

Berneralpen Milchgesellschaft Stalden, Konolfingen
Zuckerfabrik & Raffinerie Aarberg AG, Aarberg BE

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

Sommertagung

Samstag, den 22. Juni 1957, im Bad Attisholz (Solothurn)

Thema: Cellulosefabrikation

10.30 Uhr: **Tonfilm** über Cellulose-, Holzschliff- und Papierherstellung: *So wird Papier gemacht*, anschließend

Kurzvorträge:

Dr. H. BUCHER (Attisholz), *Über die Morphologie von Holz und Holzfasern*

Dr. M. RUTISHAUSER (Attisholz), *Die technische Herstellung von Holzfaserstoffen (Cellulose, Halbcellulose und Holzschliff)*

Dipl. Chem. M. DUBACH (Attisholz), *Die industrielle Verwertung der Sulfitablauge*

Diskussion

14.15 Uhr: *Besichtigung der Cellulosefabrik Attisholz AG*

Ende etwa 17.00 Uhr

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 23. Januar 1957

J. A. A. KETELAAR (Universität Amsterdam), *Das Infrarotspektrum von komprimierten Gasen und Flüssigkeiten. Stoßkomplexe*

Zweiatomige Moleküle, welche (wie z. B. H_2, O_2, N_2) kein Dipolmoment besitzen, können bekanntlich kein Licht durch reine Änderung der Schwingungs- oder Rotationsenergie absorbieren oder emittieren, und ihre Spektren weisen daher keine Rotations- und Schwingungsbanden auf. Bei höheren Drucken zeigt jedoch das Absorptionsspektrum Schwingungsbanden, deren Intensität dem Quadrat des Druckes proportional ist. Diese druckinduzierte Absorption wird durch die Deformation verursacht, welche die symmetrischen Moleküle während des Zusammenstoßes erleiden. Bei Gemischen von z. B. CO_2 mit H_2, O_2 oder N_2 treten im Infrarotspektrum neue Banden auf, deren Frequenz gleich ist der Summe der Schwingungsfrequenz des zweiatomigen Moleküls und der Frequenz einer der beiden infrarot-aktiven Schwingungen des CO_2. Diese Banden sind auf simultane Schwingungsübergänge zurückzuführen, bei denen ein Energiequant von zwei Molekülen aufgenommen wird, die sich in einem sehr geringen Abstand voneinander befinden. Sie sind also als Schwingungsbanden des Stoßkomplexes aufzufassen. Diese infrarot-aktiven simultanen Übergänge kommen dadurch zustande, daß das symmetrische zweiatomige Molekül polarisiert wird durch das elektrische Feld des verhältnismäßig starken (durch seine beiden Teildipole bedingten) Quadrupolmoments des CO_2. Die Berechnung zeigt, daß diese durch elektrische Kräfte bewirkte Polarisation die Deformation durch die Abstoßungskräfte bei weitem übertrifft.

Auch bei Flüssigkeitsgemischen kommen solche simultane Übergänge vor. Bei Mischungen von CS_2 mit einer Substanz X (wobei z. B. X = Br_2, CCl_4, S_2Br_2 usw.) beobachtet man auf beiden Seiten der intensiven ν_3-Bande des CS_2 ($\nu_3 = 1515$ cm^{-1}) neue Banden mit den Frequenzen $1515 \pm \nu_x$ cm^{-1} (wobei ν_x die Schwingungsfrequenzen von X bezeichnet). Man erhält so ein vollständiges Spektrum von X, dessen Banden aber um die Frequenz ν_3 des CS_2 verschoben sind und somit in einen Frequenzbereich zu liegen kommen, der mit der üblichen Infrarottechnik leicht untersucht werden kann. Dieses neuartige Molekülspektrum, das simultane Spektrum, kann allerdings nur in den Fällen aufgenommen werden, in denen beide Komponenten des Gemisches in Schichtdicken von etwa 1 cm genügend transparent sind. Das simultane Spektrum, das aus einer Superposition des Schwingungsspektrums von X und der Schwingungsfrequenz ν_3 des CS_2 besteht, ist in gewisser Hinsicht dem Raman-Spektrum analog, das eine Kombination mit der Frequenz der eingestrahlten Quecksilberlinie darstellt. Im simultanen Spektrum von Flüssigkeitsgemischen beobachtet man sowohl Summen- wie auch Differenzbanden, deren Intensitätsverhältnis proportional zu $\exp h\nu_x/kT$ ist. Bei den obenerwähnten gasförmigen Gemischen mit CO_2 erhält man dagegen nur die Summenbanden, weil in diesem Fall $h\nu_x$ viel größer ist als kT.

Bei höheren Drucken zeigen Wasserstoff und Gemische von Wasserstoff mit z. B. Argon und Stickstoff auch das druckinduzierte reine Rotationsspektrum. Aus der Halbwertsbreite der Rotationsbanden und der Abhängigkeit von der Temperatur kann auf die mittlere Lebensdauer der Stoßkomplexe geschlossen werden. Aus der 200-cm^{-1}-Bande des reinen Wasserstoffs ergibt sich eine Lebensdauer von etwa 10^{-13} Sekunden, in guter Übereinstimmung mit dem aus der relativen Geschwindigkeit berechneten Wert. *N. Ibl*

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Anorganische Chemie. 9. Auflage. Von W. KLEMM. Sammlung Göschen, Band 37. 184 + 20 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1956. Broschiert DM 2.40. – Das Werkchen vermittelt in didaktisch bewährter Form der Darstellung eine erste Einführung in die anorganische Chemie. Es spricht für sich, daß die vorliegende 9. Auflage bereits knapp zwei Jahre nach der 8. Auflage erscheint. *P. Koller*

Ion Exchange Technology. Herausgegeben von F. C. NACHOD und J. SCHUBERT. X + 660 Seiten. Academic Press Inc., Publishers, New York 1956. Gebunden $ 15.00. – In der umfangreichen Literatur über den Ionenaustausch fehlte bis jetzt ein zusammenfassendes Werk über die technologische Seite dieses Gebietes. Auf Grund der zahlreichen praktischen Anwendungen darf man den Ionenaustausch vom verfahrenstechnischen Standpunkt aus als Einheitsoperation betrachten. Dem Bedürfnis nach einer entsprechenden Darstellung derselben kommt das vorliegende Werk in willkommener Weise entgegen. Obwohl es sich um ein Gemeinschaftswerk von 32 amerikanischen Fachleuten handelt, macht es dank der guten Koordinierung seitens der beiden Herausgeber einen geschlossenen Eindruck. – Der erste Teil handelt von den technischen Grundlagen des Ionenaustausches, so von den hiefür verwendeten Kunstharzen und den Apparaturen und Verfahren. Der zweite, umfangreichere Teil gilt den technischen Anwendungen, die in einige Hauptgruppen gegliedert sind. Außer für die Wasserreinigung werden die Ionenaustauscher vielfach in der Metallurgie zur Gewinnung von Metallen, wie zum Beispiel Chrom und Kupfer, aus Lösungen angewandt. Weitere Gebiete sind die Gewinnung seltener Erden und die Verwendung als Katalysatoren, die allerdings in der Hauptsache noch auf das Laboratorium beschränkt ist. Auch in der organischen und der Biochemie macht man von Ionenaustauschern ausgedehnten Gebrauch, so bei der Reinigung von Zuckerlösungen und vielen organischen, pharmazeutischen und biologischen Produkten. – Die Auswahl und Anordnung des Stoffes ist so getroffen, daß das Werk sowohl als Lehrbuch wie auch als Nachschlagewerk für technische Chemiker und Ingenieure dienen kann. *A. Bieler*

Light Scattering in Physical Chemistry. Von K. A. STACEY. VIII + 230 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1956. Gebunden 40 s. – Der Verfasser hat sich die Aufgabe gestellt, die Theorie und die Anwendung der Lichtstreuungsmessung geschlossen zur Darstellung zu bringen. Diese Meßtechnik, obschon in ihren Grundlagen seit langem bekannt, hat sich erst in neuerer Zeit zu einem wirksamen Hilfsmittel moderner Forschung entwickelt, insbesondere auf dem Gebiet hochmolekularer Verbindungen. Die apparativen Einrichtungen und die experimentellen Methoden zur Bestimmung des Gewichts und der Gestalt großer Moleküle werden ausführlich besprochen und die Vorteile der Lichtstreuungsmessung auf Grund von Vergleichen mit anderen bewährten Methoden diskutiert. Besondere Bedeutung kommt ihr zu beim Studium von Aggregations- und Polymerisationsvorgängen, ganz speziell bei der Erforschung deren Kinetik. Es ist dem Verfasser gelungen, dem Leser die Technik der Lichtstreuungsmessung klar vor Augen zu führen. Das Buch vermittelt sowohl dem Forscher als auch dem Praktiker manche wertvolle Anregung. Es bleibt indessen zu hoffen, daß der Autor bei einer Neuauflage auch andere wichtige Anwendungsmöglichkeiten in seine Monographie einbezieht, von denen hier noch nicht die Rede ist, z. B. die Erforschung des Reifprozesses in photgraphischen Silberhalogenidgelatineemulsionen mit Hilfe der Nephelometrie.
H. Ammann

Recent Progress in Hormone Research, Vol. 12. Herausgegeben von G. PINCUS. VI + 453 Seiten. Academic Press Inc., New York 1956. Gebunden $ 10.00. – Der vorliegende Band der bekannten Reihe enthält die Vorträge und Diskussionen der «Laurentian Hormone Conference» vom Herbst 1955. Vier Hauptthemen wurden behandelt: I. Biosynthese und Stoffwechsel der Hormone; II. Hormone und Stoffwechsel; III. Hypophysenhormone; IV. Sexualhormone. Es ist im Rahmen einer kurzen Besprechung unmöglich, der Fülle des gebotenen Materials gerecht zu werden. Der Fachmann mag aus der folgenden Aufzählung der Titel, Autoren und Institute entnehmen, welchen Nutzen er auf seinem Spezialgebiet von den Beiträgen erwarten kann: Natur und Stoffwechsel von Schilddrüsenhormonen (ROCHE und MICHEL, Collège de France); Nebennierenmark und Biosynthese der Adrenaline (HAGEN und WELCH, Yale University); Biogenese der Sterine und Steroidhormone (HEARD, BLIGH, CANN, JELLINCK, O'DONNELL, RAO und WEBB, McGill University); Zur Biogenese der Steroidhormone der Nebenniere (HAYANO, SABA, DORFMAN und HECHTER, Worcester Foundation); Enzymatische Mechanismen im Hormonstoffwechsel: I. Oxydo-Reduktion des Steroidgerüsts (TOMKINS), II. Mechanismus der Bildung von Hormonglukuronosiden (ISSELBACHER, beide National Institute of Arthritis and Metabolic Diseases, Bethesda); Wirkung von Steroiden auf den Hirnstoffwechsel des Menschen (GORDAN, University of California); Aldosteron im Wasser- und Elektrolythaushalt des Menschen (LUETSCHER, Stanford University); Funktion des Insulins und anderer regulierender Faktoren in der Peptidbildung durch tierische Zellen (KRAHL, University of Chicago); Harngonadotrophin des Menschen (ALBERT, Mayo Clinic); Hormonale Steuerung der Melaninpigmentierung (LERNER und TAKAHASHI, Yale University); Hypophysäre Syndrome des Menschen (ESCAMILLA, University of California); Das männliche Sexualhormon und seine Rolle in der Fortpflanzung (MANN, Cambridge, England); Klinische Untersuchungen über die Hormonsekretion des Hodens (LEACH, MADDOCK, TOKUYAMA, PAULSEN und NELSON, Wayne University und Iowa State Carnegie Institution). In bezug auf das hohe Niveau der Beiträge, der kritischen Diskussionen und der Ausstattung entspricht der neue Band völlig den Erwartungen, die bei dieser wertvollen Publikationsreihe im Laufe der Jahre zur Tradition geworden sind, und der Spezialist auf diesem Gebiet wird ihn ebenso unentbehrlich finden wie die vorhergehenden Bände. *R. Borth*

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

The First One Hundred and Fifty Years. A History of John Wiley and Sons, Inc., 1807–1957. The House of Wiley. XXV + 242 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1957. Gebunden $ 7.50.

Heterocyclic Compounds, Vol. 6. Von R. C. ELDERFIELD. VII + 753 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1957. Gebunden $ 25.00.

Biochemie. Einführung in ihre Dynamik. Von E. BALDWIN. 356 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1957. Gebunden DM 26.40.

Kombinierter Widerstands- und Lichtbogen-Vakuumofen zur Verarbeitung von Titanschwamm. Von H. WINTERHAGER. *Erforschung neuer Wege zur Darstellung von Titanmetall*. Von R. SCHWARZ. Nr. 289 der Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen. 34 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1957. Geheftet DM 9.70.

Gemengereaktionen und Glasschmelze. Nr. 319 der Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrministeriums Nordrhein-Westfalen. Von C. KRÖGER. 109 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1957. Geheftet DM 26.–.

Hormones, Brain Function, and Behavior. Proceedings of a Conference on Neuroendocrinology, Held at Arden House, Harriman, New York 1956. Herausgegeben von H. HOAGLAND. 257 Seiten. Academic Press Inc., Publishers, New York 1957. Gebunden $ 7.00.

Properties of Petroleum Reservoir Fluids. Von E. J. BURCIK. IX + 190 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1957. Gebunden $ 7.50.

The Harvey Lectures, Series 51 (1955–1956). Herausgegeben von The Harvey Society of New York. XIV + 298 Seiten. Academic Press Inc., Publishers, New York 1957. Gebunden $ 7.50.

Die Arbeitsweise des Blei-Akkumulators. 36 Seiten. Herausgegeben von der Accumulatoren-Fabrik Oerlikon, 1957.

Mein Mann und das Atom. Von LAURA FERMI. 288 Seiten. Verlag Eugen Diederichs, Düsseldorf 1957. Gebunden DM 13.80.

The Principles and Applications of Polarography and Other Electroanalytical Processes. Von G. W. C. MILNER. XXVII + 729 Seiten. Verlag Longmans Green & Co., London/New York/Toronto 1957. Gebunden 90/–.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Die schweizerischen Exporte chemischer Erzeugnisse für die Monate Februar und März 1957 zeigt Tab. 1.

Die gesamtschweizerische Ausfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen, zeigt Tab. 2, wobei zu Vergleichszwecken die Korrespondenzperiode des Jahres 1956 angeführt wird.

Tab. 1

Warengruppe	Februar 1957	März 1957	Januar bis März 1956	Januar bis März 1957
	Exportwerte in 1000 Franken			
a) Apotheker- und Drogeriewaren	49490	47633	122881	146702
b) Chemikalien*	14561	17918	44702	48356
c) Farbwaren	27943	27638	69952	80344
d) Technische Fette, Öle usw.**	2523	3324	8042	8506
Total	94517	96513	245577	283908
Zum Vergleich 1956	77263	92418		

Tab. 2

Exportgruppen	Januar bis März 1957	Januar bis März 1956
	in 1000 Franken	
a) Maschinenindustrie	354579	305377
b) Uhrenindustrie	259279	229777
c) Chemische Industrie	283908	245577
d) Textilindustrie	265885	248799
e) Übrige Industrien	456075	396253
Total	1619726	1425783

Die schweizerischen Einfuhren chemischer Erzeugnisse ergaben in den Monaten Februar und März 1957 folgendes Resultat:

Tab. 3

Warengruppe	Februar 1957	März 1957	Januar bis März 1956	Januar bis März 1957
	Exportwerte in 1000 Franken			
a) Apotheker- und Drogeriewaren	11819	10829	24529	35420
b) Chemikalien*	28535	28685	71302	89949
c) Farbwaren	5348	5227	13567	16718
d) Technische Fette, Öle usw.**	11008	11874	19668	34177
Total	56710	56615	129066	176264

* ohne Zollpositionen 1065b, 1084a/b
** ohne Zollpositionen 1126–1128a

Ende Januar 1957 konnte zwischen der Schweiz und der *Türkei* ein drittes Deblockageabkommen abgeschlossen werden, welches die Heimschaffung der in der Zeit vom 1. Februar 1956 bis 31. Januar 1957 fällig gewordenen Forderungen erlaubt. Im allgemeinen läßt sich im Verkehr mit der Türkei keine Besserung, eher noch eine Verschlechterung feststellen. Bei neuen Ausfuhren ist daher größte Zurückhaltung geboten.

Am 2. März 1957 konnte im Schoße der Commission mixte franco-suisse eine Bereinigung verschiedener hängiger Fragen erreicht werden. Bei dieser Gelegenheit wurde endlich auch eine Verständigung über die schweizerischen Farbstoffausfuhren nach Frankreich erzielt, wobei zu hoffen bleibt, daß die französische Verwaltung zu einer reibungslosen Abwicklung Hand bietet.

Der französisch-schweizerische Warenverkehr im allgemeinen ist durch die Mitte März französischerseits getroffenen Maßnahmen erneut einer Belastung ausgesetzt worden. Zu erwähnen sind die Einführung des Lizenzzwanges auch für liberalisierte Waren, die Beschränkung der Gültigkeit der Lizenz auf drei Monate und die Errichtung eines Depots von 25 % des Importwertes bei Stellung des Importbegehrens. Da sich diese Maßnahmen gegen alle Länder richten und zur Behebung der sehr schwierigen französischen Devisensituation ergriffen wurden, dürften wenig Aussichten bestehen, in nächster Zeit Erleichterungen erwirken zu können.

Gewisse Sorgen bereitet zurzeit der Zahlungsverkehr mit *Kolumbien*, welchem Lande gegenüber die schweizerischen Exporteure aufgelaufene Forderungen von schätzungsweise 27 bis 28 Millionen Franken aufweisen. Daran partizipiert die chemische Industrie mit einem maßgebenden Anteil. Ein schweizerisches Bankenkonsortium hat kürzlich zwecks Abtragung der schweizerischen Forderungen mit der kolumbianischen Regierung eine ähnliche Lösung vereinbart, wie sie zwischen Kolumbien und den Vereinigten Staaten und Deutschland abgemacht wurde. Danach erhält der Gläubiger 60 % seiner Forderung in Devisen ausbezahlt, während er für 40 % sogenannte «pagarés» mit einer Laufzeit von maximal 30 Monaten, verzinslich zu 4 %, zu übernehmen hat.

Am 25. März 1957 ist in Rom der Vertrag über den *Gemeinsamen Markt* von den sechs Staaten: Deutschland, Frankreich, Italien, Belgien, Luxemburg und den Niederlanden, unterzeichnet worden. Um eine wirtschaftliche Teilung Europas zu vermeiden, was einer Schwächung seines Potentials gleichkäme, werden zurzeit im Rahmen der OECE Verhandlungen zur Errichtung einer europäischen Freihandelszone geführt, der alle OECE-Mitglieder angehören sollen. Die Schweiz nimmt an diesen Besprechungen aktiven Anteil, und auch die chemische Industrie der Schweiz befaßt sich eingehend mit den für sie eminent wichtigen Fragen.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Farbstoffe

A. Azofarbstoffe

1. Saure Monoazofarbstoffe

Sandoz AG, Basel:

316753 (53). Aus diazotierten 1-Amino-4-oxybenzol-2-sulfonsäuren (in der Oxygruppe substituiert) und 2-Phenylamino-8-oxynaphtalin-6-sulfonsäuren (sauer gekuppelt). Lichtechte rote Töne auf Wolle, Seide und Polyamiden.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main:

318199 (P 52). Kupplung von 1-Arylpyrazolonen, die im Arylrest die Gruppe $-SO_2-CH=CH_2$ enthalten, mit Diazoverbindungen. Aus schwach alkalischem oder neutralem Bad auf Wolle, Baumwolle, Acetatseide und Polyamiden echte Töne.

2. Dis- und Polyazofarbstoffe

Sandoz AG, Basel:

316755 (53). Substantive Disazofarbstoffe, aus diazotierter 4-Amino-1,1′-azobenzol-3,4′-disulfonsäure, 2-Amino-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure, einer Aminobenzolsulfonsäure und einer Halogentriazinverbindung. Echte scharlachfarbene bis rote Töne.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main:

317464 (P 51). Kupplung des Monoazofarbstoffes aus einer diazotierten Amino-8-oxynaphtalinsulfonsäure und 3,3′-Dioxydiphenylamin mit 2 Mol Diazoverbindung. Lichtechte tiefe Brauntöne auf Leder.

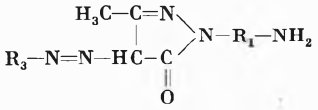
3. Beizenfarbstoffe

a) Für Baumwolle

Sandoz AG, Basel:

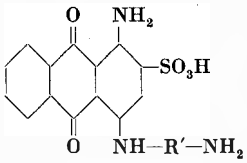
316161 (53). Aus 1 Mol der Tetrazoverbindung aus einem 4,4'-Diamino-3,3'-dialkoxy-1,1'-diphenyl, 1 Mol einer 1,8-Dioxynaphtalinsulfonsäure und 1 Mol einer 2-Acylamino-5-oxynaphtalin-1,7-disulfonsäure und Kupferung. Echte lebhafte blaue Töne.

316747 (52). Aus 1 Mol Cyanurhalogenid, 1 Mol der Aminoazoverbindung der Formel



(a)

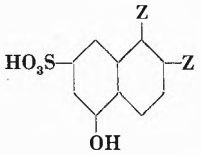
1 Mol des Cu-Komplexes aus einer Aminoazoverbindung der Zusammensetzung (a) und 1 Mol eines Amins der Formel



Substantiv auf Baumwolle und Viscose.

317118 (53). Metallhaltige Polyazofarbstoffe aus einer diazotierten Nitro-1-aminobenzol-2-carbonsäure, einer Oxynaphtalinsulfonsäure, Reduktion der Nitrogruppe und Diazotierung, Kupplung mit einer Mittelkomponente, Weiterdiazotierung, Kupplung mit einer Oxynaphtalinsulfonsäure und Metallisierung. Blaue bis graue echte Töne.

318198 (53). Aus 1 Mol der Diazoverbindung aus einem Aminoazostilbenfarbstoff und 1 Mol des Farbstoffes der Formel



worin ein Z die Hydroxylgruppe und das andere Z die Gruppe –N=N–R bedeutet, und Metallisierung. Echte graue, blaue bis olivgrüne Töne.

318449 (53). Aus der Tetrazoverbindung von Diaminen der Formel $H_2N \cdot R \cdot R \cdot NH_2$ (R = Phenyl) und 2 Mol einer 1-Amino-2-alkoxynaphtalin-6-sulfonsäure, Tetrazotierung, Kupplung mit 2 Mol einer Naphtolsulfonsäure und Metallisierung. Echte graue Töne.

Ciba AG, Basel:

318448 (53). Dis- und Polyazofarbstoffe, aus diazotiertem Aminoazofarbstoffen der Formel $R_1 \cdot N_2 \cdot R_2 \cdot NHCO \cdot NH \cdot R_3 \cdot NH_2$, worin R_1 einen Salicylsäurerest, R_2 und R_3 einen Benzolrest bedeuten, und Azokomponenten. Gute Affinität zu Cellulose, kräftige Töne und gute Echtheiten; metallisierbar.

319236 (53). Kupferung von Farbstoffen aus Tetrazodiphenylen und 1-Alkylamino-8-oxynaphtalin-3,6-disulfonsäuren. Echte grünstichig blaue Töne.

b) Für Wolle

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main:

316748 (P 52). Kupplung von Diazoverbindungen mit 1-Arylpyrazolonen, welche im Arylrest die Gruppe $-SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OSO_3H$ enthalten. Naßechte Färbungen auf Wolle, Polyamiden, Baumwolle, Viscose und Acetatseide; metallisierbar.

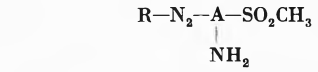
Ciba AG, Basel:

317120 (53). Verkettung von 2 Mol verschiedener Azofarbstoffe, von denen der eine eine einzige freie Sulfonsäuregruppe und der andere weder Sulfonsäure- noch Carboxylgruppen enthält und mindestens einer eine Sulfon-, Sulfonsäurearylester- oder Sulfonsäureamidgruppe aufweist, durch 1 Atom eines Metalles. Gute Echtheiten. Auch für Superpolyamide und Polyacrylnitril geeignet.

317466 (53). Verkettung von 2 Mol eines eine aromatisch gebundene $-SO_2NH_2$-Gruppe enthaltenden Monoazofarbstoffes der Pyrazolonreihe mit 1 Atom Metall. Gut wasserlösliche Farbstoffe, gleichmäßig echte Färbungen, auch auf Leder und Superpolyamiden.

317468 (53). Verkettung von 2 Mol Farbstoff aus 2-Diazo-1-oxybenzol-5-sulfonsäureamid und 1,3-Diphenyl-5-pyrazolon durch 1 Atom Metall. Wasserlöslich. Zum Färben und Bedrucken von Wolle, Seide, Polyamiden und Polyacrylnitril. Gut lichtecht.

317469 (53). Behandlung von sulfonsäure- und carboxylgruppenfreien Monoazofarbstoffen der Formel



worin R einen Oxybenzolrest und A einen Naphtalinrest bedeutet, mit Kobalt abgebenden Mitteln. Wasserlöslich. Für Seide, Wolle, Leder und Superpolyamide.

317903 (53). Einwirkung metallabgebender Mittel auf Farbstoffe der Formel $HO–R_1–N_2–P_z–R_2–X$, worin R_1 einen Benzolrest mit SO_2NH_2-Gruppe, P_2 einen 5-Pyrazolonrest, R_2 einen Arylrest und X eine Säureamidgruppe bedeutet. Für Wolle, Seide, Leder, Polyamide und Polyacrylnitril. Färbbar aus schwach alkalischem, neutralem oder schwach saurem Bad.

319234 (53). Metallisierung von Monoazofarbstoffen, die von Sulfonsäure- und Carboxylgruppen frei sind und der Formel $HO–R_1–N_2–P_z–R_2$ entsprechen, worin R_1 einen Benzolrest, P_z einen Pyrazolonrest und R_2 einen bizyklischen aromatischen Rest bedeuten, wobei mindestens eine $–SO_2NH_2$-Gruppe vorhanden ist. Für Seide, Wolle, Leder und Hochpolymere.

319235 (53). Umsetzung von 1 Mol eines metallfreien, metallisierbaren Monoazofarbstoffes mit einer komplexen Chromverbindung eines Monoazofarbstoffes (1 : 1-Komplex). Beide Farbstoffe müssen frei sein von Carbonsäuregruppen, funktionell abgewandelten Sulfonsäuregruppen und von Sulfonsäuregruppen. Für Wolle, Seide, Leder und Hochpolymere.

319237 (53). Verketten von zwei Molekülen verschiedener Monoazofarbstoffe mit 1 Atom Kobalt. Der Farbstoff enthält mindestens eine Sulfonsäureamidgruppe. Für Seide, Wolle, Leder und Hochpolymere.

Sandoz AG, Basel:

317467 (53). Aus der Diazoverbindung aus einem eine Sulfongruppe tragenden Amin und einem Tetramethylenphenyl-3-methyl-5-pyrazolon und Metallisierung. Echte Gelb- bis Rottöne.

316750 (53). Kobalthaltiger Farbstoff der Acetoacetylamino-alkanreihe, durch Kupplung der Diazoverbindung aus einem sulfonamidgruppenhaltigen Amin mit einem Acetoacetylaminoalkan und Nachbehandlung mit Kobaltverbindungen. Echte grünstichiggelbe Töne auf Wolle, Seide, Leder und Polyamiden.

316751 (53). Aus 1 Mol Diazobenzol, das eine substituierte Sulfonylgruppe und eine Oxy- oder Methoxygruppe aufweist, und 1 Mol eines Cyanphenyl-5-pyrazolons. Auf Wolle nachchromiert egale volle Orange- und Rottöne mit vorzüglichen Echtheiten, desgleichen auf Polyamiden.

316752 (53). Aus der Diazoverbindung eines Aminobenzols, das in *ortho*-Stellung zur Aminogruppe einen zur Metallkomplexbildung befähigenden Substituenten aufweist, und einem 2-Naphtol-3-carbonsäureamid. Nachchromiert echte egale und volle Bordeaux-, Braun-, Violett- und Grautöne.

316754 (53). Kupplung der Diazoverbindung aus einem 2-Amino-1-oxybenzolsulfonsäure-(3'-methoxy)-propylamid mit 2-Naphtol und Behandlung des Farbstoffes mit einem metallabgebenden Mittel derart, daß 2 Moleküle Farbstoff an ein Atom Metall gebunden werden.

317119 (53). Verkettung von 2 Mol Farbstoff aus einem diazotierten Nitramin und einem Sulfamidophenyl-3-methylpyrazolon durch 1 Atom Chrom. Echte Töne auf Wolle, Seide und Polyamiden.

4. Azofarbstoffe für Acetatseide

Ciba AG, Basel:

316749 (53). Umsetzung von komplex gebundenes Metall enthaltenden Azofarbstoffen, die frei sind von Sulfonsäure- und von nicht in *ortho*-Stellung zu einer Azogruppe stehenden Carboxylgruppen, mit N-haltigen Basen ohne Farbstoffcharakter, bis zur Bildung von Basensalzen der Metallkomplexsäuren. Für Harze, Wachse, Lacke, zum Spinnfärben von Acetatseide sowie zum Färben von synthetischen Polymeren. Sehr lichtecht.

Eastman Kodak Comp., Rochester (USA):

317901 (P 51). Aus 2-Diazo-5-nitrothiazolen und einem Phenylamin, in welchem von jeder Aminogruppe ein H-Atom durch einen organischen Rest substituiert ist. Echte Blautöne, auch auf Polyamiden.

317904 (P 53). *Idem*, aber mit disubstituierten Aminen als Kupplungskomponenten.

317465 (P 51). *Idem*, aber mit solchen disubstituierten Aminen, bei welchen ein H durch einen nichtzyklischen Rest, das andere H durch eine zyklischen Rest ersetzt ist.

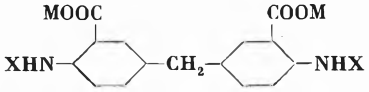
Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main:

317902 (P 52). Kupplung von diazotierten, eine Alkoxygruppe tragenden Aminobenzolsulfonamiden, welche in der Sulfonamidgruppe durch Kohlenwasserstoffreste substituiert sind, mit Acylessigsäurephenylamiden. Für Lacke, Kunstmassen, Kerzen und zum Spinnfärben. Echte Gelbtöne.

5. *Diazoaminoverbindungen*

Compagnie Française des Matières Colorantes, Paris:

315126 (P 52). Kondensation einer Diazo- oder Tetrazoverbindung mit einer Verbindung der Formel



worin M Wasserstoff oder Metall und X Alkyl bedeutet. Speziell für Textildruck geeignet.

B. Anthrachinonfarbstoffe

1. *Saure Wollfarbstoffe*

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

317121 (P 52). Umsetzung von 1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfonsäure mit hydroaromatischen Diaminen, derart, daß nur eine Aminogruppe des Diamins reagiert, und Acylierung der Reaktionsprodukte. Klare Nuancen und gute Lichtechtheit.

J. R. Geigy AG, Basel:

317905 (53). Umsetzung von 1 Mol eines in 1- und 5-Stellung austauschbare Substituenten aufweisenden Anthrachinons mit 2 Mol 4-Amino-4'-methyldiphenylsulfid und Sulfonierung. Gutes Ziehvermögen aus neutralem Bad.

Sandoz AG, Basel:

317906 (53). 1-Amino-4-oxyanthrachinon-sulfonsäuren, durch Einleiten von 1-Amino-4-bromanthrachinon-sulfonsäuren in borhaltige Schwefelsäure. Gute Echtheit auf «Orlon».

2. *Küpenfarbstoffe*

a) Carbazole

Cassella Farbwerke Mainkur AG, Frankfurt am Main:

319239 (P 52). Behandlung von Arylamino-acedianthronen mit carbazolierenden und halogenierenden Mitteln.

Ciba AG, Basel:

319240 (53). Umsetzung von 5,5'-Diamino-1,1'-dianthrimidocarbazol mit 1-Amino-anthrachinon-2-carbonsäuren. Für pflanzliche und tierische Fasern sowie für Polyamide.

b) Andere Ringsysteme

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein:

317122 (P 52). Umsetzung von wasserlöslichen primären Monoaminen der Anthrachinonreihe mit halogenierten Chinazolinen. Gute Affinität zur Faser, klare Töne.

318200 (P 52). Umsetzung von 7,8-Phtaloyl-isatosäureanhydriden mit Hydrazin zu Diacylhydraziden und Dehydratisierung der letzteren unter Ringschluß zu Di-(1-amino-anthrachinonyl-2)-oxdiazolen. Sehr reine Endstoffe.

3. *Leukoester*

Durand & Huguenin AG, Basel:

315597 (53). Umsetzung von schwer veresterbaren Anthrachinonküpenfarbstoffen mit Chlorsulfonsäure in Gegenwart von Fe, Ni, Co oder Cu und einer Mischung aus einem Dialkylformamid und Methylen-bis-(N,N-diäthylcyclohexylamin).

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main:

316756 (P 52). Wasserlösliche Sulfochloressigestersalze von Leukoküpenfarbstoffen, aus Küpenfarbstoffen und Sulfochloressigsäurehalogeniden und Überführung der Ester in wasserlösliche Salze.

4. *Anthrachinonpigmente*

Sandoz AG, Basel:

317470 (53). Aus 5-Amino-1,9-isothiazolanthron und mehrkernigen halogenierten Oxoverbindungen. Zum Druck von Textilien, Färben von plastischen Massen und Spinnfärben von Viscose und Acetatseide.

317471 (53). Aus 1,4-Diaminoanthrachinon-2-alkyl- oder -aryläthern und funktionellen Abkömmlingen aromatischer Carbonsäuren. Für Papierfärbung und Textildruck.

E. I. Du Pont de Nemours & Comp., Wilmington:

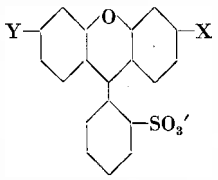
319238 (P 51). 1,4-Diamino-2,3-anthrachinon-dicarbonsäureimid, durch Behandlung des entsprechenden Dicarbonsäure-dinitrils mit konz. Schwefelsäure. Kann nachträglich am Imidstickstoff alkyliert werden. Für Polyäthylen-terephtalsäureester; lichtechte Blautöne.

C. Andere Farbstoffe

1. *Triphenylmethanfarbstoffe*

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main:

318826 (P 51). Unsymmetrische Triphenylmethanfarbstoffe, durch Umsetzung von Verbindungen mit der Struktur



worin X einen austauschbaren Rest und Y eine substituierte Aminogruppe bedeutet, mit Aminen. Echte Blau- und Violettöne.

2. *Phtalocyanine*

Imperial Chemical Industries Ltd, London:

317123 (P 52). Tetra-aza-porphine, durch Erhitzen eines alkylsubstituierten Fumarsäuredinitrils mit einem Magnesiumalkoholat. Verwendbar als Pigmente sowie als Zwischenprodukte zur Herstellung anderer Porphine durch Metallaustausch.

J. R. Geigy AG, Basel:

318450 (53). Vermahlen von Kupferphtalocyanin mit Salzen in Gegenwart fester, nicht polymerer Kohlenwasserstoffe und Entfernung des Mahlsubstrates. Gibt feindisperse, nicht flokulierende Pigmente.

E. I. Du Pont de Nemours & Comp., Wilmington:

318451 (P 53). Leukokupferphtalocyanin, durch Umsetzung von 1,3-Diimino-iso-indolin mit einem Cuprisalz in inertem Lösemittel bei 55 bis 95 °C.

J. R. Geigy AG, Basel:

317473 (53). Behandlung von 4-Oxydiphenylaminen mit Alkalipolysulfiden der Formel M_2S_{5-7}. Auf Cellulose reine rotbraune Töne.

3. *Naphtochinone*

Sandoz AG, Basel:

317472 (53). Behandlung von 2,3-Dihalogen-5-nitro-1,4-naphtochinonen mit reduzierenden Mitteln in konz. Schwefelsäure. Die entstandenen Dihalogen-naphtochinonimine färben Celluloseesterfasern und Polyesterfasern in echten Violettönen.

Pigmente

Titangesellschaft mbH, Leverkusen-Bayerwerk:

317907 (P 52). Umsetzung von Titantetrachlorid mit freiem Sauerstoff enthaltenden Gasen und kleine Mengen einer Si und Halogen enthaltenden Verbindung bei 900 bis 1050 °C und Kalzinieren bei 1100 bis 1300 °C. Geringe Neigung zum «Abkreiden» und zum Verfärben.

Kunstseide

Courtaulds Limited, London:

315546 (P 52). Ein Viscosefaden wird schraubenförmig aufgewickelt, die Wicklung durch Einleiten eines Wärmeträgers erhitzt und ein Behandlungsmedium in Wärmeaustausch mit dem Wärmeträger ins Innere der Fadenwicklung geleitet und derart erhitzt auf die Wicklung aufgebracht.

315549 (P 52). Lösung von Acrylnitrilpolymeren in einem Salz und Wasser enthaltenden Lösemittel, mit einem Zusatz einer mit Wasser mischbaren organischen Verbindung mit alkoholischer Hydroxylgruppe.

The Chemstrand Corp., Decatur (USA):

315548 (P 50). Faserspinnlösung, enthaltend 90 bis 98 Gew. % Acrylnitril-Mischpolymer, 0,01 bis 5 % Schwefelsäure und als Lösungsmittel ein N-dialkylsubstituiertes Acylamid.

315842 (P 51). Herstellung einer Spinnlösung aus einem Acrylnitrilpolymer, einem Polymerisat einer Verbindung, die einen heterozyklischen N-Ring und eine polymerisierbare monoolefinische Gruppe in einer Seitenkette enthält, und Dimethylacetamid als Lösemittel.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG, Wuppertal-Elberfeld:

316127 (P 52). Vorbereiten für das Spinnen von Polyestern, indem man das lösemittelhaltige Polykondensat zu Bändern gießt, diese abschreckt, schnitzelt und bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes unter Vakuum und in Gegenwart eines inerten Gases erhitzt.

316128 (P 52). Polyacrylnitrillösung, enthaltend ein Gemisch von Dimethylformamid und einem aliphatischen Diester, z. B. Methylenglykoldiacetat.

American Patents Corp., Panama:

316686 (52). Verspinnen von Proteinlösungen und Härtung der Fäden. Vor dem Verspinnen läßt man das Protein eine lösliche Stickstoffverbindung und eine damit kombinierbare Fettsubstanz absorbieren.

Crylor, Paris:

316688 (P 53). Kunstfaden aus einem Gemisch von 10 bis 30 % homopolymerem Vinylacetat und einem Acrylnitrilpolymerisat. Gut anfärbbar.

Industrial Rayon Corp., Cleveland (USA):

317068 (P 52). Verspinnen einer Polyacrylnitrillösung, die Äthylencarbonat und Wasser enthält, in eine heiße Äthylencarbonatlösung und Verstrecken der Fäden.

Imperial Chemical Industries Ltd., London:

318167 (P 52). Verspinnen einer Lösung, die ein Acrylnitril-Pfropfpolymerisat, Äthylencarbonat und Wasser enthält. Gutes Ziehvermögen für Farbstoffe.

Inventa AG für Forschung und Patentverwertung, Luzern:

318168 (53). Fäden aus Polyamid. Die Polymerisation erfolgt in Gegenwart von Wasser in einer Menge von max. 1 % in geschlossenem Gefäß unter Druck und das Verspinnen unter Beibehaltung des gesamten Wassergehaltes.

Société Rhodiaceta, Paris:

318169 (P 53). Fäden mit Längskanälen, durch Schmelzspinnen von synthetischen Polymeren, aus Mehrlochdüsen, deren Lochgruppen so angeordnet sind, daß die Fäden sofort nach Austritt aus den Öffnungen verschweißen, worauf der plastische Fluß der Fäden sofort abgestoppt wird.

Ing. A. Maurer S.A., Bern:

318766 (54). Frisch gesponnene Fäden werden zur Nachbehandlung von einer gemeinsamen Transportwalze aus abwechslungsweise über eine Behandlungswalze und eine Waschwalze geführt.

E. I. Du Pont de Nemours & Comp., Wilmington:

319179 (P 51). Verspinnen einer Viscose, die einen Äther der Formel $RO-(CH_2 \cdot CH_2-O)_n-R'$, worin R einen Kohlenwasserstoffrest, R' Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest und n 1, 2, 3 oder 4 bedeutet, in ein saures Fällbad.

E. Meyer

Mitteilungen aus Handel und Industrie

Neuer Leitfähigkeitsmesser Type LBR bzw. LBR/B

Die Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten Doz. Dr. habil. K. Slevogt und Peter Dörffel, Weilheim (Oberbayern), haben ihren bekannten und vielhundertfach bewährten Leitfähigkeitsmesser in verschiedenen Punkten wesentlich verbessert.

Die neuen Merkmale der jetzigen Ausführung sind: 1. Erweiterung des Meßbereiches für Widerstände von 0,1 Ohm bis 1000 Megohm. 2. Meßbereich für Leitfähigkeiten bei Verwendung entsprechender Elektroden von 100 Siemens bis 0,001 μS. 3. Genauigkeitserhöhung auf 0,5 bis 1 %. 4. Skala von 1 bis 10 linear geteilt. 5. Meßbereich für Kondensatoren von 1 pF bis 1 μF. 6. Anzeigeempfindlichkeit 2×10^{-3}. 7. Anschlußmöglichkeit für Außennormale. Durch diese wesentlichen Verbesserungen wird das Gerät noch größere Einsatzmöglichkeiten haben, zumal es jetzt schon an ein Präzisionsgerät heranreicht.

Die bewährten Meßfrequenzen von 50 Hz und 3 kHz wurden beibehalten. Die Messung der Leitfähigkeit kann nach Umschaltung des entsprechenden Schalters direkt in Siemens abgelesen werden. Mit welchem Faktor der abgelesene Skalenwert zu multiplizieren ist, wird durch die Schalterstellung, in der die Messung erfolgte, automatisch angezeigt. Für die Anzeige des Brückenminimums wurde der magische Fächer, der sich bestens bewährt hat, beibehalten. Darüber hinaus kann zusätzlich ein Zeigerinstrument zur Anzeige angeschlossen werden.

Der Übersichtlichkeit wegen ist die Frontplatte des Gerätes farbig beschriftet. Widerstandsmessung in Ohm = weiß; Leitfähigkeitsmessung = rot.

Das Gerät wird in zwei Ausführungen geliefert. Die Type LBR ist ein Laborgerät mit Netzanschluß 110 bis 220 V, während die Type LBR/B zusätzlich mit einem 6-V-Batterieanschluß versehen ist, um ambulante, netzunabhängige Messungen ausführen zu können. Zur Lösung aller in der Praxis auftretenden Probleme steht ein reichhaltiges Meßzellenprogramm zur Verfügung.

CHIMIA

Volumen 11 Fasc. 6 1957 Pag. 141–172

Probleme der Brotmehluntersuchung*

Von Dr. S. GOLDSTEIN

Mühlen-Aktiengesellschaft, Interlaken

Inhaltsübersicht

1 Die Zusammensetzung des Weizenmehls
2 Die Brotbereitung
3 Probleme der Brotmehluntersuchung
4 Probleme der Backfähigkeit des Brotmehles
41 Die Eiweiße des Mehles und ihre Beziehung zur Backfähigkeit
42 Die Stärke des Mehles und ihre Beziehung zur Backfähigkeit
43 Die Lipoide des Mehles und ihre Beziehung zur Backfähigkeit
44 Zusammenfassung
5 Schlußbetrachtung

1 Die Zusammensetzung des Weizenmehls

Das Weizenmehl ist ein kompliziertes Gemisch von hoch- und niedermolekularen Substanzen. Es verdankt seine besondere Eignung zur Brotbereitung seinem hohen Gehalt an hochpolymeren, quellbaren und wasserunlöslichen Stoffen, die dem Weizenbrot die charakteristische lockere und schwammartige Struktur verleihen. Diese Struktur ist die Ursache der leichten Bekömmlichkeit und Verdaulichkeit des Weizenbrotes. Tab. 1 enthält die mittlere Zusammensetzung eines zu 70% ausgemahlenen Weizenmehles.

Tab. 1. Mittlere Zusammensetzung eines zu 70% ausgemahlenen Weizenmehles (in Prozent)

Stärke	68	~ 82%
Roheiweiß	11	
Pentosane	3	
Rohfaser	0,3	
Zucker	1,8	
Rohfett	1,3	
Asche	0,6	
Wasser	14,0	
	100,0%	

Das Weizenmehl enthält demnach in der lufttrockenen Substanz rund 82% und in der Trockensubstanz rund 95% hochmolekulare Substanzen, die größtenteils wasserunlöslich sind.

Wird aus dem Mehl die Stärke mittels eines feinen Wasserstrahls ausgewaschen, so bleibt das wasserunlösliche Eiweiß als zusammenhängende Substanz zurück, welche die mechanischen Eigenschaften eines Stücks Gummi besitzt, d. h. sie ist dehnbar und elastisch. Das wasserunlösliche Weizeneiweiß wird als *Kleber* bezeichnet. Aus allen anderen Getreidearten läßt sich mittels der soeben beschriebenen Methode kein Kleber gewinnen.

Der Weizenkleber verleiht dem Teig durch seine elastischen Eigenschaften ein stabiles Gerüst. Ihm ist in der Hauptsache die Ausbildung der schwammartigen, zellulären Struktur des Weizenbrotes zu verdanken, wodurch sich der Weizen unter allen Getreidearten als Brotgetreide eine dominierende Stellung erobert hat.

Einen entscheidenden Anteil an den Vorgängen, die zur Brotbildung führen, haben die *Mehlenzyme*, von denen hier nur zwei Gruppen erwähnt seien: die *Proteinasen*, die eiweißabbauenden Enzyme, und die *Amylasen*, welche die Stärke zu Dextrinen und Malzzucker abbauen.

2 Die Brotbereitung

Wird Mehl mit 60 bis 70% seines Gewichtes an Wasser gemischt, so entsteht eine plastische und elastische Masse, der Brotteig. Das Mehleiweiß nimmt unter starker Quellung etwa die Hälfte des Wassers auf, wobei sich die Proteinpartikel zu einem dreidimensionalen Netzwerk vereinigen, in welches die nur schwach gequollenen Stärkekörner eingebettet sind. Der Bäcker vermischt den Teig mit *Hefe*, welche die Aufgabe der Teiglockerung übernimmt. Die Hefe vergärt vorerst die im Mehl bereits ursprünglich vorhandenen Zucker und Oligosaccharide. Sobald diese präexistenten Zucker vergärt sind, beginnt die Hefe die Maltose zu vergären. Die Maltose wird durch die Amylasen vom Beginn der Teigbereitung an fortlaufend neu aus der Stärke gebildet. Abb. 1 zeigt die Bildung und Vergärung der Maltose.

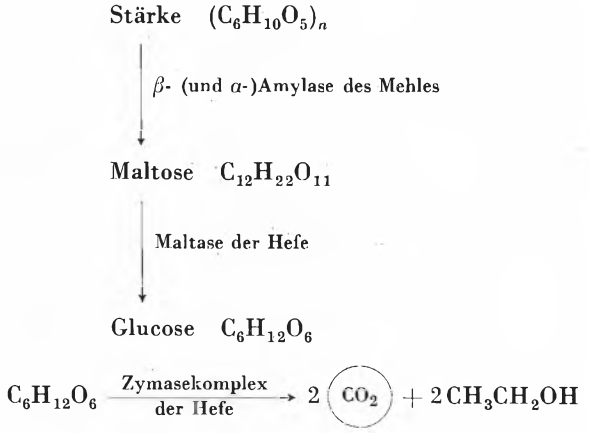


Abb. 1. Bildung und Vergärung der Maltose im Hefeteig

* Nach einem am 11. Februar 1957 im Agrikulturchemischen Kolloquium der ETH Zürich gehaltenen Vortrag.

Durch Mehlenzyme wird die Stärke teilweise zu Maltose abgebaut, welche durch Hefeenzyme zu CO_2 und Äthylalkohol vergoren wird. Der Alkohol ist bei der Technologie der Brotbereitung ein Nebenprodukt, das beim Backprozeß verdunstet. Wichtig für die Brotbereitung ist die Bildung von CO_2, welches den Teig auflockert, wobei dieser sein Volumen vergrößert und eine schaumartige Struktur annimmt. Sobald das gelockerte Teigstück in den Ofen gelangt, wird der Kleber durch die Ofenhitze koaguliert, die Stärke dagegen absorbiert das vom Kleber abgegebene Wasser, wobei sie verkleistert. Das Resultat des Backprozesses ist eine Stabilisierung der schaumartigen Teigstruktur.

Das vom Bäcker angestrebte Ideal ist die Herstellung eines geschmacklich einwandfreien Brotes von großem Volumen und regelmäßiger feiner Porung. Das Volumen des Brotes ist Ausdruck seiner Lockerung und steht damit im Zusammenhang mit seiner Bekömmlichkeit.

Unter *Backfähigkeit* eines Mehles versteht man seine Eignung zur Brotbereitung. Ein gut backfähiges Mehl muß zwei Voraussetzungen erfüllen:

a) Es muß einen Teig liefern, der bei Zusatz von einwandfreier Hefe genügend Kohlendioxyd entwickelt, und zwar bis zu dem Moment, wo der Teig in den Ofen gelangt sowie im ersten Stadium des Backprozesses.
b) Der Teig muß imstande sein, die Hauptmenge des gebildeten Kohlendioxyds zurückzuhalten, denn nur dann entsteht ein gelockertes Brot von großem Volumen.

Die *Backfähigkeit* eines Mehles oder seine Eignung zur Brotbereitung läßt sich demnach durch die beiden Begriffe *Gasbildungsvermögen* und *Gashaltungsvermögen* charakterisieren.

Das *Gasbildungsvermögen* wird in der Praxis auch als *Trieb* bezeichnet. Konstante Hefequalität vorausgesetzt, ist die Gasbildung abhängig vom Gehalt des Mehles an α- und β-Amylase, vom Gehalt an mechanisch beschädigten Stärkekörnern sowie von der Angreifbarkeit (Feinstruktur) der Stärke.

Das *Gashaltungsvermögen* ist in erster Linie von der Kleberqualität abhängig. Die verschiedenen Weizensorten unterscheiden sich stark in ihrer Kleberqualität. Schwache Weizensorten liefern einen Kleber, der wie Leim fast nur dehnbar und kaum elastisch ist. Starke Weizensorten enthalten einen Kleber, der in seiner Elastizität einem Gummiband gleicht. Das Backergebnis hängt stark davon ab, ob der Teig während der Endgärung und im Ofen die erzeugte Kohlensäure gut hält. Ein schlechter Kleber läßt viel Gas entweichen und gibt kleine Gebäcke. Ein guter Kleber macht die Hüllen der Kohlensäurebläschen gasdicht und gibt zugleich ihrem Drucke elastisch nach. So entsteht bei genügend starker Kohlendioxydentwicklung ein großes, wohlgeformtes Gebäck.

Abb. 2 zeigt, wie die Brotbereitung praktisch in der Bäckerei durchgeführt wird.

Bei der *indirekten Teigführung* wird nur ein Drittel des Gesamtmehles zusammen mit wenig Hefe und Wasser zu einem *Vorteig* geknetet, der eine lange, meist achtstündige Gärzeit durchmacht. Danach wird der Vorteig mit den restlichen zwei Dritteln des Mehles und mit Salz und Wasser zum endgültigen Teig geknetet, welcher anschließend einer Ruhezeit von etwa einer Stunde überlassen wird. Während der Teigruhe wird zwei- bis dreimal von Hand oder maschinell das Kohlendioxyd aus dem gärenden Teig ausgestoßen. Sodann wird der Teig in einzelne Stücke aufgeteilt, welche nochmals intensiv durchgeknetet oder «aufgewirkt» und schließlich zu den Brotformen fassoniert werden. Die geformten Teigstücke werden nun nochmals einer endgültigen Gärung, der «Stückgare» oder «Endgare» unterworfen, während der sie ihr Volumen vergrößern und eine regelmäßige Porosität ausbilden. Nach der 20 bis 30 Minuten dauernden Endgare werden die Teigstücke in den Backofen geschoben, wo sie ihr Volumen nochmals vergrößern, einmal infolge der intensiven CO_2-Bildung, die im Ofen weitergeht, bis die Enzyme durch die Hitze inaktiviert werden, ferner infolge der thermischen Expansion der Gase. Der Backprozeß dauert etwa eine Stunde.

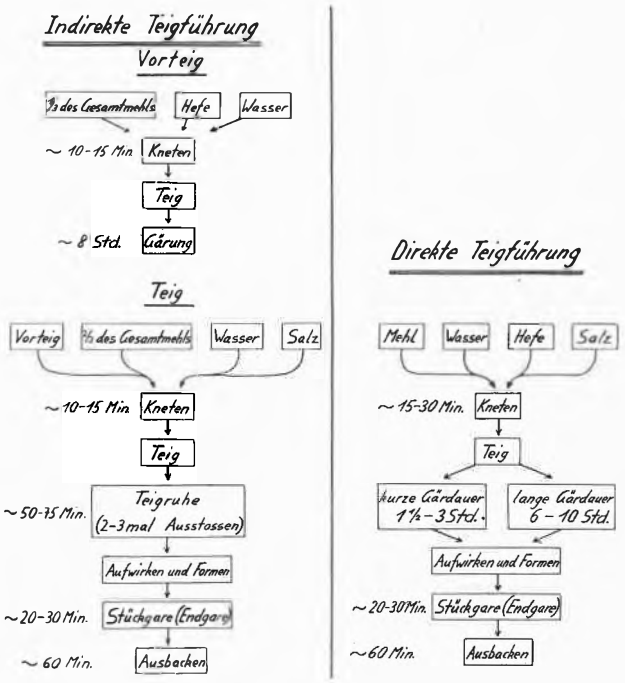


Abb. 2. Schematische Darstellung des Brotherstellungsprozesses

Bei der *direkten Teigführung* wird auf die Bildung eines Vorteigs verzichtet, d. h. es wird das gesamte Mehl mit Hefe, Wasser und Salz zum Teig geknetet, der einer kürzeren (1½- bis 3stündigen) oder längeren (6- bis 10stündigen) Gärzeit unterworfen wird. Danach wird der Teig wie bei der indirekten Teigführung weiterverarbeitet. Bei der kurzen direkten Teigführung wird mehr Hefe verwendet als bei der langen direkten und bei der indirekten Teigführung.

Der Zweck der Bildung eines Vorteiges bei der indirekten Teigführung ist einmal eine Hefeersparnis, da während der langen Gärzeit sich die Hefe im Vorteig vermehrt, ferner die Bildung von Aromastoffen.

Durch die etwas umständlichen und zeitraubenden Manipulationen der langen Teigruhe, des Ausstoßens, Aufwirkens und der Stückgare wird der Teig physikalisch-chemisch verändert, d.h. in einen optimalen Zustand gebracht, den man als *Teigreife* bezeichnet. Ein Teig ist reif, wenn sein Kleber einen optimalen Quellungs- und Elastizitätszustand angenommen hat, der ihn zur optimalen Gashaltung befähigt, und wenn gleichzeitig die Gasproduktion eine möglichst hohe Intensität erreicht hat. Wenn ein Teig verbacken wird, entweder bevor oder nachdem er seine Reife erlangt hat, entsteht ein Brot von ungenügendem Volumen und mangelhafter Porenbeschaffenheit. Die Verhältnisse sind etwas vereinfachend in folgender Abbildung dargestellt.

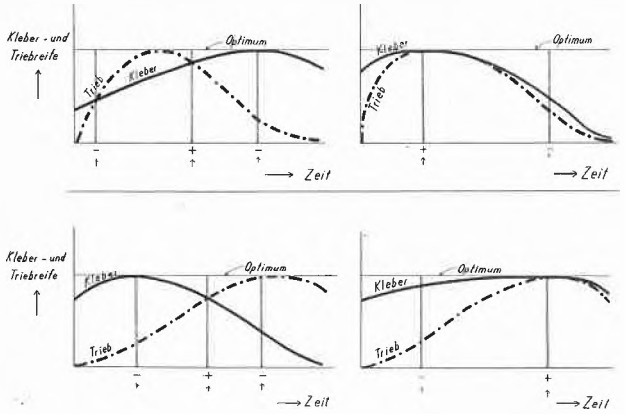


Abb. 3. Kleber- und Triebreife des Teiges in Abhängigkeit von der Zeit (Zeit der Teigentwicklung von der Knetmaschine bis zum Ofenschieben)

Die Darstellung zeigt, daß die Kunst des Bäckers zum Teil darin besteht, den Zeitpunkt scharf zu erfassen, zu welchem die Teigstücke in den Ofen gelangen müssen. In der rechten Bildhälfte sind Teige bzw. Mehle dargestellt, bei denen die Optima der Kleberreife und der Gasentwicklung (Triebreife) zeitlich zusammenfallen (oben rechts kleberschwaches, unten rechts kleberstarkes Mehl). Solche Mehle sind leichter zu behandeln als die in der linken Bildhälfte dargestellten, bei denen die beiden Optima zu verschiedenen Zeiten erreicht werden. Der richtige Zeitpunkt des Ofenschiebens (+) ist hier durch *den* Schnittpunkt der beiden Kurven gegeben, der am nächsten beim Optimum liegt. Geschieht das Ofenschieben zu früh oder wird der richtige Zeitpunkt verpaßt (–), so ergeben sich qualitativ ungenügende Brote. Die Darstellung läßt auch erkennen, daß es mit den meisten in der Praxis auftretenden Mehlen möglich sein sollte, ein qualitativ zufriedenstellendes Brot herzustellen, wenn man die Gärführung den Eigenschaften des Mehles anpaßt.

Es ist noch nicht abgeklärt, welche physikalischen und chemischen Vorgänge die Teigreife bewirken. Die durch das Kneten bewirkte Teigverfestigung und bessere Elastizität hängt vielleicht mit der Schaffung neuer chemischer Bindungen zwischen den einzelnen Proteinmolekeln zusammen. Offenbar sind auch Stoffwechselprodukte der Hefegärung, wie z.B. der Alkohol, an der Verbesserung der physikalischen Teigeigenschaften mitbeteiligt, die bei der Teigreife beobachtet wird[1,2].

Die Biochemie des Brotbereitungsprozesses wurde in ausführlichen[3,4,5] und zusammenfassenden Darstellungen[1,6,7,8,9,10] beschrieben.

3 Probleme der Brotmehluntersuchung

Eine Aufgabe, die sich die Getreidechemiker schon frühzeitig gestellt haben, ist die möglichst zuverlässige Voraussage der Backfähigkeit der Mehle.

Die naheliegendste und scheinbar zuverlässigste Untersuchungsmethode ist der Backversuch. Der an ein und demselben Mehl durchgeführte Backversuch kann jedoch je nach der Methode und Geschicklichkeit des Bäckers recht verschieden ausfallen und ist somit keine objektive Untersuchungsmethode. Zudem läßt weder ein gutes noch ein schlechtes Backergebnis erkennen, welche Faktoren für sein Zustandekommen verantwortlich sind.

Besseren Einblick in die Backfähigkeit eines Mehles erhält man erst, wenn man das Gashaltungsvermögen eines Mehles und sein Gasbildungsvermögen getrennt voneinander untersucht. Der Backversuch kann dann als ergänzende Untersuchung von Nutzen sein.

Für die Beurteilung des Gashaltungsvermögens haben sich *physikalische Meßverfahren,* die *am ganzen Teig* durchgeführt werden, besonders gut bewährt. Es sind die physikalischen Eigenschaften eines Teiges, die bei der Technologie der Brotbereitung den Ausschlag geben[1,3,11,12,13]. Diesen physikalischen Teigeigenschaften liegt natürlich ein bestimmter Chemismus der Mehlbestandteile zugrunde. Dieser Chemismus ist jedoch derart kompliziert, daß es heute nur beschränkt möglich ist, aus chemischen Einzelanalysen von Mehlbestandteilen das Verhalten des Mehles bei der Brotbereitung vorauszusagen. Solche Voraussagen werden aber durch physikalische Messungen, die sich auf den Teig als Ganzes erstrecken, ermöglicht.

[1] J. Cunningham, *Chem. & Ind. 1953*, 163.
[2] R. W. Cawley und E. W. Hullet, *ib. 1955*, 1424.
[3] D. W. Kent-Jones und A. J. Amos, *Modern Cereal Chemistry*, Liverpool 1947.
[4] M. P. Neumann, neubearbeitet von P. F. Pelshenke, *Brotgetreide und Brot*, Berlin und Hamburg 1954.
[5] M. Rohrlich und G. Brückner, *Das Getreide*, Berlin 1956.
[6] F. W. Geddes, in *Advances Enzymol. 6* (1946) 415.
[7] E. Kneen und R. M. Sandstedt, in *Enzymes and Their Role in Wheat Technology*, herausgegeben von J. A. Anderson, New York 1946.
[8] L. Atkin, A. S. Schultz und C. N. Frey, in *ib.*
[9] J. A. Johnson und B. S. Miller, *Bakers Digest 26* (1952) 45.
[10] J. W. Pence, *J. Agr. Food Chem. 1* (1953) 157.
[11] I. Hlynka, *Bakers Digest 29* (1955) 27.
[12] C. W. Brabender, *ib. 30* (1956) Nr. 2, 37.
[13] B. S. Miller und J. A. Johnson, *ib. 30* (1956) Nr. 3, 33.

Ein physikalischer Meßapparat, der die bei der *Teigmischung* einzuhaltenden Maßnahmen ermittelt, ist der *Farinograph* (Abb. 4).

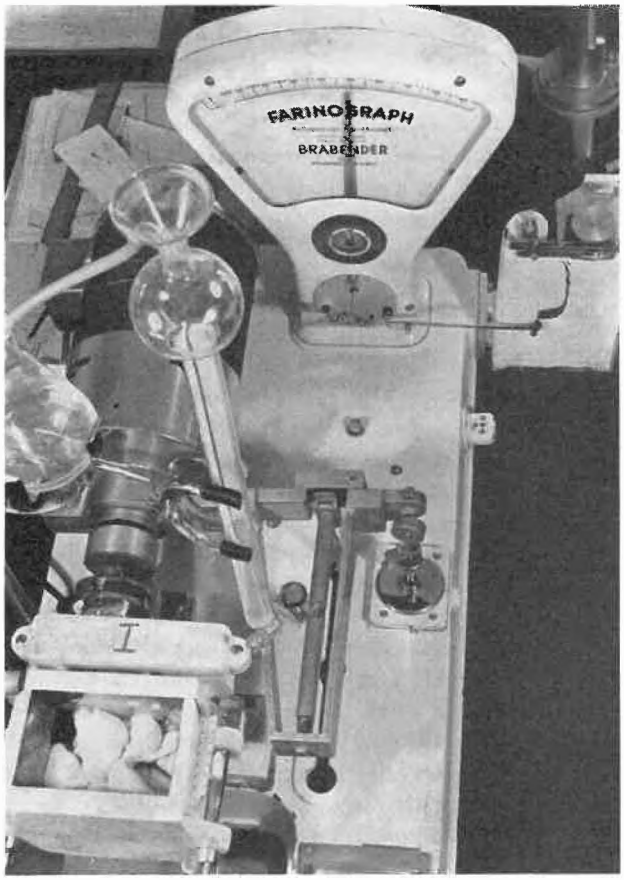


Abb. 4. Brabender-Farinograph (Photo reproduziert mit Erlaubnis der Firma Brabender o. H., Duisburg)

In einem auf 30 °C temperierten Kneter werden 300 g Mehl mit soviel 30° warmem Wasser zu einem Teig geknetet, bis eine mittlere Teigfestigkeit oder Konsistenz von 500 sogenannten «Brabender-Einheiten» entsteht. Die zum Kneter notwendige Kraft wird in Form einer Kurve, die als *Farinogramm* bezeichnet wird, registriert (Abb. 5).

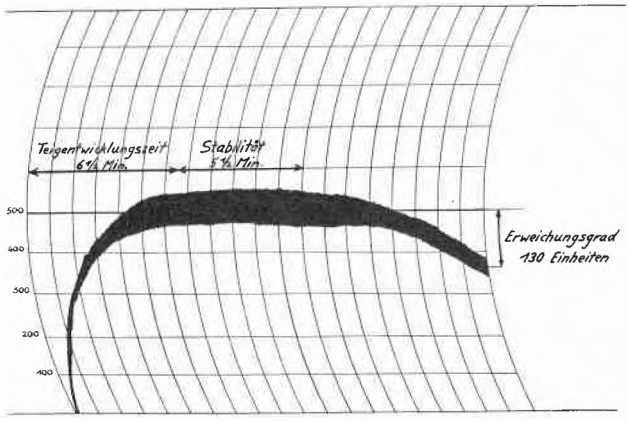


Abb. 5. Farinogramm und seine Auswertung

Die in Minuten gemessene Zeit bis zur Erreichung der Konsistenz 500 wird als *Teigentwicklungszeit* bezeichnet. Die Zeit, während welcher die Kurve auf dieser Konsistenz verbleibt, ist die *Stabilität*. Nach Überschreitung der Stabilitätsgrenze sinkt die Kurve. Der nach 20 Minuten in Brabender-Einheiten gemessene Konsistenzabfall wird als *Erweichungsgrad* bezeichnet. Je länger die Teigentwicklungszeit und die Stabilität und je geringer der Erweichungsgrad, desto besser ist ein Farinogramm zu beurteilen. Der Erweichungsgrad ist ein Maß der durch die Knetung bewirkten Zerstörung der elastischen Kohäsionskräfte des Teiges. Abb. 6 zeigt je ein Farinogramm eines starken und eines schwachen Mehles.

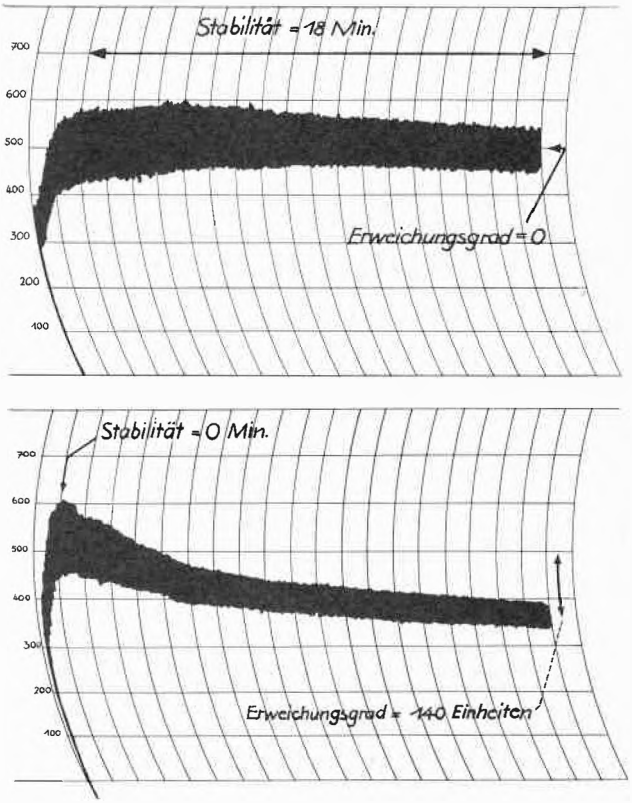


Abb. 6. Farinogramme von Mehlen verschiedener Qualität

Abb. 6 zeigt, daß starke Mehle eine viel längere Knetzeit ertragen als schwache. Werden Teige von schwachen Mehlen zu lange geknetet, so beginnen sie zu fließen, eine Erscheinung, die mit der thixotropen Natur des Teiges zusammenhängt[1].

Bei starken Mehlen ist im Gegenteil langes und intensives Kneten angezeigt. Werden solche Teige nur kurze Zeit geknetet, so setzen sie dem CO_2 einen zu großen Gegendruck entgegen. Es entstehen dann gedrungene Brote. In Nordamerika werden die Teige der sehr starken einheimischen Mehle zwecks Erweichung mit Schnellknetmaschinen bearbeitet, welche die Teige viel intensiver kneten als die in Europa üblichen Knetmaschinen. Neuerdings setzt man in Nordamerika solchen Mehlen

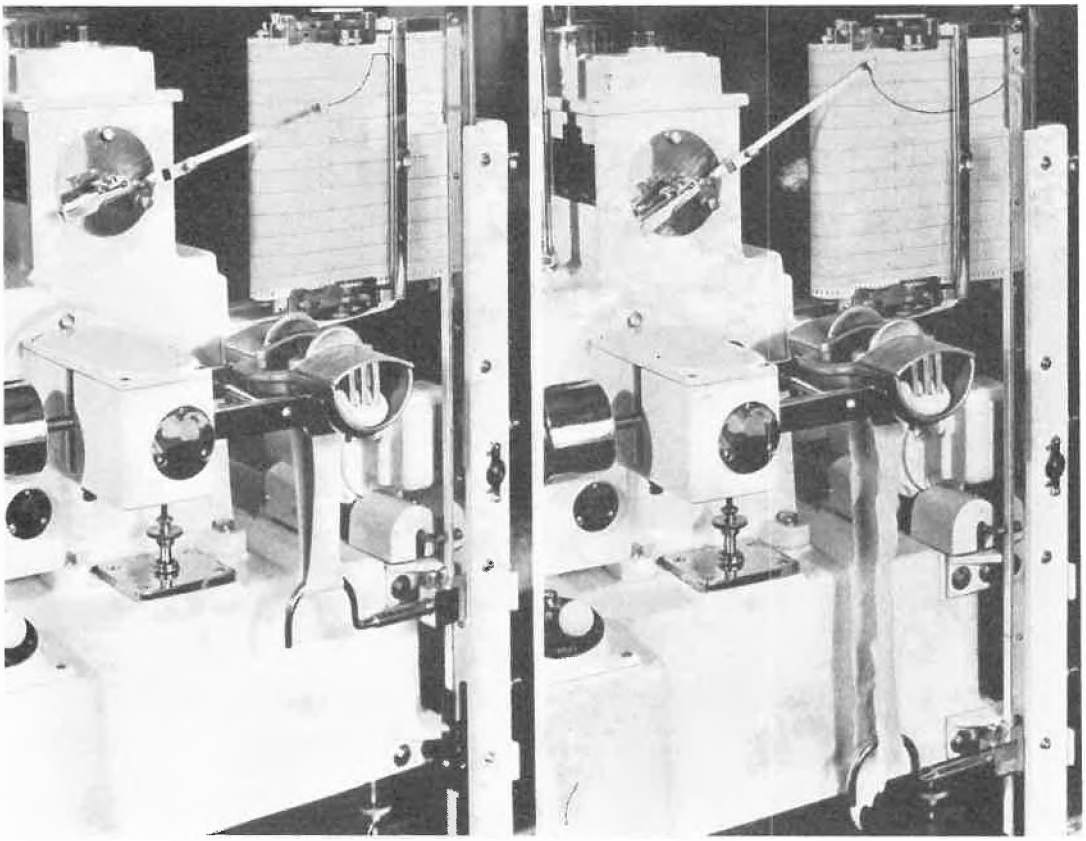


Abb. 7. Brabender-Extensograph (Photo reproduziert mit Erlaubnis der Firma Brabender o.H., Duisburg)

Proteinasen zu, die den starken Kleber teilweise abbauen und dadurch die Teige erweichen[9, 14, 15].

Der Farinograph ermöglicht die Bestimmung der optimalen Teigmischungszeit und derjenigen Wassermenge, welche die richtige Teigkonsistenz ergibt[13,16,17,18].

Auf die Teigmischung folgt die *Teiggärung* und die dadurch bewirkte *Reifung* des Teiges. Über das physikalische Verhalten eines Mehles während dieser Phase gibt der sogenannte *Extensograph* wertvolle Informationen (Abb. 7).

Ein im Farinographen auf die Konsistenz 500 geknetetes Teigstück wird im Extensographen zu einem Zylinder geformt, in eine Teigschale eingespannt und in einem konstant temperierten Behälter 45 Minuten abstehen gelassen. Danach erfolgt die Dehnung des Teigzylinders durch einen mit konstanter Geschwindigkeit nach unten laufenden Hebelarm. Der Teig setzt der Dehnung einen Widerstand entgegen, der bis zu einem Maximum ansteigt. Gleichzeitig nimmt die Länge des gedehnten Teigzylinders zu, bis der Teig abreißt. Das elastische und plastische Verhalten des Teiges wird automatisch in Form einer Kurve registriert, die *Extensogramm* genannt wird. Nun wird der Teig erneut maschinell zu einem Zylinder geknetet und 45 Minuten abstehen gelassen, wonach eine zweite Kurve aufgenommen wird. Nach weiteren 45 Minuten wird eine dritte Kurve registriert (Abb. 8).

[14] J.A. Johnson und B.S. Miller, *Cereal Chem. 30* (1953) 471.
[15] B.S. Miller und J.A. Johnson, *Bakers Digest 29* (1955) 95.
[16] C. Near und B. Sullivan, *Cereal Chem. 12* (1935) 527.
[17] P.P. Merrit und C.H. Bailey, *ib. 16* (1939) 377.
[18] E. Munz und C.W. Brabender, *ib. 17* (1940) 78.

Abb. 8 oben zeigt die drei aufeinanderfolgenden Extensogramme eines gut backfähigen Weißmehls. Die Höhe des Extensogramms stellt die zum Dehnen des Teiges erforderliche maximale Kraft oder den *Dehnwiderstand* des Teiges dar. Die Länge der Kurve bis zum Zerreißpunkt des Teigzylinders entspricht der *Dehnbarkeit* des Teiges. Wir haben es mit einem Kraft-Weg-Diagramm zu tun, also einem Arbeitsdiagramm, dessen Integral die Arbeit entspricht, die der Teig leisten kann. Der *Flächeninhalt* der Kurve ist somit ein guter Maßstab für die gashaltende Kraft des betreffenden Teiges

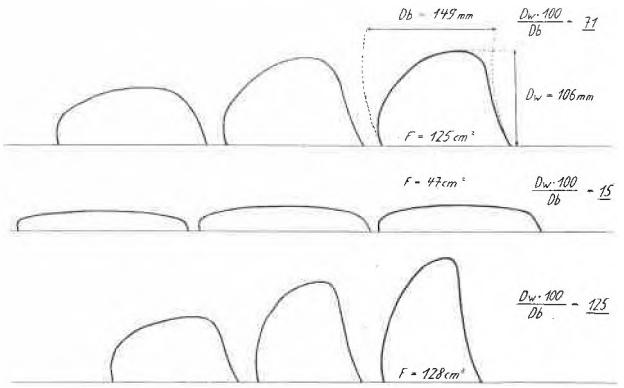


Abb. 8. Extensogramme von Mehlen verschiedener Qualität und ihre Auswertung. *Dw* = Dehnwiderstand, *Db* = Dehnbarkeit, *F* = Flächeninhalt

und – bei normalem Trieb – für das zu erwartende Brotvolumen. Ein ebensowichtiger Maßstab ist das mit 100 multiplizierte Verhältnis von Dehnwiderstand zu Dehnbarkeit:

$$\frac{Dw \cdot 100}{Db}$$

Zu niedrige Quotienten (Abb. 8, 2. Reihe) sind typisch für stark dehnbare und zu wenig elastische Teige mit geringer gashaltender Kraft. Solche Teige sind wegen des schwachen Klebers unstabil und müssen «kurz geführt» werden, wie die Bäckersprache lautet, d. h. sie ertragen keine lange Gärzeit, da sie sonst breitlaufen und flache Brote ergeben. Dies sieht man auch aus der Tatsache, daß sich der Teig im Verlauf der Zeit, d.h. während der Teigreife, in seinen mechanischen Eigenschaften kaum nennenswert verbessert. Zu hohe Quotienten (Abb. 8, 3. Reihe) sind charakteristisch für Mehle mit sogenanntem «kurzem» Kleber. Dieser Kleber setzt zwar der Dehnung zunächst großen Widerstand entgegen, ist aber zu wenig elastisch und reißt kurz ab. Mehle mit solchem Kleber ergeben rundlich geformte Brote, aber mit kleinem Volumen und geringer Lockerung. Für das Mehl jeden Ausmahlungsgrades gibt es erfahrungsgemäß eine Zone des optimalen Quotienten $Dw/Db \cdot 100$ (Abb. 8, 1. Reihe). Teige aus solchen Mehlen sind dehnbar, aber auch elastisch. Sie eignen sich für lange Teigführungen, da sie eine große *Gärtoleranz* besitzen: Man darf warten, bis die CO_2-Bildung ihr Maximum erreicht hat, ohne ein Entweichen des Gases befürchten zu müssen. Auf Gare ergeben sie gut gelockerte und voluminöse Teigstücke. Solche Mehle bezeichnet man in der Praxis als «narrensicher» oder *foolproof*.

Die mit dem Extensographen gewonnenen Meßergebnisse gestatten es, für die Praxis gute *allgemeine* Anhaltspunkte für die optimale Teigführung abzuleiten[3,11,12,19].

Die bis dahin besprochenen physikalischen Meßmethoden beziehen sich auf das Gashaltungsvermögen der Mehle. Ebenso wichtig für die Backfähigkeit ist ihr Gasbildungsvermögen. Ein in Getreidelaboratorien verbreiteter Apparat, der die von einem Hefeteig pro Zeiteinheit erzeugte CO_2-Menge mißt und direkt abzulesen gestattet, ist der *Brabender-Fermentograph*. Da das Ergebnis der Gasmessung ebensosehr von der Hefequalität wie von der Mehlqualität abhängt[20], gestattet die Ermittlung des Maltosebildungsvermögens der Mehle zuverlässigere Voraussagen über ihr Gasbildungsvermögen, denn die Maltose ist das Substrat, aus der die Hefe hauptsächlich CO_2 produziert. Bewährt hat sich die Methode nach Lane und Eynon[21]:

Eine Mehl-Wasser-Suspension wird 1 Stunde bei 27 °C autolysiert. Die gebildete Maltosemenge wird mittels Reduktion von Fehlingscher Lösung titrimetrisch bestimmt und ergibt den sogenannten Maltosewert. Maltosewert und Gasbildungsvermögen der Mehle stehen bei konstanter Hefequalität in befriedigender Korrelation zueinander[20,22].

[19] E. Munz und C. W. Brabender, *ib. 17* (1940) 313.
[20] E. Berliner, *Mühlenlaboratorium 6* (1936) 162.
[21] J. H. Lane und L. Eyon, *J. Soc. Chem. Ind. 42* (1923) 32.

4 Probleme der Backfähigkeit des Brotmehles

41 Die Eiweiße des Mehles und ihre Beziehung zur Backfähigkeit

Die Literatur über die Eiweiße des Weizens ist in einigen Arbeiten zusammengestellt worden[23,24,25,26,27]. Die Bedeutung des Weizenklebers für die Brotgerüstbildung wurde bereits hervorgehoben. Wichtiger als die Klebermenge ist die Kleberqualität. Der wasserfreie Kleber enthält nur 80% Rohprotein und daneben noch rund 10% Stärke und 10% Lipoide, die beim Auswaschen hartnäckig an ihm haften bleiben.

Schon im Jahre 1893 versuchte Osborne[28] die Eiweißbestandteile des Weizens auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit zu charakterisieren. Das ganze wasserfreie Weizenkorn enthält nach Osborne folgende verschiedenartigen Eiweißkörper:

Tab. 2. Zusammensetzung des Weizeneiweißes (Osborne[28])

	%	
Albumin (wasserlöslich)	0,4	
Globulin (salzlöslich)	0,7	
Gliadin (in 70% Äthylalkohol löslich) . .	4,5	Kleber
Glutenin (in verdünnten Säuren und Alkali löslich)	4,0	Kleber
Proteosen (Löslichkeit schlecht definiert).	0,3	

Der Kleber ist nach Osborne kein einheitlicher Eiweißkörper, sondern etwa zu gleichen Teilen aus den Eiweißstoffen Gliadin und Glutenin zusammengesetzt, die sich in ihrer Löslichkeit unterscheiden. Diese Einteilung der Weizeneiweiße hat sich bis heute in den Lehrbüchern erhalten. Man weiß aber heute, daß Gliadin und Glutenin keine einheitlichen Proteine sind[23,24,26,27]. Untersuchungen mit der Ultrazentrifuge[29], der Elektrophoresemethode nach Tiselius[23,30], der Diffusionsmethode[31], Messungen des osmotischen Druckes[23,32] und der Strömungsdoppelbrechung[33] haben gezeigt, daß

[22] H. Jørgensen, *Cereal Chem. 8* (1931) 361. R. K. Larmour, W. F. Geddes und A. G. O. Whiteside, *ib. 10* (1933) 601. C. F. Davis und D. F. Worley, *ib. 11* (1934) 536. F. R. Graesser, *ib. 13* (1936) 356. W. J. Eva, W. F. Geddes und B. Frisell, *ib. 14* (1937) 458.
[23] M. J. Blish, in *Advances Protein Chem. 2* (1945) 340.
[24] D. K. Mecham und G. H. Brother, *Bakers Digest 25* (1951) 87.
[25] B. Sullivan, *J. Agr. Food Chem. 2* (1954) 1231.
[26] A. Bourdet, *Rev. Fermentat. Ind. Aliment. 10* (1955) 235, *11* (1956) 19.
[27] J. W. Pence, D. K. Mecham und H. S. Olcott, *J. Agr. Food Chem. 4* (1956) 712.
[28] T. B. Osborne und C. G. Voorhees, *J. Amer. Chem. Soc. 16* (1893) 524.
[29] L. Krejci und Th. Svedberg, *ib. 57* (1935) 946. A. G. McCalla und N. Gralen, *Canad. J. Res. 20 C* (1942) 130.
[30] A. G. McCalla und N. Gralen, *Canad. J. Res. 20 C* (1942) 130. H. Putnam, D. R. Briggs und R. A. Gortner, *The Electrophoresis of Gliadine Solutions*, Chicago 1942. G. W. Schwert, H. Putnam und D. R. Briggs, *Arch. Biochem. 4* (1944) 371.
[31] O. Lamm und A. Polson, *Biochem. J. 30* (1936) 528.
[32] N. F. Burk, *J. Biol. Chem. 124* (1938) 49.
[33] F. Knapp, *Untersuchungen der Proteine des Weizenklebers mit Hilfe der Strömungsdoppelbrechung*. Diss. Universität Bern 1943.

sowohl Gliadin als auch Glutenin aus einer ganzen Anzahl von Proteinen verschiedenen Molekulargewichts bestehen. Die für Gliadin- und Gluteninkomponenten ermittelten Molekulargewichte variieren zwischen 17000 und 75000. Es herrscht noch keine Klarheit darüber, ob das Kleberprotein *ein einheitliches Protein*[34] darstellt, das in willkürliche Fraktionen aufgespalten werden kann, oder ob der Kleber aus einer *Anzahl von gänzlich verschiedenartigen Proteintypen* besteht, die durch elektrostatische Kräfte zu einem Komplex vereinigt werden[35].

Man weiß heute noch wenig über die wahren Molekulargewichte des Klebers bzw. der Kleberproteine, und es ist daher noch nicht möglich, die Backfähigkeiten verschiedener Mehle mit den Molekulargewichten ihrer Kleber bzw. Kleberkomponenten in Beziehung zu bringen.

Es konnte auch keine Beziehung gefunden werden zwischen Backfähigkeit der Mehle und Aminosäurenzusammensetzung ihrer Kleber[36].

Interessante Zusammenhänge brachte die Untersuchung der sogenannten *löslichen* Proteine. Darunter versteht man das wasserlösliche Albumin und das salzwasserlösliche Globulin, die zusammen etwa 20% des Mehleiweißes ausmachen. Physikalische Untersuchungen beweisen, daß auch die löslichen Weizeneiweiße heterogen zusammengesetzt sind[27]. Es scheint nun, daß die löslichen Eiweiße für die Backfähigkeit sehr wichtig sind: Eine große Anzahl von Mehlen, die in ihren Backeigenschaften stark variierten, zeigten sozusagen keine Unterschiede mehr im Backverhalten, wenn man die lösliche Fraktion wegließ. Die ursprünglichen Unterschiede wurden wiederhergestellt, wenn man die lösliche Fraktion wieder zufügte[37]. – Wahrscheinlich gehören auch eine Proteinase des Mehles sowie die β-Amylase zu den löslichen Proteinen[27].

Die Kleberproteine gehören zu den fibrillären Proteinen. Die elastischen Eigenschaften, die den Kleber auszeichnen, sind typisch für fibrilläre Proteine, wie z. B. die Keratine[1, 38, 39]. Neuerdings wurde die fibrilläre Natur des Klebers von BERNAL[40] durch Röntgenanalyse und von HESS[41] an einem Kleberbestandteil, dem von ihm sogenannten «Haftprotein», elektronenmikroskopisch nachgewiesen. – Bei fibrillären Proteinen sind die Polypeptidketten zu Bündeln zusammengelagert (Abbildung 9).

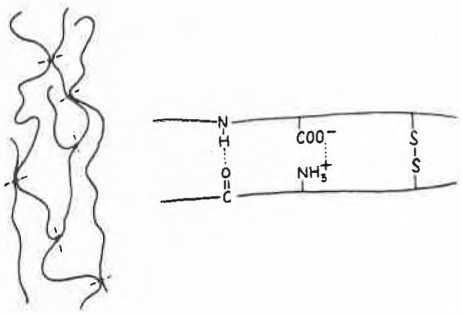


Abb. 9. Bündelanordnung und Bindungskräfte der Polypeptidketten in fibrillären Proteinen (reproduziert mit Erlaubnis der Academic Press Inc., Publishers, New York, aus H. P. LUNDGREN, Synthetic Fibres Made from Proteins, in *Advances in Protein Chemistry 5* [1949] 321, Fig. 10, und 344, Fig. 20)

Die mehr oder weniger gefalteten Polypeptidketten werden an einzelnen Punkten durch verschieden starke chemische Bindungen zusammengehalten. Die Elastizität der Bündel besteht darin, daß die einzelnen Ketten nach Streckung wieder in den ursprünglichen teilweise gefalteten Zustand zurückkehren. Würden die Polypeptidketten nicht durch starke Bindungen zusammengehalten, so würden die einzelnen Ketten bei Streckung aneinander vorbeigleiten. Die Fibrille wäre dann dehnbar, aber nicht elastisch[38]. – Es lassen sich folgende Bindungsarten unterscheiden: die Wasserstoffbindung, die Salzbindung und die Disulfidbindung (Abb. 9). Das Vorhandensein der *Wasserstoffbindung* wird bewiesen durch die Löslichkeit des Klebers in Harnstoff und Natriumsalicylat; das sind Stoffe, für welche die Fähigkeit, Wasserstoffbindungen zu spalten, typisch ist[1]. *Salzbindungen* müssen ebenfalls vorliegen, denn der Kleber ist zum Teil in Säuren und Basen löslich[1]. Die *Disulfidbindung* ist als kovalente Bindung die stärkste; sie ist Bestandteil der Aminosäure Cystin, die im Klebereiweiß zu etwa 2% vorkommt[1, 25]. Die Existenz der Disulfidbindung im Kleber läßt sich leicht durch Zugabe einer spezifisch disulfidspaltenden Verbindung, wie Glutathion oder Thioglykolsäure, zum Kleber nachweisen; dann verschwindet die Elastizität und Kohäsionskraft des Klebers in kurzer Zeit, und der Kleber nimmt eine leimartige Konsistenz an[25]. Wenn eine Lösung von Kleber in Harnstoff mit geringen Mengen einer SH-Verbindung, wie z. B. Glutathion, behandelt wird, sinkt die Viskosität der Lösung exponentiell[1]. Der Elastizitätsverlust des Klebers bzw. der Viskositätsrückgang der Kleberlösung sind begleitet von einer Senkung des durchschnittlichen Molekulargewichtes[42], von einem Ansteigen der Sulfhydrylgruppen[43] und von einem Verlust an Cystin[25].

Die wichtige Funktion der Disulfidbindung im Wollkeratin ist seit langem bekannt[44]. Diese Bindung ist

[34] A. G. MCCALLA und R. C. ROSE, *Canad. J. Res. 12 C* (1935) 346. C. E. RICH, *Cereal Chem. 13* (1936) 522. E. Y. SPENCER und A. G. MC CALLA, *Canad. J. Res. 16 C* (1938) 483. A. G. MCCALLA und N. GRALEN, *Canad. J. Res. 20 C* (1942) 130. M. A. BARMORE, *Cereal Chem. 24* (1947) 49.

[35] H. L. BUNGENBERG DE JONG, *J. Soc. Chem. Ind. 52* (1933) 391.

[36] J. W. PENCE, D. K. MECHAM, A. H. ELDER, J. C. LEWIS, N. S. SNELL und H. S. OLCOTT, *Cereal Chem. 27* (1950) 335.

[37] K. F. FINNEY, *ib. 20* (1943) 381. J. W. PENCE, A. H. ELDER und D. K. MECHAM, *ib. 28* (1951) 94.

[38] H. P. LUNDGREEN, in *Advances Protein Chem. 5* (1949) 305.

[39] K. H. MEYER, *Natural and Synthetic High Polymers*, New York 1950.

[40] J. D. BERNAL, *Bull. Res. Assoc. Brit. Flour Millers 1955*, 153.

[41] K. HESS, *Koll.-Z. 136* (1954) 84.

[42] J. W. PENCE und H. S. OLCOTT, *Cereal Chem. 29* (1952) 292.

[43] R. H. DE DEKEN und M. DE DEKEN-GRENSON, *Biochim. Biophys. Acta 16* (1955) 566.

[44] J. B. SPEAKMAN, *J. Soc. Chem. Ind. 48* (1929) 321; *Proc. Roy. Soc.* (London) *132 A* (1931) 167; *J. Soc. Dyers Colourists 52* (1936) 335, 423. J. B. SPEAKMAN und C. S. WHEWELL, *ib. 52* (1936) 380.

am Zustandekommen der fibrös-elastischen Eigenschaften des Wollhaares wesentlich beteiligt. Sicherlich spielt die Disulfidbindung beim Weizenkleber eine analoge Rolle[1, 25]. WÖSTMANN[45] untersuchte 23 Mehle verschiedener Backfähigkeit und fand eine positive Korrelation zwischen Teigstärke und Cystingehalt der Mehle.

Neben den Disulfidbindungen kommen in den Mehlproteinen auch geringe Mengen freier Sulfhydrylgruppen vor[25]. Es konnte jedoch bis jetzt noch keine eindeutige Beziehung zwischen dem Verhältnis von Disulfid- und Sulfhydrylgruppen einerseits und Backfähigkeit der Mehle anderseits gefunden werden[46]. Dies hängt hauptsächlich mit den Schwierigkeiten zusammen, die einer einwandfreien analytischen Bestimmung der Sulfhydrylgruppen im Kleberprotein entgegenstehen[25].

Die Erforschung der Struktur des Klebers ist zur Aufklärung eines Problems von Nutzen, das von großer praktischer Bedeutung ist und das die Getreidechemiker schon seit Jahrzehnten beschäftigt. In einigen Ländern Europas und besonders in Nordamerika ist es üblich, den Mehlen Spuren von Chemikalien, meist Oxydationsmittel, zuzufügen, welche die Backfähigkeit der Mehle in überraschender Weise verbessern. Es genügen meistens Mengen von 1 bis 5 g pro 100 kg Mehl, d. h. 0,001 bis 0,005%. Oft verwendete *Mehlverbesserungsmittel* sind Kaliumbromat, Kaliumjodat, Ammonpersulfat, Chlordioxyd und Ascorbinsäure. Abb. 10 zeigt je ein Extensogramm eines unbehandelten und desselben Mehles, nachdem es mit 2 g Ascorbinsäure pro 100 kg Mehl angereichert wurde.

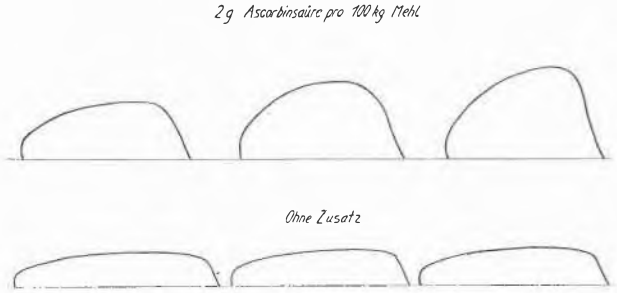
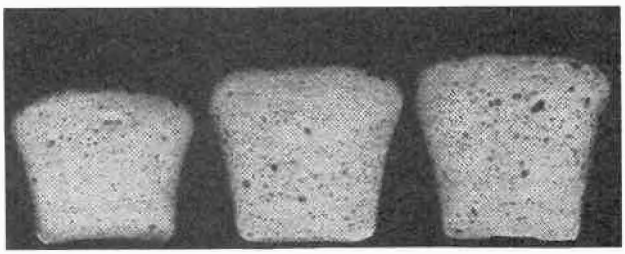


Abb. 10. Mit dem Extensographen gemessene Wirkung eines Mehlverbesserungsmittels auf die mechanischen Teigeigenschaften

Die Teige haben einen besseren Stand auf Gare und die Brote ein größeres Volumen mit besserer Porosität, wie Abb. 11 zeigt.

Der Wirkungsmechanismus der Mehlverbesserungsmittel ist zurzeit noch nicht eindeutig abgeklärt[47]. Interessant ist die Theorie von SULLIVAN[25], wonach freie Sulfhydrylgruppen zweier benachbarter Proteinmakromolekeln (Polypeptidketten) durch die Oxydationsmittel zu Disulfidbrücken vernetzt werden, wodurch der Kleber zäher und seine gashaltende Kraft größer wird. Auffallenderweise sind die meisten Mehlverbesserungsmittel Reagenzien, die mit Sulfhydrylverbindungen reagieren. Kürzlich konnte bewiesen werden, daß die Mehlverbesserungsmittel an den Sulfhydrylgruppen der Mehlproteine angreifen. Dabei zeigte sich, daß bereits eine Blockierung der Sulfhydrylgruppen eine Verbesserung der Teigstärke bewirkt[48].



Ohne Zusatz 0,02 % Persulfat 0,005 % Bromat

Abb. 11. Wirkung von Mehlverbesserungsmitteln auf Brotvolumen und Krumenporosität (reproduziert mit Erlaubnis des Verlages Paul Parey, Berlin/Hamburg, aus NEUMANN-PELSHENKE, *Brotgetreide und Brot*, 5. Auflage, 1954)

Es ist möglich, daß am Mehlverbesserungseffekt auch die Pentosane[49] und die Stärke[50] des Mehles mitbeteiligt sind.

42 Die Stärke des Mehles und ihre Beziehung zur Backfähigkeit

Das Mehlprotein ist in erster Linie für die gashaltende Kraft des Teiges verantwortlich. Die Stärke dagegen liefert das Rohmaterial für die Gasbildung.

Die Mehlstärke ist kein einheitliches Produkt. Sie enthält zwei Polysaccharide von verschiedener molekularer Struktur, die *Amylose* und das *Amylopektin* (Abb. 12 und 13).

Die *Amylose*, die nur 15 bis 20% der Mehlstärke ausmacht, besteht aus unverzweigten Ketten, die aus etwa 100 bis 700 Glucoseeinheiten aufgebaut sind, welche α-1-4-glykosidisch miteinander verknüpft sind.

Das *Amylopektin* ist mit 80 bis 85% der Hauptanteil der Mehlstärke. Die Amylopektinmolekel ist aus 500 bis 2000 Glucoseeinheiten aufgebaut, die in Form von buschartig verzweigten Ketten angeordnet sind. Innerhalb der Ketten sind die Glucoseeinheiten α-1-4-glykosidisch miteinander verknüpft; an den Verzweigungen herrscht die α-1-6-glykosidische Bindung[51].

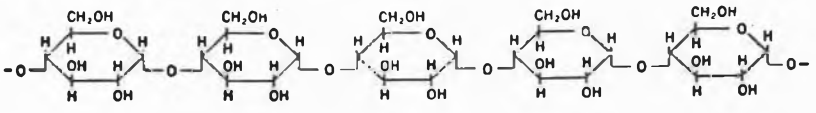


Abb. 12. Ausschnitt aus einer Amylosekette[51]

[45] B. WÖSTMANN, *Cereal Chem. 27* (1950) 391.
[46] P. DE LANGE und H. M. R. HINTZER, *ib. 32* (1955) 307, 314.
[47] S. GOLDSTEIN, *Schweiz. landwirtsch. Mh. 34* (1956) 47.
[48] S. GOLDSTEIN, erscheint demnächst in *Mitt. Lebensm. Hyg.*
[49] J. C. BAKER, H. K. PARKER und M. D. MIZE, *Cereal Chem. 20* (1943) 267.
[50] I. HLYNKA, *ib. 26* (1949) 307. I. HLYNKA und E. J. BASS, *ib. 26* (1949) 513. I. HLYNKA und J. A. ANDERSON, *ib. 28* (1951) 136.
[51] K. H. MEYER, in *Advances Colloid Sci. 1* (1942) 143.

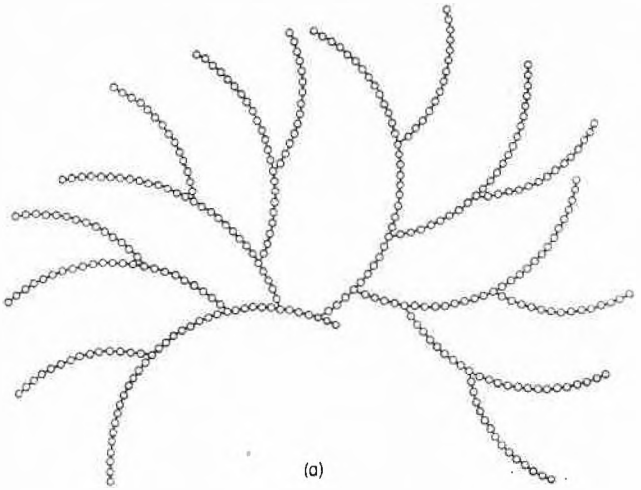


Abb. 13. Amylopektinmolekel (reproduziert mit Erlaubnis der Interscience Publishers, Inc., New York, aus P. BERNFELD, Enzymes of Starch Degradation and Synthesis, in *Advances in Enzymology 12* [1951] 391, Fig. 6)

Bei der Teiggärung wird ein Teil der Stärke durch die Amylasen zu Maltose abgebaut. Der teilweise enzymatische Abbau der Stärke zu Maltose ist für die Brotbereitung von großer Bedeutung. Das Mehl enthält nur rund 1,8% präexistente Zucker und leicht hydrolysierbare Oligosaccharide[52], die schon in den ersten Gärstadien von der Hefe vergoren werden[6, 8, 10]. Würde keine Maltose nachgeliefert, so würde die Hefe bald Hunger leiden; sie könnte sich im Vorteig nicht genügend vermehren und die Lockerung des Teiges wäre völlig ungenügend.

Die maltoseproduzierenden Mehlenzyme sind die *β-Amylase* und die *α-Amylase*.

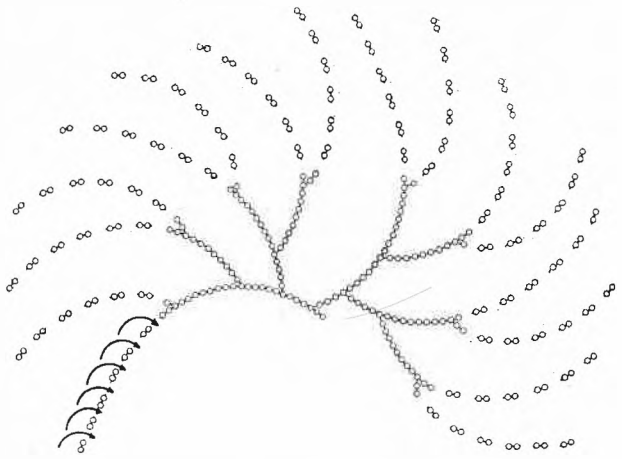


Abb. 14. Abbau des Amylopektins durch die β-Amylase (reproduziert mit Erlaubnis der Interscience Publishers, Inc., New York, aus P. BERNFELD, Enzymes of Starch Degradation and Synthesis, in *Advances in Enzymology 12* [1951] 394, Fig. 9)

Die *β-Amylase* findet sich reichlich in gesundem, ungekeimtem Getreide[6]. Sie kann die Amylose vollständig zu Maltose abbauen, nicht aber das Amylopektin[53]. Abb. 14 zeigt den Abbau des Amylopektins durch die β-Amylase.

Vom nichtreduzierenden Kettenende beginnend, wird eine Maltosemolekel nach der andern von der Amylopektinmolekel abgespalten. Die Maltoseabspaltung stoppt, sobald eine Verzweigungsstelle erreicht ist. Wenn die Zone der Verzweigungen erreicht ist, beträgt die Ausbeute an Maltose etwa 60% des theoretischen Wertes. Es bleibt ein praktisch nichtreduzierendes Grenzdextrin von hohem Molekulargewicht, das durch Jod noch violett angefärbt wird[6, 53, 54, 55].

Die *α-Amylase* kommt im Gegensatz zur β-Amylase in gesundem, ungekeimtem Weizen nur in extrem niedrigen Mengen vor, die praktisch wenig zur Maltoseproduktion beitragen. Hohe Mengen α-Amylase finden sich in gekeimtem Getreide[6]. Auch die α-Amylase kann die

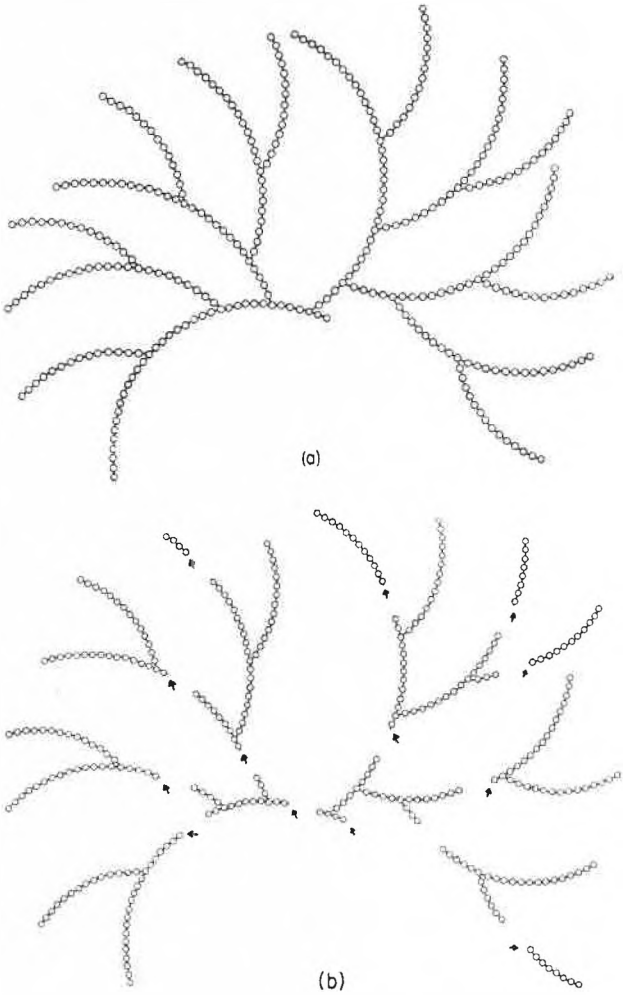


Abb. 15. Abbau des Amylopektins durch die α-Amylase (reproduziert mit Erlaubnis der Interscience Publishers, Inc., New York, aus P. BERNFELD, Enzymes of Starch Degradation and Synthesis, in *Advances in Enzymology 12* [1951] 390, Fig. 6)

[52] R. MONTGOMERY und F. SMITH, *J. Agr. Food Chem. 4* (1956) 716.

[53] P. BERNFELD, in *Advances Enzymol. 12* (1951) 379.

[54] R. H. HOPKINS, in *ib. 6* (1946) 389.

[55] K. H. MEYER, *Bakers Digest 26* (1952) 65, 104.

Amylose vollständig zu Zuckern abbauen[6, 53, 54, 55]. Der Abbau des Amylopektins durch die α-Amylase wird durch Abb. 15 veranschaulicht.

Im Gegensatz zur β-Amylase, welche die Maltose von den Kettenenden her abspaltet und bei den Verzweigungsstellen Halt macht, bringt die α-Amylase eine viel vollständigere Spaltung des Amylopektins zustande. Die Ketten werden rein zufällig gespalten. Die α-Amylase kann zwar wie die β-Amylase α-1-6-glykosidische Bindungen nicht spalten. Das Enzym dringt jedoch über die Verzweigungszone bis ins Innerste der Molekel vor und produziert niedermolekulare Dextrine, die Jod nicht mehr anfärben. Im Gegensatz zur β-Amylase, welche die Viskosität von Stärkekleister kaum reduziert, wird die Viskosität von Stärkekleister durch die α-Amylase stark erniedrigt. Die Stärke verliert ihr Quellvermögen; sie wird mehr oder weniger verflüssigt. Wenn das Stadium erreicht ist, wo sich die Abbauprodukte mit Jod nicht mehr anfärben, entspricht ihr Reduktionsvermögen etwa 30% der theoretischen Ausbeute an Maltose[6, 53, 54, 55].

Nach dem Gesagten ist es einleuchtend, daß bei vereinter Tätigkeit der beiden Amylasen die Ausbeute an Zuckern stark erhöht wird[6, 55]:

Beim *β-Amylase-Abbau* wird das Grenzdextrin durch Zusatz von α-Amylase weiter aufgespalten, wodurch neue Angriffspunkte für die β-Amylase entstehen.

Beim *α-Amylase-Abbau* erhöht ein Zusatz von β-Amylase die Maltoseausbeute und erniedrigt die Menge an niedermolekularen Dextrinen.

In gärenden Teigen können bis zu 5% des Mehlgewichtes zu Zuckern umgewandelt werden[56].

Wie bereits erwähnt, enthält gesundes, ungekeimtes Getreide einen Überschuß an β-Amylase, aber praktisch keine α-Amylase. Große Mengen von α-Amylase werden erst bei der Keimung des Getreides durch Synthese neugebildet[6]. Es ist daher sehr vorteilhaft, Mehlen, die in ihrem Gasbildungsvermögen träge sind, α-Amylase zuzusetzen. Dies geschieht meistens in Form von Mehlzusätzen aus gekeimtem bzw. gemälztem Getreide, d.h. durch Zusätze von *Malzmehl*. Malzmehl hat jedoch nicht nur einen hohen Gehalt an α-Amylase, sondern ist auch reich an Proteinasen, die ebenfalls bei der Keimung neugebildet werden[57]. Malzmehlzusatz zu einem Mehl hat daher neben der Erhöhung der Zuckerproduktion immer einen mehr oder weniger ausgeprägten Kleberabbau zur Folge, der je nach der Stärke des Klebers erwünscht oder unerwünscht ist[9, 10]. Will man nur die Zuckerproduktion erhöhen, so mischt man dem Mehl oder Teig vorteilhaft reine α-Amylase-Präparate bei, wie dies neuerdings in Form von Pilz-α-Amylasen geschieht, die frei sind von Proteinasen[10, 15, 58].

Abb. 16 zeigt die Wirkung des Zusatzes eines α- und eines β-Amylasepräparates auf die Maltosebildung.

[56] Q. Landis, *Cereal Chem. 11* (1934) 24.

[57] F. C. Hildebrand, in *Enzymes and Their Role in Wheat Technology*, herausgegeben von J. A. Anderson, New York 1946.

[58] C. G. Harrel, H. W. Lincoln und F. L. Gundebson, *Bakers Digest 24* (1950) 97.

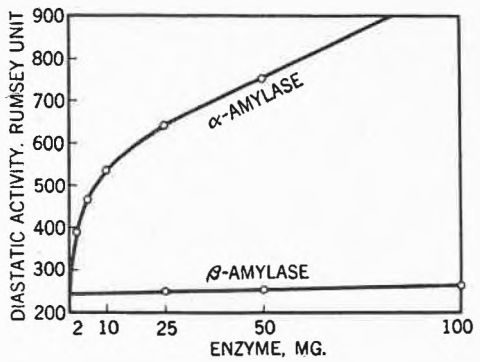


Abb. 16. Wirkung eines α- bzw. β-Amylase-Zusatzes auf den Maltosewert (diastatische Aktivität) (reproduziert mit Erlaubnis der American Association of Cereal Chemists, University Farm, St. Paul 1, Minnesota, aus O. E. Stamberg und C. H. Bailey, Effect of Adding Alpha- und Beta-Amylases to Doughs, in *Cereal Chemistry 16* [1939] 47, Fig. 6)

Da die Mehle an sich schon reichlich β-Amylase enthalten, ist ein weiterer Zusatz wirkungslos; nur ein Zusatz von α-Amylase kann die Maltosebildung und daher die Gasbildung und das Brotvolumen erhöhen (Abb. 17).

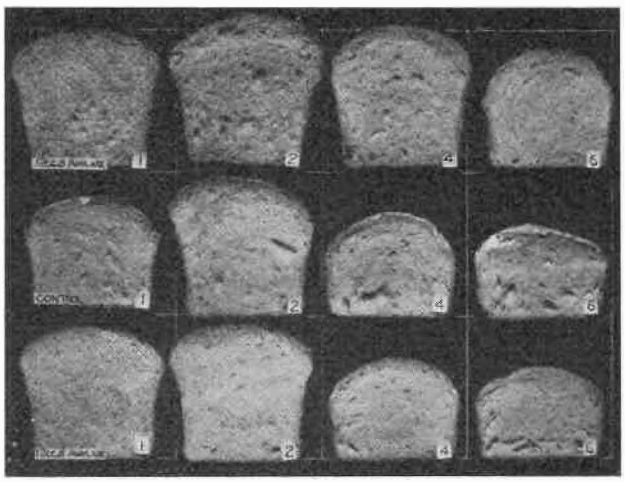


Abb. 17. Wirkung eines α- bzw. β-Amylase-Zusatzes auf das Brotvolumen nach 1, 2, 4 und 6 Stunden Gärdauer der entsprechenden Teige (reproduziert mit Erlaubnis der American Association of Cereal Chimists, University Farm, St. Paul 1, Minnesota, aus O. E. Stamberg und C. H. Bailey, Effect of Adding Alpha- and Beta-Amylases to Doughs, in *Cereal Chemistry 16* [1939] 46, Fig. 4)

Bei der Produktion von Malzmehl wird Getreide auf künstlichem Wege zur Keimung gebracht. Auf natürliche Weise geschieht diese Keimung beim *Auswuchsweizen*, das ist Weizen, der bei nassem Erntewetter bereits auf dem Felde in den Ähren auskeimt. Mehl aus Auswuchsweizen enthält einen Überschuß an α-Amylase, der die Stärke weitgehend zu niedermolekularen Dextrinen abbaut, wodurch die Stärke ihr Wasserbindungsvermögen verliert. Besonders im ersten Stadium des Backprozesses entfaltet die α-Amylase eine sehr aktive Tätigkeit. Durch die ansteigende Temperatur verkleistert die Stärke und wird von der α-Amylase intensiv angegriffen. Das makromolekulare Netzwerk der Stärke

wird in niedermolekulare Bruchstücke gespalten, wodurch das intermizellare Wasser freigegeben wird. Zugleich koaguliert der Kleber durch die Ofenhitze unter Freigabe von Quellwasser, das von der abgebauten Stärke nicht mehr gebunden werden kann. Die Folge des Stärkeabbaus ist eine feuchte, klebrige Krume[6, 59, 60, 61]. In extremen Fällen ist die Krume so naß, daß sie zusammenfällt und sich von der Kruste löst. Mehle aus stark auswuchshaltigen Weizen sind nicht backfähig (Abb. 18).

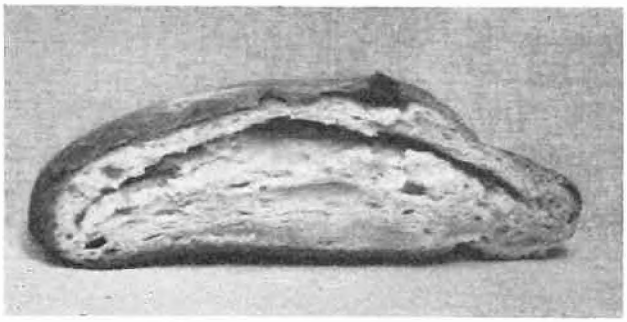


Abb. 18. Brot aus Auswuchsmehl

Die Unmöglichkeit, aus Auswuchsmehl normales Brot zu verbacken, beweist, daß der Stärke bei der Krumenbildung eine wichtige Rolle zukommt.

Die Getreidechemiker haben bisher die Stärke in erster Linie als Rohstoff für die Gasbildung betrachtet und als Gerüstsubstanz fast ausschließlich den Kleber bezeichnet. Vor allem die Getreidechemiker KOSMIN[60] und ROTSCH[62] haben aber den Nachweis erbracht, daß die Stärke auch als Gerüstsubstanz von Bedeutung ist.

Wie bereits erwähnt, stellt die Maltosebestimmung nach einstündiger Autolyse einer Mehl-Wasser-Suspension eine einfache und zuverlässige Methode dar, um das Gasbildungsvermögen eines Teiges vorauszusagen. Die Bestimmung des *Maltosewertes* ist ein unentbehrliches Hilfsmittel bei der Ermittlung der Backfähigkeit.

Der Maltosewert ist sowohl abhängig vom Amylasegehalt als auch von der Stärkeangreifbarkeit. Bei Auswuchsmehlen ist der Maltosewert hauptsächlich eine Funktion des α-Amylase-Gehaltes. Bei Mehlen, die von gesundem, nichtausgewachsenem Weizen stammen, ist der Maltosewert vor allem eine Funktion der Stärkeangreifbarkeit. Solche Mehle enthalten ja β-Amylase im Überschuß, praktisch aber keine α-Amylase. Es ist nun von großer Wichtigkeit, daß die β-Amylase nur mechanisch beschädigte Stärkekörner angreifen kann. Bei der Mehrzahl der Mehle wird daher der Gehalt an beschädigten Stärkekörnern zum Minimumsfaktor, der die Höhe des Maltosewertes bestimmt[6].

Der Müller hat es bis zu einem gewissen Grade in der Hand, durch Variation des Mahlverfahrens, z. B. durch die Art der Walzenführung, die Mehlstärke mehr oder weniger mechanisch zu beschädigen und dadurch die Gasbildung der Mehle zu beeinflussen[6].

43 Die Lipoide des Mehles und ihre Beziehung zur Backfähigkeit

Es sind einige gute Zusammenfassungen über die Mehllipoide vorhanden[63, 64, 65].

Die Ansichten der Getreidechemiker über den Einfluß der Mehllipoide sind sehr widerspruchsvoll. Eine Gruppe von Forschern[66] vertritt die Ansicht, daß die Mehllipoide die Backfähigkeit in ungünstigem Sinne beeinflussen; einen Beweis hierfür erblicken sie in der Vergrößerung des Brotvolumens nach Extraktion der Lipoide aus dem Mehl. Andere Autoren[67] fanden im Gegensatz dazu, daß die Backfähigkeit durch *Zusatz* von Mehlfett verbessert wurde.

Der wasserfreie Weizenkleber besteht nur zu 80% aus Protein; er enthält neben rund 10% Stärke noch etwa 10% Lipoide, die nach SULLIVAN[25] durch starke elektrostatische Kräfte an das Protein gebunden sind. MECHAM und MOHAMMAD[63] stellten kürzlich fest, daß durch Extraktion der Lipoide der Kleber an Dehnbarkeit verliert. Nach HESS[41, 69] verliert das Mehl auch das Teigbildungsvermögen, wenn man die *Phospholipoide* daraus extrahiert. HESS[41] sowie OLCOTT und MECHAM[70] nehmen an, daß Phosphatide des Mehles mit gewissen Mehlproteinen in Form von *Lipoproteiden* vereinigt sind.

Der Einfluß der Mehllipoide auf die Backfähigkeit ist noch weitgehend unabgeklärt.

44 Zusammenfassung

Backfähigkeit

Gashaltung	**Gasbildung**
Eiweißqualität	Gehalt an beschädigten Stärkekörnern
Eiweißgehalt	Angreifbarkeit der Stärke (Feinstruktur)
Gehalt an Proteinasen	Gehalt an α-Amylase
Lipoide?	Gehalt an β-Amylase

Abb. 19. Die wichtigsten Mehlbestandteile und ihre Beziehung zur Backfähigkeit

[59] G. MOLIN, *Mühlenlaboratorium 2* (1932) 61; *Cereal Chem. 11* (1934) 153.

[60] N. KOSMIN, *Cereal Chem. 10* (1933) 420; *Das Problem der Backfähigkeit*, Leipzig 1936.

[61] H. C. FREEMAN und W. P. FORD, *J. Soc. Chem. Ind. 60* (1941) 6.

[62] A. ROTSCH, *Brot u. Gebäck 7* (1953) 121, *8* (1954) 129.

[63] C. H. BAILEY, *The Constituents of Wheat and Wheat Products*, New York 1944.

[64] J. B. COPPOCK, M. A. COOKSON, D. H. LANEY und D. W. AXFORD, *J. Sci. Food Agr. 5* (1954) 8.

[65] D. K. MECHAM und J. W. PENCE, *Bakers Digest 31* (1957) Nr. 1, 40.

[66] A. G. SALOMON, *J. Soc. Chem. Ind. 27* (1908) 375. K. MOHS, *Z. ges. Getreidewes. 1* (1924) 37. E. B. BENNION, *J. Soc. Chem. Ind. 45* (1926) 435. W. F. GEDDES, *Canad. J. Res. 2* (1930) 195. A. H. JOHNSON und W. O. WHITCOMB, *Cereal Chem. 8* (1931) 392.

[67] Research Association of British Flour Millers, *Canad. Milling Grain J. 1932, 9*. C. E. RICH, *Cereal Chem. 11* (1934) 201.

[68] D. K. MECHAM und A. MOHAMMAD, *Cereal Chem. 32* (1955) 405.

[69] K. HESS, *Getreide u. Mehl 3* (1953) 81.

[70] H. S. OLCOTT und D. K. MECHAM, *Cereal Chem. 24* (1947) 407.

Auf der vorausgegangenen Abbildung sind die wichtigsten Mehlbestandteile und ihre Beziehung zur Backfähigkeit dargestellt.

5 Schlußbetrachtung

Die Forschungen der Biochemie und der makromolekularen Chemie im allgemeinen sowie der Getreidechemie im speziellen haben es ermöglicht, daß heute die komplizierten Vorgänge der Brotbereitung einigermaßen überblickt werden können. Es ließe sich an zahlreichen Beispielen darlegen, daß diese Forschungen für die praktische Brotherstellung von hohem Nutzen waren. Einige dieser Beispiele wurden in der vorliegenden Arbeit erwähnt. Erst die weitere Abklärung der Chemie und Feinstruktur der Mehlbestandteile und ihrer Wechselwirkung wird aber die Voraussetzung dafür schaffen, daß der Brotbereitungsprozeß noch planmäßiger gelenkt werden kann, als dies heute der Fall ist.

Molekulararchitektur und die lebende Natur*

Von PD Dr. André S. Dreiding
Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

Die Erforschung der lebenden Natur kann mit einem Tunnelbau verglichen werden. Von der einen Seite her bohren die Biologen mit ihren, trotz den Mikroskopen, sozusagen makroskopischen Methoden; auf der andern Seite treiben die Chemiker mit ihren statistisch-thermodynamischen Gesetzen den Stollen voran. Obschon auf beiden Seiten verdienstliche Erfolge zu verzeichnen sind, ist der Durchstich noch nicht erfolgt: Die zwei Arbeitsgruppen haben noch nicht das gleiche Blickfeld, sprechen noch nicht die gleiche Sprache. Der Biologe sieht den Organismus in seiner Totalität. Der Chemiker erkennt die molekulare Reaktion, losgelöst von der biologischen Umgebung.

Für die Chemiker stellt sich dabei einerseits die Aufgabe, konsequent an gewissen physikalischen Gesetzen festzuhalten, anderseits aber die eigene Denkweise an die spezifisch biologische Problemstellung anzugleichen. Vorerst muß sich dieser Vorstoß in problematisches Grenzgebiet auf mehr oder weniger spekulative Art und Weise entfalten; aber die bisher entwickelten Ideen lassen uns hoffen, daß der Tunneldurchstich in absehbarer Zukunft erfolgen kann, hören wir doch bereits die Bohrgeräusche auf der andern Seite.

Der für den Chemiker bedeutungsvollste Unterschied zwischen der lebenden und nichtlebenden Natur liegt in der Tatsache begründet, daß die lebende Natur sich in ihren Reaktionen großer Moleküle bedient, deren Reaktionsfähigkeit von einer nicht leicht übersehbaren Makromolekulararchitektur abhängt.

Aus der Fülle der möglichen Perspektiven sollen im folgenden Betrachtungen über die Proteine, die wohl wichtigste Gruppe der biologischen Makromoleküle, herausgegriffen werden.

Die Proteine sind aus Aminosäuren (Abb. 1) zusammengesetzt. Die Carboxylgruppe verbindet sich jeweils mit der Aminogruppe eines folgenden Aminosäurerestes, wodurch sich eine polymere Struktur (Abb. 2) bildet, deren Rückgrat aus den periodisch sich aufeinanderfolgenden drei Atomen Stickstoff, Kohlenstoff, Kohlenstoff besteht. Von diesem Rückgrat zweigen die ebenfalls sich wiederholenden Rippen ab, der Wasserstoff vom Stickstoff, der Sauerstoff von einem Kohlenstoff und die Seitenkette R von dem andern Kohlenstoff. Die verschiedenen Aminosäuren unterscheiden sich in der Struktur des Restes R, so daß die Eintönigkeit der sich periodisch wiederholenden Einheiten nur durch die Seitenketten R unterbrochen wird, welche in verschiedenen Größen und Formen und mit verschiedenen funktionellen Gruppen und elektrischen Ladungen von jedem dritten Glied der Kette abstechen.

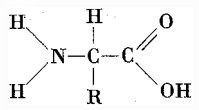


Abb. 1. Aminosäure

Mittels Röntgenstrahlenbeugungen wurde festgestellt, daß sich die Architektur der Proteine durch weitere Regelmäßigkeiten auszeichnen kann[1]. Von den verschiedenen Möglichkeiten wollen wir nur *eine* illustrierend herausgreifen. Die heutige Interpretation der Resultate weist auf eine *spiralenförmige* Aufwicklung der Proteinkette hin. Dadurch kommen die Wasserstoffatome, welche am Stickstoff haften, gerade gegenüber den Sauerstoffatomen der nächsten Spirale zu liegen, so daß sich stabilisierende Wasserstoffbrücken bilden können. Diese Struktur nennt man den α-Helix.

In Abb. 3 ist in schematischer Weise die relative Lage der Atome im α-Helix aufgezeichnet. Die Proteinkette

* Zum Teil aus einer Antrittsrede, gehalten am 5. Mai 1956 an der Universität Zürich.

[1] L. Pauling und R. B. Corey, *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe 11* (1954) 180.

ist spiralenförmig auf einen Zylinder aufgerollt. Der Zylinder wird dann aufgeschnitten und aufgerollt. An den leeren Kohlenstoffatomen müssen sich die erwähnten, für die jeweilige Aminosäure charakteristischen Seitenketten (R) gedacht werden, welche hier der Übersicht halber nicht eingezeichnet sind. Die Atome im α-Helix sind so gut gepackt, daß die Spirale kein Loch im Zentrum hat.

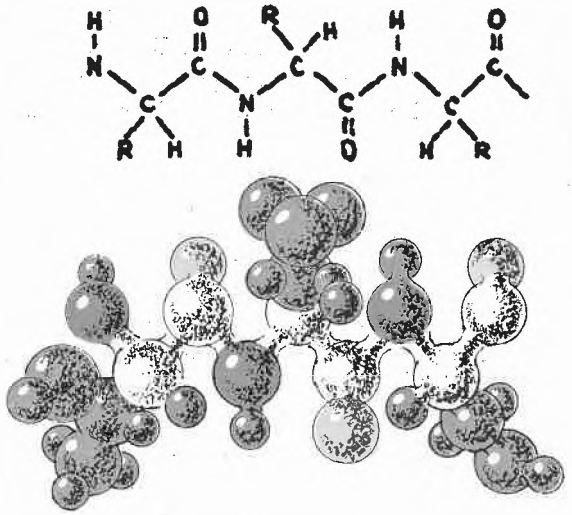


Abb. 2. Proteinkette
N = grün, C = weiß, O = gelb, H = blau, R = rot

Abb. 4 zeigt eine Ansicht von zweieinhalb Schleifen des α-Helix, aus der die Feinheiten und Kompliziertheit der Oberflächenstruktur ersehen werden können. Die zweieinhalb Schleifen sind aus neun Aminosäuren aufgebaut. Wenn man sich vor Augen hält, daß die Proteine aus mehreren Hunderten Aminosäureeinheiten zusammengesetzt sind, so ist ersichtlich, wie der α-Helix ein langes seilartiges Gebilde darstellt. Die Feinheiten der Oberflächenstruktur wiederholen sich periodisch mit Ausnahme der spezifisch geformten Ausbuchtungen,

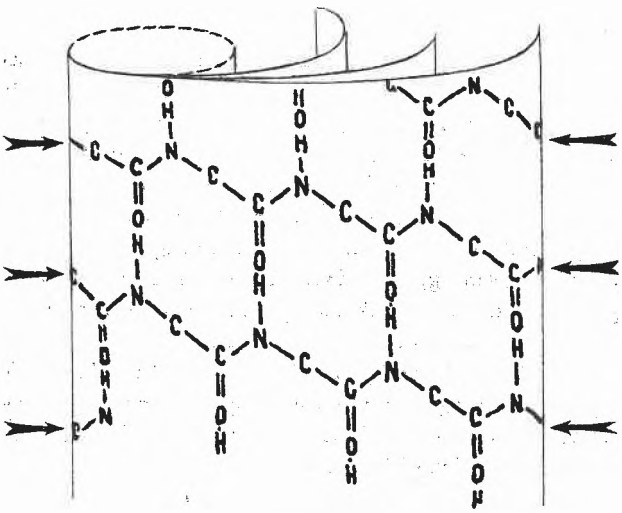


Abb. 3. α-Helix-Spirale

welche den Seitenketten (R) der ungefähr 24 verschiedenen Aminosäuren entsprechen. Die Wasserstoffbrücken verleihen der Spirale eine elastische Stabilität *.

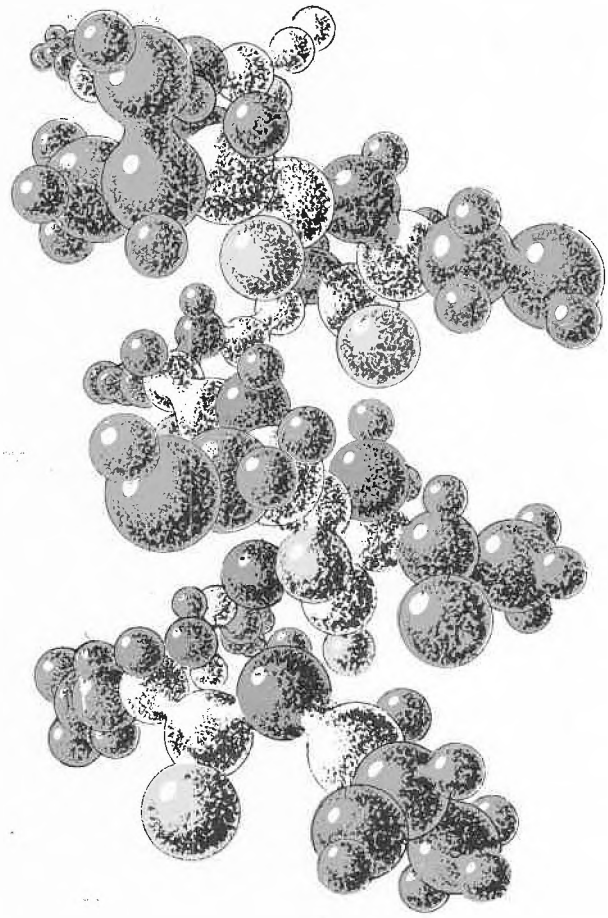


Abb. 4. α-Helix
N = grün, C = weiß, O = gelb, H = blau, R = rot

Die totale Proteinkette in der Spiralenform (Abb. 5) besitzt also eine gewisse Flexibilität, die ihr erlaubt, sowohl als langgestreckte unlösliche Fasern (Abb. 6) – wie z. B. in den Haaren oder Sehnen – wie auch als kugelförmige lösliche Gebilde (Abb. 7) – wie z. B. in den Globulinen – zu existieren. Wenn man dann noch in Betracht zieht, daß gewisse Seitenketten in neutraler Lösung eine positive und andere eine negative Ladung tragen, so daß bestimmte Portionen der Kette sich gegenseitig anziehen und andere sich wieder abstoßen, so ist leicht ersichtlich, wie sich die lange Spirale zu dreidimensionalen Strukturen zusammenfalten kann. Ein solches Gebilde besitzt eine charakteristische Oberflächenstruktur, welche zum Teil von der Reihenfolge der Aminosäuren in der Kette, hauptsächlich aber von der Faltungsweise der Kette und auch von dem Ionengehalt des physiologischen Mediums abhängig ist. *Es*

* Es sei noch erwähnt, daß die Natur den architektonischen Grundplan der Spirale nicht nur auf Proteine, sondern auch auf andere für das Leben wichtige Makromoleküle, wie z. B. gewisse Polysaccharide und Nukleinsäuren, welche hier nicht diskutiert sind, angewendet hat.

sind diese Feinheiten der Oberflächenstruktur, bedingt durch die Architektur der großen Moleküle, welche von der modernen Theorie für die ungeheure Vielfältigkeit, Spezifität und Geschwindigkeit der chemischen Reaktionen in der lebenden Natur verantwortlich gemacht werden.

Es sollen einige Experimente angeführt werden, deren Resultate sich mit Hilfe dieser Theorie leicht interpretieren lassen. Die ersten Experimente stammen aus dem Gebiet der Immunologie[3,4]. Mit Hilfe der Diazokupplungsreaktion lassen sich einige relativ kleine Moleküle an die Oberfläche eines großen Proteinmoleküls heften.

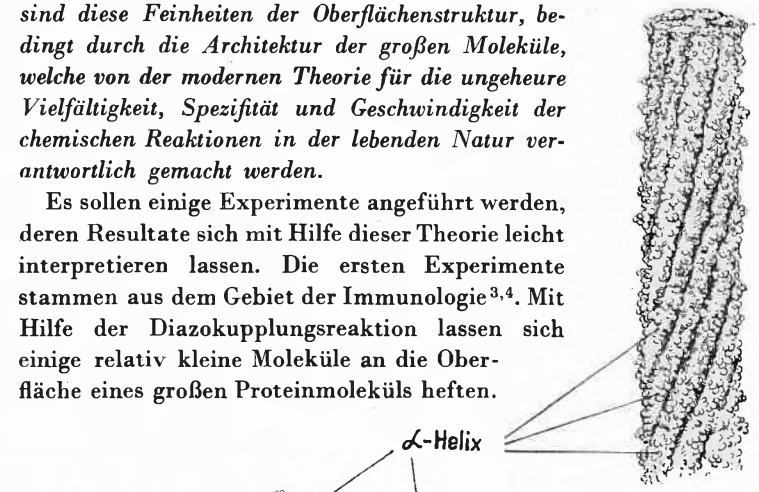


Abb. 7. Globulares Protein (nach PAULING)[2]

Abb. 5. Ungeformter α-Helix

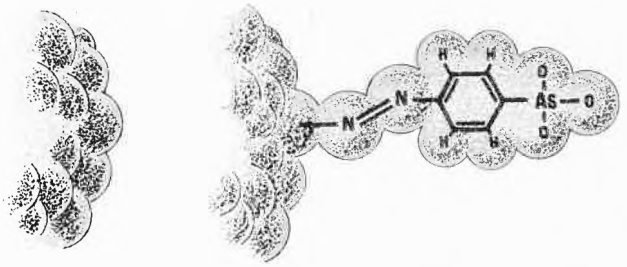
Diese neu hinzugekommenen Gruppen, welche Haptengruppen genannt werden (Abb. 8), verändern natürlich die Oberfläche des Proteinmoleküls (gelb), in charakteristischer Weise.

Wenn man dieses künstlich mit Haptenen modifizierte Protein, welches nun Antigen genannt wird, in ein Kaninchen injiziert, so entwickelt sich in der Blutflüssigkeit ein neues Proteinmolekül in großen Mengen. Die Existenz dieses neuen Moleküls, genannt Antikörper, erkennt man daran, daß es im Reagenzglas mit dem Antigen eine Fällung ergibt. Die Fällung ist spezifisch für das Antigen, welches zur Bildung des Antikörpers gebraucht wurde, und findet mit keinem andern Antigen statt[5].

Diese experimentellen Befunde, hauptsächlich die große Spezifität, wird durch den Mechanismus erklärt, welcher in Abb. 9 schematisch aufgezeichnet ist. Das Antigenmolekül ist in dieser Figur wiederum gelb, und das Globulinmolekül, aus welchem der Antikörper entsteht, blau gefärbt.

Ein im Blutserum des Kaninchens frisch gebildetes, in seiner Architektur noch nicht definiertes Proteinmolekül (blau), das Globulin, stößt mit einem Antigenmolekül (gelb) zusammen, und zwar ganz in der Nähe der Haptengruppe. Gewisse noch zu erwähnende Kräfte verursachen, daß sich die langgestreckte Kette des Globulins (blau) zusammenfaltet und zur gleichen Zeit auch so eng wie möglich an die Oberfläche des Antigenmoleküls anschmiegt, wobei die Topographie der Haptengruppe (gelb) wie in einem Lehr nachgebildet wird. Die Nachbildung der Haptengruppe muß nach PAULING[3] in der eingezeichneten Weise zweimal in demselben Antikörper stattfinden. Wenn das Globulinmolekül seinen Faltungsvorgang beendet und der Antikörper eine gewisse Kompaktheit erhalten hat, so löst sich der letztere vom gelben Antigen unter dem Einfluß der thermischen Zusammenstöße mit andern Molekülen im Blutserum, so daß das Antigenmolekül wieder zur Reaktion mit einem neuen Globulinmolekül frei ist. Auf diese Weise kann jedes Antigenmolekül für die Bildung einiger tausend Antikörpermoleküle verantwortlich sein, bis das Blutserum des Kaninchens mit diesen neuen Stoffen gesättigt ist.

Abb. 6. Faserprotein (nach PAULING[2])



a) Proteinoberfläche b) Protein + Hapten = Antigen

Abb. 8

Wenn nun das Blutserum dieses immunisierten Kaninchens, welches die Antikörper (blau) enthält, mit einer Lösung des Antigens (gelb) zusammengebracht wird, so reagieren die Moleküle an den komplementären Portionen der Oberfläche miteinander, so daß ein großes, nunmehr unlösliches Netz und damit eine sichtbare Fällung entsteht (siehe Abb. 10). Zur Bildung dieses Netzes ist es notwendig, daß das Antigen mehrere Haptengruppen und der Antikörper mindestens zwei komplementäre, reaktionsfähige Stellen hat.

Das nächste Experiment (siehe Abb. 11) ist eine kräftige Bestätigung dieser Ideen. Fügt man nämlich dem Kaninchenserum eine Lösung eines *kleinen* Moleküls zu, welches die gleiche Oberflächenstruktur wie die Haptengruppe (gelb) am Antigen besitzt, aber nicht an ein Proteinmolekül gebunden ist, so werden diese kleinen

[2] L. PAULING, *General Chemistry*, 2. Auflage, W. H. Freeman & Co., San Franzisco 1953.

[3] L. PAULING, *Endeavour* 7 (1948) 43.

[4] D. H. CAMPBELL und N. BULMANN, *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe* 9 (1952) 443.

[5] K. LANDSTEINER, *The Specificity of Serological Reactions*, C. C. Thomas, Springfield (Illinois) 1936.

Haptenmoleküle (gelb) am Antikörper (blau) gebunden und besetzen damit dessen reaktionsfähige Stellen. Der so behandelte Antikörper kann nun nicht mehr mit dem Antigen reagieren und bildet tatsächlich keine Fällung mit dem letzteren.

Welche Kraft ist für die Anziehung, die den Antikörper an das Antigen bindet, verantwortlich? Es handelt sich nicht um die gewöhnliche chemische Bindung, sondern um eine Kraft, die wohl mit der Bedingung der Oberflächenkomplementarität verknüpft sein muß. Es ist dies die VAN DER WAALSsche Anziehungskraft[3,4]. Zwischen zwei Atomen ist diese Kraft gewöhnlich nur schwach und wirkt, da sie mit der siebenten Potenz der Distanz abnimmt, nur in unmittelbarer Nähe. Die Komplementarität von relativ großen Oberflächen in den hier diskutierten Systemen ermöglicht aber die gleichzeitige Annäherung einer erheblichen Anzahl von Atomen, so daß die einzelnen VAN DER WAALSschen Effekte sich zu einer wirksamen Kraft summieren können. Auch passend situierte Ladungen sowie Wasserstoffbrücken können hier eine Rolle spielen.

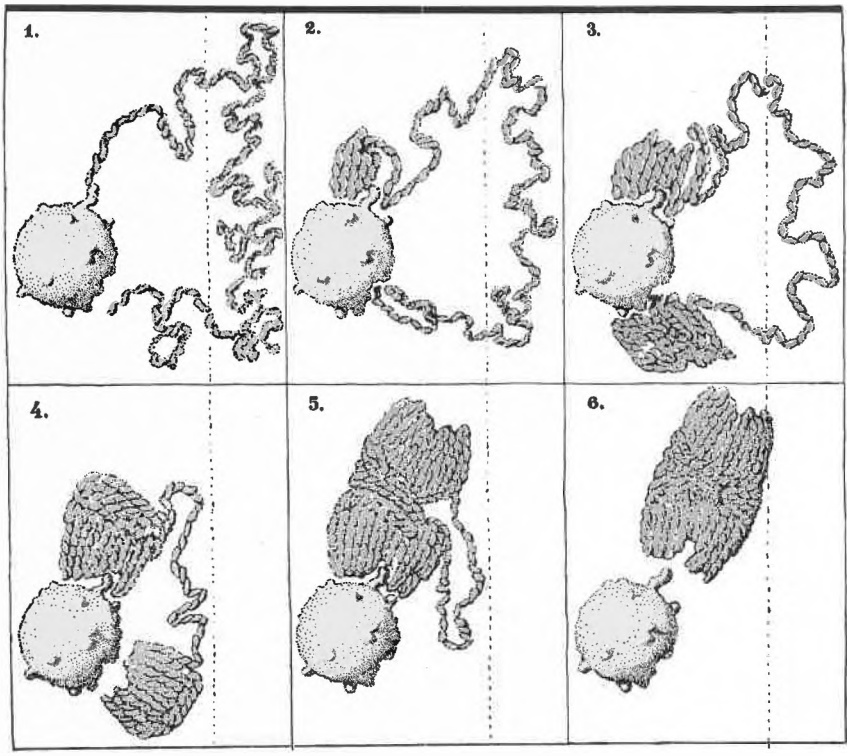


Abb. 9. Bildung eines bivalenten Antikörpers (nach PAULING[3])
Antigen = gelb, Antikörper = blau

Dieses Bild erklärt auch die große Spezifität der serologischen Reaktionen, denn eine relativ kleine Veränderung der Oberflächenstruktur, entweder des Antigens oder des Antikörpers, kann die Anzahl der Atome, welche an der Oberfläche miteinander in nahen Kontakt treten, so stark vermindern, daß die Anziehungskraft minim wird. In Abb. 12 ist ein Antikörper dargestellt, welcher spezifisch für die «homologe» *p*-Arsanilsäure-Haptengruppe gebildet wurde. Die Oberfläche dieses Antikörpers ist so genau der Oberfläche der Arsanilsäure angepaßt, daß die Einführung einer Methylgruppe im Hapten es dem nunmehr nicht mehr homologen Antigen verunmöglicht, in nahen Kontakt mit dem Antikörper zu treten. Die Bindungskraft ist dann nur klein, und es wird auch keine Fällung beobachtet.

Wohl der bedeutendste Unterschied zwischen der lebenden und nichtlebenden Natur ist die Fähigkeit der Lebewesen, sich fortzupflanzen, d.h. sich selbst zu duplizieren. Die Träger der Erbeigenschaften, d.h. die Einheiten, die dafür sorgen, daß die Nachkommen den Ahnen gleichen, sind die sogenannten Gene[6]. Es wird allgemein angenommen, daß die Gene von molekularer Größenordnung sind und die Zusammensetzung einer

[6] G. W. BEADLE, *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe* 5 (1948) 300.

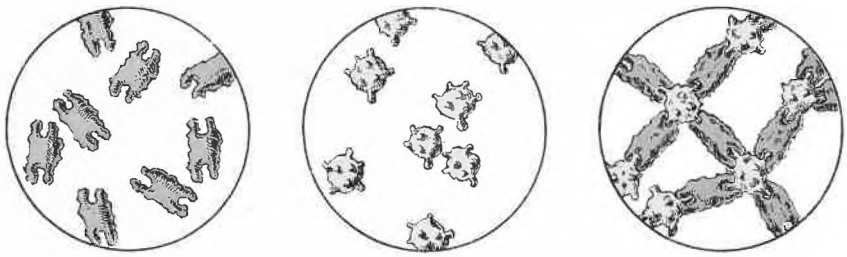


Abb. 10. Fällung durch Vernetzung von Antigen (gelb) mit Antikörper (blau)

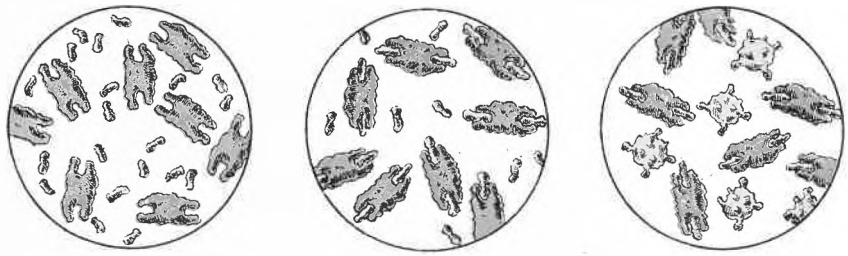


Abb. 11. Verhinderung der Vernetzung
des Antigens mit dem Antikörper durch die Gegenwart von kleinen Haptenmolekülen

speziellen Klasse von Nukleoproteinen aufweisen. Die Vererbung ist somit höchstwahrscheinlich ein molekularer Prozeß. Die Genmoleküle besitzen offensichtlich die Fähigkeit, sich aus der bestehenden Umgebung wieder selbst zu synthetisieren.

Protein (P blau) (als parakristalliner α-Helix) dargestellt. Die aktive und charakteristische Oberflächenstruktur ist an der Adsorptionsoberfläche (und nicht an der Peripherie) gedacht.

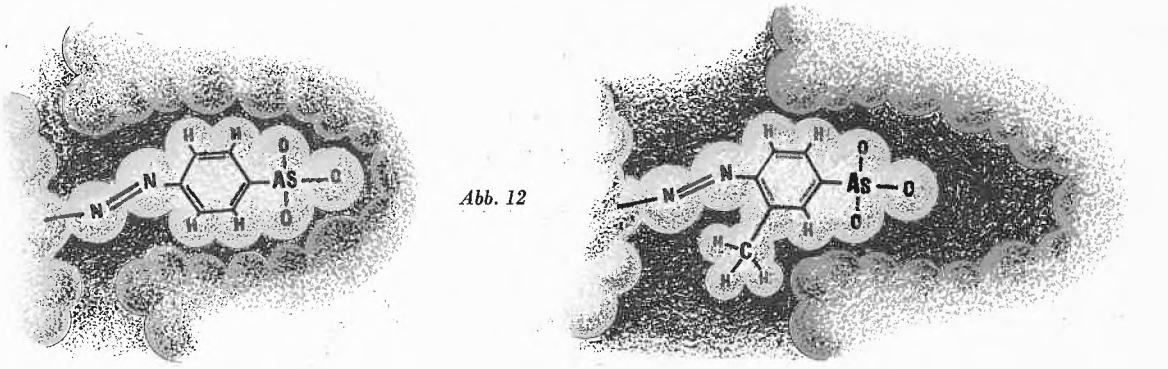


Abb. 12

a) Homologes Antigen

b) Nichthomologes Antigen (gelb) paßt nicht mehr auf den Antikörper (blau)

Wie bringen sie dies zustande? Wir können uns einen Mechanismus denken, welcher dem der serologischen Vorgänge gleicht. Wieder müssen wir annehmen, daß die Gen-Nukleoproteine eine definitive Architektur und damit eine für jedes Gen charakteristische Oberflächenstruktur besitzen. Dieser Struktur können sich die umgebenden Proteinmoleküle unter dem Einfluß der schon beschriebenen Kräfte nahe anschmiegen, so daß sie selbst an der Oberfläche eine Gußform des Genmoleküls tragen. An dieser komplementären Oberfläche würde sich nun wiederum ein neues Molekül bilden, wobei es leicht vorstellbar ist, daß die Oberfläche des neu gebildeten Gens mit der des ursprünglichen in jeder Beziehung identisch sein kann.

Dieser Mechanismus hat den Nachteil, daß ein intermediäres «Gußform-Molekül» notwendig ist. Für die Existenz eines solchen spricht aber bis jetzt noch kein experimenteller Befund.

Diese Schwierigkeit wird in einer vor kurzem vorgeschlagenen Modifikation dieses Mechanismus umgangen[7]: Das Gen (oder Chromosom) wird als Adsorptionskomplex (DP) (siehe Abb. 13) von Desoxyribonukleinsäure (D, rot) (in der parakristallinen Spiralenform) und

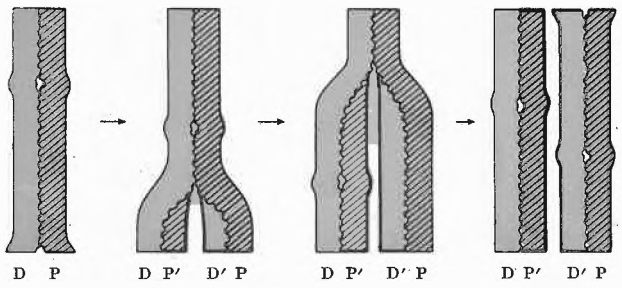


Abb. 13. Schematische Darstellung der Duplikation eines Adsorptionskomplexes (nach KACSER[7])

[7] H. KACSER, *Science 124* (1956) 151.

Die Autosynthese besteht nun in der reißverschlußähnlichen Aufspaltung des Komplexes (DP) durch die Deposition von Aminosäuren und Nukleosiden an der Adsorptionsoberfläche. Die Deposition müßte spezifisch so geleitet sein, daß sich die Aminosäuren auf dem Desoxyribonukleinsäure-(D)-Teil des Komplexes zu Proteinen P′) zusammenfinden, während die Nukleoside auf dem Proteinteil (P) Desoxyribonukleinsäure (D′) bilden. Auf diese Weise entstehen zwei neue Adsorptionskomplexe (DP′ und D′P), welche beide mit dem Ursprünglichen (DP) in der Struktur der Adsorptionsoberfläche identisch sind. Die Selbstduplikation des Gens kann demnach mit dem Phänomen der Kristallisation verglichen werden.

Eine andere charakteristische Eigenschaft der lebenden Natur ist der sogenannte Stoffwechsel, d. h. die Fähigkeit, eine große Anzahl von äußerst spezialisierten chemischen Reaktionen mit hoher Geschwindigkeit auszuführen. *In vitro* finden dieselben Reaktionen gewöhnlich viel langsamer statt – oder dann bei viel erhöhter Temperatur – und auch nur mit vielen Nebenreaktionen. Wir haben also die folgenden Aspekte der chemischen Reaktionen in der lebenden Natur zu erklären: *Vielfältigkeit, Spezifität* und *Geschwindigkeit.* Es ist heute bekannt, daß die Lebewesen diese Reaktionen mit Hilfe von spezifischen Katalysatoren, den sogenannten Enzymen, bewerkstelligen. Wie aber machen es die Enzyme?

Die Enzyme sind große Moleküle, oft Proteinmoleküle. Wir können annehmen, daß auch sie, wie die schon besprochenen Proteine, durch eine charakteristische Architektur und Oberflächenstruktur gekennzeichnet sind. Die Theorie verlangt, daß eine Portion der Oberfläche so gestaltet ist, daß ein ganz bestimmtes, zur Reaktion gelangendes Molekül sich nahe daran anschmiegen und dort mittels der VAN DER WAALSschen Kräfte gebunden werden kann.

Nehmen wir den Fall der *p*-Aminobenzoesäure (Abb. 14), welche für viele Bakterien, auch für solche, die krankheitserregend sind, eine in der Synthese der Folinsäure lebenswichtige Rolle spielt. In der Ausübung

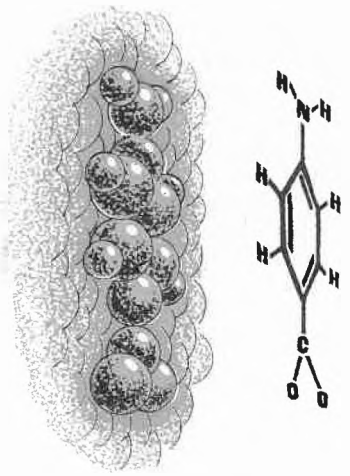


Abb. 14. *p*-Aminobenzoesäure

ihrer Funktion muß die *p*-Aminobenzoesäure (in Abb. 16 rot eingezeichnet) an die komplementäre Portion der Oberfläche des Enzyms (blau) gelangen. Ein anderes, für die Synthese der Folinsäure benötigtes Molekül (grün markiert) wird nun an der reservierten Stelle neben der *p*-Aminobenzoesäure adsorbiert. Die zwei sich berührenden Moleküle verbinden sich sofort miteinander unter dem Einfluß von noch zu diskutierenden Kräften. Nach beendeter Reaktion löst sich das neue, für das Bakterium wichtige Molekül vom Enzym und läßt das letztere für beliebig viele Wiederholungen desselben Vorganges frei (siehe Abb. 16). Ohne diesen Komplex der *p*-Aminobenzoesäure mit dem Enzym könnte das Bakterium also nicht leben.

Daß diese Theorie wahrscheinlich dem tatsächlichen Vorgang sehr nahekommt, zeigt sich in der Wirkung des Sulfanilamids, dessen äußere Form mit dem der *p*-Aminobenzoesäure stark verwandt ist (Abb. 15). Das Sulfanilamid (gelb) kann sich nämlich an dem Platz einschleichen, der normalerweise für die *p*-Aminobenzoesäure reserviert gewesen wäre (siehe Abb. 17). Das zweite Molekül (grün) kommt nun heran, haftet sich ebenfalls an das Enzym, kann aber mit dem Sulfanilamid nicht reagieren. Da sich weder das Sulfanilamid noch das andere

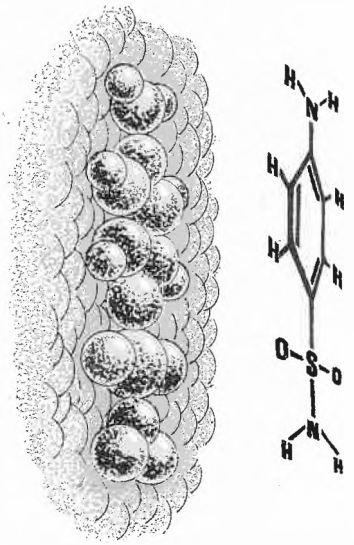
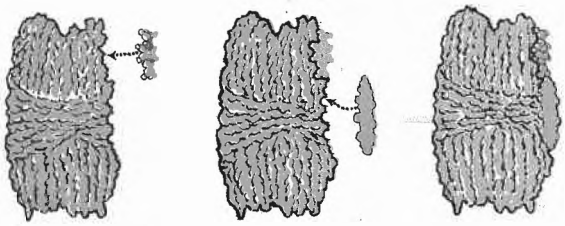


Abb. 15. Sulfanilamid

Molekül ändern, bleiben sie am Enzym haften und blokkieren es, so daß es seine Funktion nicht mehr ausüben kann. Die lebenswichtigen Moleküle werden nicht mehr synthetisiert, und das Bakterium stirbt. Obwohl dieses Bild wahrscheinlich eine Übervereinfachung darstellt, hat in der Tat ja gerade Sulfanilamid diese neue Möglichkeit der Bakteriostase eingeführt und damit die segensreiche Entwicklung der Behandlung von infektiösen Krankheiten gefördert. Neben dem hier angeführten Beispiel gibt es heute noch viele Experimente, die den Begriff der Oberflächenkomplementarität in Enzymreaktionen unterstützen.



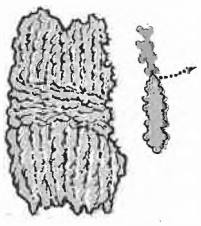


Abb. 16. Enzymatische Reaktion

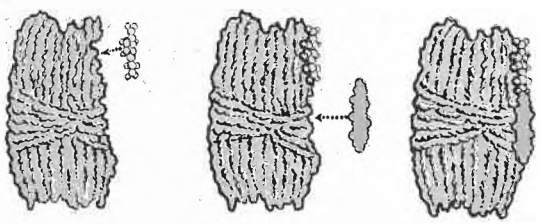


Abb. 17. Verhinderung der enzymatischen Reaktion

Diese Beispiele lassen die große *Vielfältigkeit* der biologischen Reaktionen nur ahnen, können wir uns doch die unzähligen Möglichkeiten kaum vorstellen, die sich aus Kombinationen von vierundzwanzig verschiedenen Aminosäuren in langen Ketten von 400 bis 10000 Einheiten sowie aus der unermeßlichen Zahl der denkbaren Faltungen ergeben.

Die *Spezifität* der biologischen Reaktionen erklärt sich, wie wir gesehen haben, aus der definitiven Architektur oder Oberflächenstruktur, welche jedem Enzymmolekül in charakteristischer Weise zukommt. Ein besonders interessanter Aspekt ist die *unsymmetrische Spezifität.*

Es ist von ganz besonderem Interesse, daß fast alle in der lebenden Natur vorkommenden Aminosäuren nur zu ein und derselben Antipodengruppe gehören, ja daß fast alle unsymmetrischen organischen Verbindungen in der lebenden Natur nur in *einer* ihrer Symmetrieformen existieren. Das steht in vollkommenem Gegensatz zu der nichtlebenden Natur, und kann unmittelbar auf die *unsymmetrische Spezifität* der Enzyme zurückgeführt werden.

Unter den unzähligen, durch Enzyme katalysierten Reaktionen gibt es auch solche, welche aus symmetrischen Molekülen unsymmetrische herstellen, d.h. Moleküle, welche in der Form von zwei Antipoden existieren können. Es ist charakteristisch, daß in diesen Fällen fast immer nur einer der beiden möglichen Antipoden entsteht. Nehmen wir den Fall der ***Fumarase***, des Enzyms, welches Wasser an Fumarsäure anlagern und es damit in die linksdrehende Apfelsäure verwandeln kann.

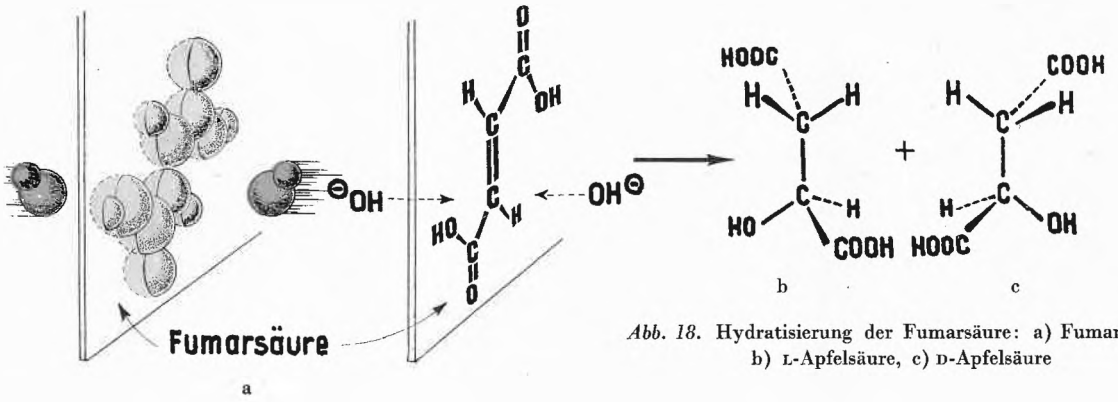


Abb. 18. Hydratisierung der Fumarsäure: a) Fumarsäure, b) L-Apfelsäure, c) D-Apfelsäure

Daß die ausschließliche Bildung der linksdrehenden Apfelsäure hier nicht einfach als selbstverständlich hingenommen werden kann, folgt aus einer Inspektion *derselben* Reaktion in der *Abwesenheit* des Enzyms Fumarase (siehe Abb. 18): alle Atome der Fumarsäure liegen in einer Ebene. In der Reaktion von Wasser mit Fumarsäure muß in einem wichtigen Schritt ein Angriff eines Hydroxylions auf eines der mittleren Kohlenstoffatome senkrecht zur gemeinsamen Ebene der Atome erfolgen.

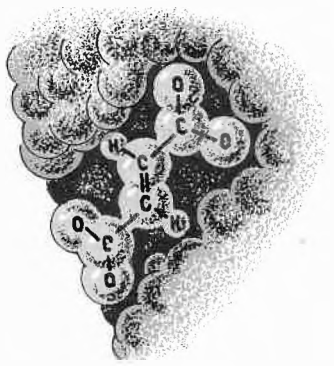


Abb. 19. Fumarsäure paßt auf das Enzym

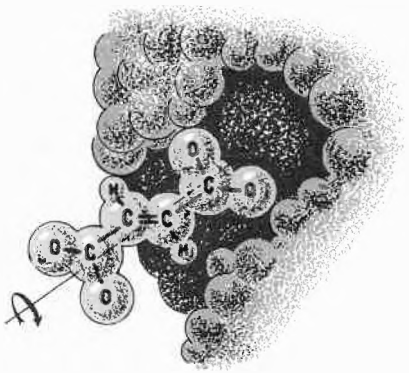


Abb. 20. Fumarsäure um 180° gedreht; paßt nicht mehr auf das Enzym

Kommt die Hydroxylgruppe von links, so entsteht die linksdrehende L-Apfelsäure, kommt sie von rechts, dann bildet sich die rechtsdrehende D-Apfelsäure.

Da das Fumarsäuremolekül eine Symmetrieebene – nämlich die in Abb. 18 angedeutete gemeinsame Ebene der Atome – hat, so besteht in der Abwesenheit eines unsymmetrischen Katalysators eine genau gleiche Wahrscheinlichkeit, daß das Hydroxylion von links oder von rechts angreift. Links- und rechtsdrehende Apfelsäuremoleküle werden also *notwendigerweise* in *genau* gleichen Mengen gebildet. Dies ist tatsächlich der Fall, wenn ein

Molekül Wasser in der *Abwesenheit* des Enzyms mit Fumarsäure kondensiert. Wenn das *Enzym* also nur die linksdrehende Apfelsäure bildet, so muß dies so sein, weil der Angriff des Hydroxylions *nur* von *links* erfolgen kann. Diese an sich erstaunliche Tatsache kann leicht mit Hilfe der Theorie der Oberflächenkomplementarität erklärt werden: Die Fumarsäure paßt genau in eine Mulde auf der Oberfläche des Enzyms, wie es in Abb. 19 schematisch dargestellt ist. Es ist anzunehmen, daß das Hydroxylion nur von einer ganz bestimmten Stelle des Enzyms her kommen kann, nehmen wir einmal an, gerade von unterhalb eines ganz bestimmten Kohlenstoffes. Auf diese Weise kann nur die L-Apfelsäure gebildet werden. Ein Angriff des Hydroxylions auf einen anderen Kohlenstoff oder auf die andere Seite der Fumarsäure, welcher zur D-Apfelsäure führen würde, ist nicht möglich, da das um 180° gedrehte Fumarsäuremolekül nicht mehr in die Mulde paßt (siehe Abb. 20).

Aus Experimenten ähnlicher Natur hat OGSTEN[8] geschlossen, daß sich das Substrat an *mindestens drei* verschiedenen, nicht linear gelegenen Punkten an das Enzym anhaften muß. Diese sogenannte «Drei-Punkte-Theorie» drückt die geometrischen Minimumsbedingungen der hier diskutierten «Oberflächenkomplementaritätstheorie» aus.

Wir haben also mit Hilfe dieser Hypothese eine plausible Rationalisierung von zwei Aspekten der enzymatischen Reaktionen, nämlich der *Vielfältigkeit* und der *Spezifität*, erbringen können. Es bleibt uns noch der dritte Aspekt, die *Geschwindigkeit*. Wie schon erwähnt, zeichnen sich die enzymatischen Reaktionen dadurch aus, daß sie bei Körpertemperatur viel schneller ablaufen als die gleichen Reaktionen *in vitro*. Es besteht hier ein Problem des Mechanismus der enzymatischen Katalyse.

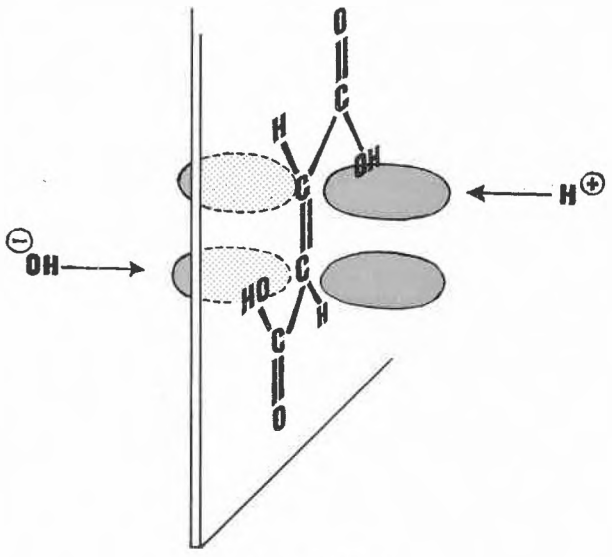


Abb. 21. Trans-Addition

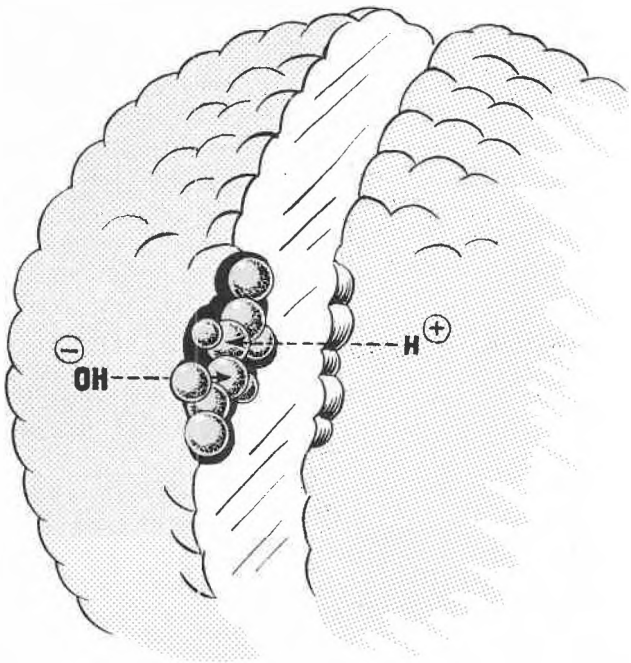


Abb. 22. Trans-Addition durch Enzym ist synchron

Betrachten wir nochmals die Anlagerung von Wasser an Fumarsäure, zuerst in Abwesenheit des Enzyms. Es ist heute bekannt, daß bei einer solchen Wasseranlagerung an eine Doppelbindung zwei separate, entgegengesetzt geladene Teilchen, nämlich ein negatives Hydroxylion und ein positives Wasserstoffion, teilnehmen. Wegen der spezifisch geformten Elektronenwolke um die Doppelbindung (in Abb. 21 blau angedeutet), welche sich von der gemeinsamen Ebene der Fumarsäureatome nach links und nach rechts erstreckt, müssen die beiden angreifenden Teilchen *senkrecht* zu dieser Ebene und von entgegengesetzter Richtung her einfallen (siehe Abb. 21). Es ist in den letzten Jahren klar geworden, daß Vorgänge dieser Art wesentlich weniger Aktivierungsenergie brauchen, wenn der Angriff des Hydroxylions und des Wasserstoffions *gleichzeitig* stattfindet. Die Wahrscheinlichkeit eines solchen synchronisierten Angriffs ist unter den Bedingungen *in vitro* nur gering, da er den gleichzeitigen, räumlich gerichteten Zusammenstoß von drei unabhängigen Körpern verlangt. Es ist deshalb leicht ersichtlich, daß diese Reaktion in Abwesenheit des Enzyms nur langsam vor sich geht.

Ganz anders kann man sich die Situation in der Gegenwart des Enzyms vorstellen. Hier, wo die Fumarsäure genau in eine vorgesehene Stelle an der Oberfläche des Enzymmoleküls paßt, ist es durchaus möglich, daß ein gleichzeitiger Angriff eines Hydroxylions *und* eines Wasserstoffions vom Enzym her erfolgt (siehe Abb. 22).

[8] A. G. OGSTEN, *Nature 162* (1948) 963. M. BERGMANN, L. ZERVAS, J. S. FRUTON, F. SCHNEIDER und H. SCHLEICH, *J. Biol. Chem. 109* (1935) 325. M. BERGMANN und J. S. FRUTON, *J. Biol. Chem. 117* (1937) 189.

Das Enzymmolekül müßte also die Fähigkeit haben, von einem bestimmten Punkt von links her ein Hydroxylion gegen den in Abb. 22 eingezeichneten Kohlenstoff der Fumarsäure zu senden, während es gleichzeitig ein Wasserstoffion von rechts her an den andern Kohlenstoff abgibt. Diese Situation ist für eine schnelle Reaktion günstig, nicht nur weil sie den räumlich gerichteten, gleichzeitigen Angriff der zwei Teilchen zuläßt, sondern auch weil das Enzym und das Substratmolekül während der ganzen Reaktion ihre elektrischen Ladungen unverändert lassen.

Auf Grund des heutigen experimentellen Wissens kann man noch nicht mit Bestimmtheit sagen, daß der soeben beschriebene Mechanismus der wirklichen Situation entspricht. Er erhält jedoch Unterstützung in einem Experiment, welches zeigt, wie die Wirksamkeit eines organischen Katalysators stark vergrößert wird, wenn er einen gleichzeitigen Angriff an zwei Stellen ausüben kann.

Dieses Experiment von SWAIN[9] befaßt sich mit der Ringöffnung eines Glucosederivates, welche mit Hilfe der Mutarotation verfolgt wird (siehe Abb. 23). Phenol allein, welches nur am Ringsauerstoff angreifen kann, übt nur eine schwache beschleunigende Wirkung auf die Reaktion aus. Dasselbe trifft zu für Pyridin, welches nur an der freien Hydroxylgruppe reagieren kann. Ein Gemisch von Phenol und Pyridin kann an beiden Stellen wirken, so daß die Reaktion eine meßbare Geschwindigkeit annimmt. Eine über siebentausendfache Beschleunigung der Reaktion tritt jedoch ein, wenn der doppelte Angriff von ein und demselben Molekül aus erfolgen kann, wie es im α-Oxypyridin der Fall ist.

Wir haben also in großen Zügen gesehen, wie auf Grund von Betrachtungen der Molekulararchitektur, eine relativ einheitliche Theorie existiert, welche manche charakteristische Aspekte der Reaktionen in der lebenden Natur mit den Prinzipien der organischen Chemie in Einklang bringt, und welche, obschon noch lange nicht streng bewiesen, wenigstens nicht im Widerspruch zu den meisten experimentellen Befunden steht.

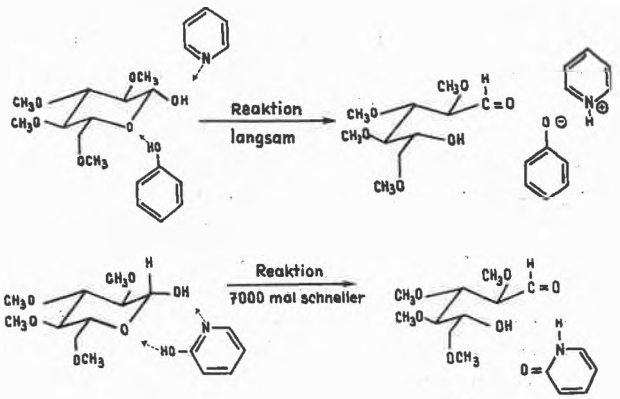


Abb. 23. Wirkung eines bifunktionellen Katalysators

[9] C. G. SWAIN und J. F. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc. 74* (1952) 2538.

Zum Schluß sollen noch einige Spekulationen erwähnt werden, die sich aus Betrachtungen über die Molekulararchitektur, speziell ihre Symmetrieaspekte ergeben:

Es wurde bereits erwähnt, daß in der lebenden Natur fast immer nur einer der beiden Antipoden eines unsymmetrischen Moleküles existiert. Dies ist durchaus verständlich, wenn wir uns die Tatsache vor Augen halten, daß beinahe *alle* enzymatischen Reaktionen nur einen Antipoden ihres Produktes herstellen. Die Lebewesen pflanzen sich also in *total unsymmetrischer* Form fort, und besitzen, da sie *selbst* auch das Produkt der Fortpflanzung sind, auf *molekularer Ebene keine Symmetrieeigenschaften*. Um so erstaunlicher ist die äußere bilaterale Symmetrie fast aller höherer Lebewesen, welche nur durch die erst bei genauerer Inspektion ersichtliche Organverteilung teilweise gestört wird. Diese oberflächliche Symmetrie entstand wohl durch die evolutionäre Anpassung der Lebewesen an die symmetrische nichtlebende Natur, welche ihr Milieu bildet.

In fundamentaler Hinsicht aber, d. h. vom Standpunkt der Bausteine, der Moleküle aus, ist die Architektur der lebenden Natur unsymmetrisch. Dieser Symmetrie-Unterschied zwischen der lebenden und nichtlebenden Natur ist eines der fundamentalen Rätsel, welche das Phänomen des Lebens darbietet.

Wir müssen uns dabei vor Augen halten, daß durch thermodynamisch kontrollierte Reaktionen eine unsymmetrische Situation nicht aus einer symmetrischen Situation entstehen kann. Dennoch ist das Leben in aller Wahrscheinlichkeit einmal aus der nichtlebenden Natur entstanden und besteht noch fort. Wie können wir uns dies erklären?

Die Erklärung ist darin zu suchen, daß die Faktoren der Molekulararchitektur, welche wir hier als charakteristisch für die lebende Natur erachtet haben, katalytisch wirken und somit die Richtung von Reaktionen kinetisch kontrollieren. Es ist charakteristisch, daß die lebende Natur nicht eigentlich kontinuierlich fortbesteht, sondern daß sie sich in rhythmischer Weise in Generationen erneuert. Es ist dies eine Notwendigkeit für die dauernde Existenz einer Situation, welche kinetisch kontrolliert ist und gleichzeitig der thermodynamischen Tendenz widerspricht.

KUHN[10] hat diese Erwägungen in interessanter Weise auf das Problem des Alterns angewandt: Die schnelleren kinetisch kontrollierten biologischen Reaktionen haben am Anfang des Lebens eines Organismus die unbestrittene Oberhand. Unter anderem produzieren sie die Unsymmetrie, d.h. die optische Reinheit des Lebewesens. Später macht sich nach KUHN[10] die langsamere thermodynamisch kontrollierte Reaktion bemerkbar, welche zur Symmetrie, der optischen Unreinheit, strebt. Diese Unreinheit könnte für den organisatorischen Zerfall des alternden Organismus verantwortlich sein.

Für die *ursprüngliche* Entstehung der Unsymmetrie in der lebenden Natur gibt es mindestens zwei spekula-

[10] W. KUHN, *Experientia 11* (1955) 429.

tive Erklärungen, welche hier kurz erwähnt werden sollen. Die erste nimmt einen externen unsymmetrischen Faktor an, nämlich das unter dem Einfluß des Magnetfeldes der Erde einseitig elliptisch polarisierte Licht. Dieses Licht soll den einen Antipoden verschiedener für die Entstehung des Lebens wichtiger Verbindungen partiell zerstört (oder die Bildung des anderen Antipoden bevorzugt) haben. Die Bildung der *einen* Symmetrieform der lebenden Natur wäre dann wahrscheinlicher gewesen als die der andern.

Nach der zweiten Erklärung hätten bei der Entstehung des Lebens nur eine relativ kleine Anzahl von Molekülen eine Rolle gespielt. Als Extremfall kann man sich vorstellen, daß der Ursprung des Lebens ein einzelner Akt, nämlich die in Jahrmillionen *ein* Mal eingetretene zufällige Bildung eines *einzigen* Moleküls, war. Dieses Molekül, welches auch «Protogen» genannt wird, müßte die Fähigkeit gehabt haben, sich selbst unter den vorhandenen Bedingungen zu synthetisieren, so daß auch der Nachkomme sich wieder selbst herstellen konnte. Als einzelnes Molekül mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen *müßte* das Protogen unsymmetrisch gewesen sein, und so wären es auch seine durch unzählige Mutationen weiterentwickelten Nachkommen.

Der Jubiläumsspende für die Universität Zürich möchte ich für eine Subvention dieser Arbeit herzlichst danken. – Die meisten Illustrationen wurden von KARL GRIOT, Graphiker in Zürich, gezeichnet.

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Die Viskosität der Hyaluronsäure*

Die Hyaluronsäure ist ein Makromolekül von biochemischem Interesse. Sie kommt im Bindegewebe, im Glaskörper, in der Synovialflüssigkeit sowie auch in der Endolymphe des inneren Ohres vor. Sie besteht aus D-Acetylglucosamin und D-Glucuronsäure[1,2]. Molekulargewichte wurden je nach der Meßtechnik, der Herkunft und der Darstellungsweise im Bereiche von $4 \cdot 10^4$ bis $4 \cdot 10^6$ gemessen[1,3,4,5,6]. Die besten Präparationen mit den höchsten Viskositäten stammen aus der Nabelschnur und haben ein Molekulargewicht von $\approx 5{,}2 \cdot 10^5$ bei der Messung mit der Ultrazentrifuge und bei der Messung mit dem osmotischen Druck[4,5].

Die Hyaluronsäure zeigt als Fadenmolekül eine ausgeprägte Abhängigkeit der Viskosität vom Strömungsgefälle, was nachfolgend beschrieben wird.

Zur Messung wurde das Viscosimeter von UBBELOHDE verwendet[7], das die Viskosität bei verschiedenen Strömungsgefällen zu messen gestattet. Mit Hilfe der bekannten Viskosität des Wassers wurde die Konstante des Viscosimeters:

$$\frac{R^4 \pi}{8 l v}$$

R = Radius der Kapillare
l = Länge der Kapillare
v = durchflossenes Volumen

zu $6{,}241 \cdot 10^{-10}$ bestimmt. Der Fehler des mit Hilfe der Viscosimeterabmessungen bestimmten Viskositätswertes des Wassers betrug: 1,33%. Für die Viskosität des Lösungsmittels, d. i. Acetatpuffer vom pH = 6 mit 0,3 Mol NaCl, Ionenstärke 0,305, wurden die folgenden Werte erhalten: $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ Poise bei 6,4 cm Hg Druck, $9{,}5 \cdot 10^{-3}$ Poise bei 14,8 bis 40,7 cm Hg.

Die Abhängigkeit der Viskosität der Hyaluronsäure vom Druck am Viscosimeter (Strömungsgefälle) ist als Beispiel in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1. Die Abhängigkeit der Viskosität vom Druck (Strömungsgefälle) t = 24,3 °C

η dyn.	η rel.	η spez.	Konzentration	Druck am Viscosimeter in cm Hg
0,1532	16,07	15,07	0,695 g/100 cm³	40,7
0,1708	17,92	16,92		29,5
0,1840	19,30	18,30		22,8
0,2050	21,51	20,51		14,8
0,0401	4,21	3,21	0,3453 g/100 cm³	40,7
0,0424	4,45	3,45		29,5
0,0456	4,78	3,78		22,8
0,0489	5,13	4,13		14,8
0,0537	5,37	4,37		6,4

η dyn. = dynamische, η rel. = relative, η spez. = spezifische Viskosität. Die Viskositätszahl für die verschiedenen Strö-

Tab. 2. Die Abhängigkeit der Viskositätszahl vom Druck P am Viscosimeter

η spez./C|C=O	Druck P in cm Hg am Viscosimeter
5,13	6,4
4,57	14,8
4,27	22,8
3,98	29,5
3,63	40,7

* Eingegangen am 14. April 1957.

[1] K. MEYER, *Physiol. Rev. 27* (1947), Nr. 3, S. 335. – G. BLIX und O. SNELLMANN, *Ark. Kem. Mineralog. Geol. 19a* (1945) Nr. 32.
[2] B. B. WEISSMANN und K. MEYER, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 1753.
[3] L. VARGA, *J. Biol. Chem. 217* (1955) 651.
[4] J. A. CHRISTIANSEN und C. E. JENSEN, *Acta Chem. Scand. 7* (1953) 1247.
[5] JENSEN-DJURTOFT, *Acta Chem. Scand. 8* (1954) *1659*.
[6] T. C. LAURENT und J. GERGERLY, *J. Biol. Chem. 212* (1955) 325.
[7] H. UMSTÄTTER, *Einführung in die Viscometrie und Rheometrie*, Berlin 1952. – H. MARK und T. E. MC. GOURY, in WEISSBERGER, *Physical Methods of Organic Chemistry*, Teil 1, S. 237. – PHILIPPOFF, *Die Viscosität der Kolloide*, S. 51 (Leipzig 1942). – BAMAN und MYRBECK, *Die Methoden der Fermentforschung*, Bd. 1, S. 647 (1941).

mungsgefälle erhält man bei der Hyaluronsäure durch lineare Extrapolation von log η spez./C als Funktion der Konzentration an der Stelle C = O. Das Resultat ist in Tab. 2 ersichtlich.

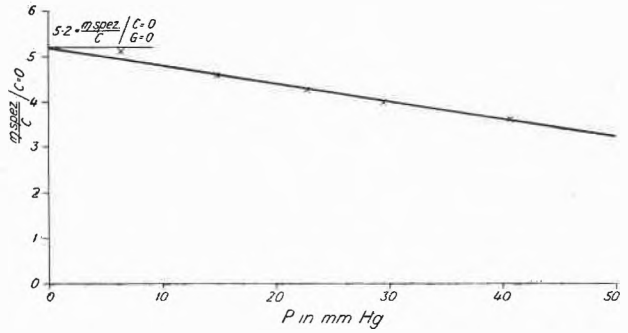


Abb. 1. Hyaluronsäure: Viskositätszahl und Strömungsgefälle

Nach Obigem ist der Zusammenhang zwischen der Viskositätszahl und dem Druck am Viscosimeter, wie in Abb. 1 ersichtlich, linear. Daraus erhält man für η spez./C$\Big|_{G=0}^{C=0}$ (G ist das maximale Strömungsgefälle, das, wie im folgenden eruiert wird, dem Druck am Viscosimeter proportional ist) den Wert 5,2.

Bekanntlich ist für eine Lösung von Fadenmolekülen die insgesamt pro cm³ der strömenden Lösung pro Sekunde in Wärme verwandelte Energie gleich $\eta\, q^2$. Diese Energie setzt sich aus einem von der gegenseitigen Reibung der Lösungsmittelmoleküle und aus einem durch die Reibung der gelösten Fadenmoleküle mit dem Lösungsmittel herrührenden Anteil E zusammen. Somit gilt:

$$\eta q^2 = \eta_0 q^2 + E, \qquad (1)$$

wenn η bzw. η_0 die Viskosität der Lösung bzw. die Viskosität des Lösungsmittels und q das Strömungsgefälle ist[8].

Fadenmoleküle mit großer innerer Viskosität sind nur sehr langsam deformierbar und verhalten sich daher im Strömungsgefälle annähernd wie starre Teilchen. Sie werden daher unter dem Einfluß des Strömungsgefälles orientiert. Infolge der Orientierung der geometrisch anisotropen Fadenmoleküle nimmt die von der Reibung der Lösungsmittelmoleküle an den Fadenmolekülen erzeugte Energie ab. Somit ist gemäß Gleichung (1) auch eine Abnahme der Viskosität der Lösung verbunden und daher auch eine solche der Viskositätszahl $Z\eta = \left[\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0\, C}\right]_{C=0}$, wie oben für die Hyaluronsäure nachgewiesen wurde.

Die Strukturviskosität der Hyaluronsäure läßt sich auf Grund der ausgeführten Messungen durch die Beziehungen von Fox, Fox und Flory[9], wie sie sie bei Polyisobutylenen fanden, ausdrücken. Nach diesen Autoren gilt:

$$\ln \eta \text{ spez.} = (\ln \eta \text{ spez.})_{G=0} - \frac{d \ln \eta \text{ spez.}}{dG} \cdot G. \qquad (2)$$

Hierin ist G durch die Gleichung definiert:

$$G = \frac{R \cdot P}{2 l \eta} \text{ in sec}^{-1}, \qquad (3)$$

G = maximales Geschwindigkeitsgefälle, R = Radius der Kapillare, l = Länge der Kapillare, P = Druck am Viscosimeter in dyn/cm², η = dynamische Viskosität.

Die Neigung der Geraden (2) ist nur im Konzentrationsintervall konstant, in dem die relative Viskosität den Wert von 1,9 nicht übersteigt. Für den Konzentrationsbereich von 0,695 bis 0,0278 g/100 cm³ wurden nach Formel (2) im Falle der Hyaluronsäure die folgenden Beziehungen gefunden:

$\ln \eta$ spez. = 3,13 − 1,5·10⁻⁴·G Konz. 0,695 g/100 cm³	G = 827– 3042 sec⁻¹, (4)
$\ln \eta$ spez. = 1,535 − 3,167·10⁻⁵·G Konz. 0,345 g/100 cm³	G = 1367–11620 sec⁻¹, (5)
$\ln \eta$ spez. = 0,0 − 1,11·10⁻⁵·G Konz. 0,139 g/100 cm³	G = 3843–27990 sec⁻¹, (6)
$\ln \eta$ spez. = −1,0 − 1,11·10⁻⁵·G Konz. 0,056 g/100 cm³	G = 5552–38840 sec⁻¹, (7)
$\ln \eta$ spez. = −1,95 − 1,11·10⁻⁵·G Konz. 0,0278 g/100 cm³	G = 6570–43790 sec⁻¹, (8)

Die Neigungen der obigen Geraden (6) (7) (8) sind also im Konzentrationsbereich von 0,139 bis 0,0278 g/100 cm³ konstant.

Für die Anwendung der Gleichung (2) ist noch hinzuzufügen, daß sie nur für größeres Strömungsgefälle experimentell verifiziert ist. Die in ihr ausgedrückte lineare Abhängigkeit der Größe ln η spez. von G steht mit der Theorie nicht in Widerspruch, da die Theorie im Gebiete mittlerer Strömungsgefälle eine praktisch lineare Abhängigkeit der beiden Größen fordert. Bei sehr kleinen Strömungsgefällen muß gemäß dieser Theorie[8] die hier genannte Abhängigkeit in eine in G quadratische übergehen[10].

Dieselben Überlegungen gelten auch für die Beziehungen 9–11 der Fluidität.

Diese theoretischen Darstellungen gelten exakt nur im Falle sehr kleiner Konzentrationen der Lösungen. Bei den von uns untersuchten Lösungen sind die Konzentrationen zum Teil so groß, daß sich die in ihnen gelösten Hyaluronsäuremoleküle berühren müssen, was mit der Beziehung von Einstein leicht abgeschätzt werden kann.

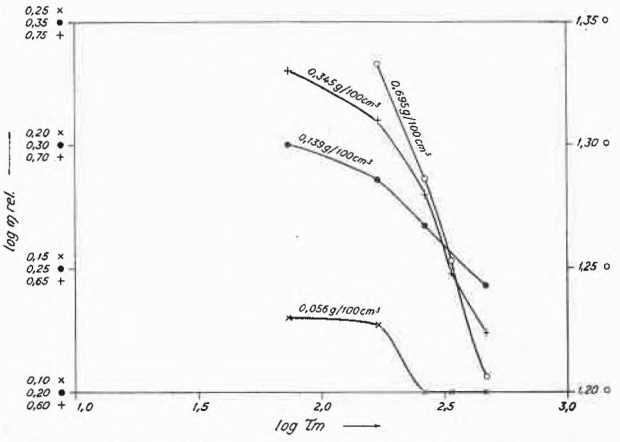


Abb. 2. Die Fließkurven der Hyaluronsäure

Das eigentliche Zustandsbild der Hyaluronsäurelösung konnte einesteils durch die Fließkurven, Abb. 2, andererseits durch die Abhängigkeit der Fluidität von der Schubspannung dargestellt werden.

Die Fließkurven wurden in der Form[11]

$$\log \eta \text{ rel.} = f(\log \tau\, m)$$

aufgenommen.

[8] W. Kuhn, *Helv. Chim. Acta 28* (1945) 1533.
[9] Fox, Fox und Flury, *J. Amer. Chem. Soc. 73* (1951) 1902.
[10] Siehe Note [8], S. 1571, Fig. 7 und die zugehörige Gleichung 4.23.
[11] Philippoff, *Die Viscosität der Kolloide*, S. 113 *l. c.*

Hierbei ist: $\tau m = \frac{R \cdot P}{2\,l}$ = die maximale Schubspannung, R = der Radius der Kapillare, P der Druck am Viscosimeter, l die Länge der Kapillare.

Die scheinbare Fluidität φ' ist nach der Beziehung definiert[12]:

$$\log Q' - \log \tau m = \log \varphi'.$$

Hierin ist $Q' = \frac{4\,Q}{\pi_{R^3}}$ = das mittlere Geschwindigkeitsgefälle, Q = die sekundliche Durchflußmenge, R = der Radius der Kapillare.

Zwischen der scheinbaren Fluidität φ' und der maximalen Schubspannung τm ergeben sich für die Hyaluronsäure die folgenden linearen Beziehungen:

$\varphi' = 3{,}95 + 6 \cdot 10^{-8}\,\tau m$ Konz. 0,695 g/100 cm³ (9)

$\varphi' = 18{,}25 + 1{,}5 \cdot 10^{-2}\,\tau m$ Konz. 0,345 g/100 cm³ (10)

$\varphi' = 52{,}00 + 1{,}64 \cdot 10^{-2}\,\tau m$ Konz. 0,139 g/100 cm³ (11)

Ein linearer Zusammenhang zwischen der Fluidität und der maximalen Scherspannung ist auch von FERRY[13] für Polystyrol in Xylol gefunden worden.

Zum Unterschied von Hyaluronsäure zeigt das Natriumsalz der Chondroitinschwefelsäure von der Zusammensetzung des monomeren Restes: $C_{14}H_{21}NSO_{14}Na_2$ = 505,378 unter den gleichen Bedingungen keine Abhängigkeit der Viskosität vom Strömungsgefälle.

Das bei dieser Säure untersuchte Druckintervall-Geschwindigkeitsgefälle war: 4,4 bis 40,7 cm Hg.

Bei dieser Säure handelt es sich infolgedessen um ein relativ starres kugeliges Gebilde oder um ein Fadenmolekül mit großer innerer Viskosität[8].

Die Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Viskosität der Chondroitinschwefelsäure wird durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\frac{\eta\,\text{spez.}}{C} = 0{,}3575 + 0{,}07 \cdot C \quad C = 0{,}409 \text{ bis } 3{,}930\,\text{g}/100\,\text{cm}^3. \quad (12)$$

Die untersuchten Präparate zeigten die folgenden analytischen Daten:

Hyaluronsäure aus Nabelschnur: $(\alpha)_D = -70°$
N gefunden: 3,34%, berechnet: 3,49%
Chondroitinschwefelsäure aus Knorpel: $(\alpha)_D = -30°$
N gefunden: 2,89%, berechnet: 2,77%.

Zusammenfassung: Die Abhängigkeit der Viskosität der Hyaluronsäure vom Strömungsgefälle wurde nachgewiesen. Es wurde ein linearer Zusammenhang zwischen der spezifischen Viskosität und dem Geschwindigkeitsgefälle, ebenso zwischen der scheinbaren Fluidität und der maximalen Schubspannung gefunden. Die Chondroitinschwefelsäure zeigt unter den gleichen Bedingungen keine Abhängigkeit der Viskosität vom Strömungsgefälle.

K. WEIL
Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel

[12] H. A. STUART, Das Makromolekül in Lösung, in *Die Physik der Hochpolymeren*, Bd. 2, S. 324 (1952).

[13] FERRY, *J. Amer. Chem. Soc. 64* (1942) 1330.

Nitrogen Systems. Part VII:[1] The Kinetics of Ethanolysis of 1-Acylpyrazoles*

Possible mechanisms for the pyrazolyl deacylations, symbolized in Figure I, and whose synthetic utility we have commented on more fully elswhere[1], are elimination processes[2], or displacement reactions on the carbonyl function, a B_{AC^2} type mechanism[3], or modifications of this latter process[4].

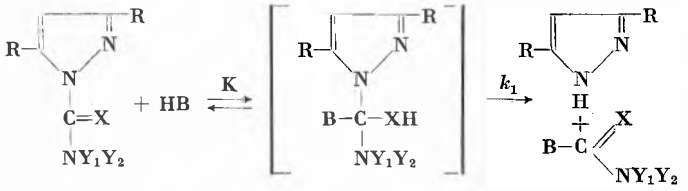


Figure I

The kinetics of ethanolysis of some 1-acylpyrazoles have now been studied, and the appropriate rate constants, determined spectrophotometrically, are summarized in Table I. The relative rate sequence, I to VI inclusive, clearly demonstrates that an electron attracting group attached to the phenyl ring of IV accelerates its solvolytic decarbamylation and conversely that an electron releasing group thereon inhibits the process. This is in excellent accord with the electronic requirements for a B_{AC^2} mechanism and conforms well, for example, with the data obtained by MELOCHE and LAIDLER[5] in the basic hydrolysis of aromatic amides. Undoubtedly, the B_{AC^2} type formulation represents the mechanism of deacylation for the remaining 1-acylpyrazoles, VII to XV, also. The overall rate of this pyrazolyl displacement process then depends upon two stages; (1) addition of the solvent, or extraneous base B, to the carbonyl function, with some retrogression of the adduct[6], the equilibrium constant being K, and (2)

* Vorläufige Mitteilung. Eingegangen am 14. Mai 1957.

[1] Part VI: F. L. SCOTT, *Chem. & Ind. 1956*, No. 24, p. 547.

[2] *Vide* C. K. INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Bell, London 1953, p. 420 *et seq.*

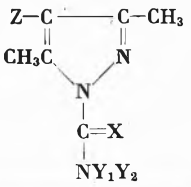
[3] Chapter XIV of INGOLD, *op. cit.*

[4] See *e.g.* D. G. CROSBY and C. NIEMANN, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 4458, and also H. K. HALL, *ibid.* 77 (1955) 5993. Incidentally the criteria recently used by H. A. STAAB, *Chem. Ber.* 89 (1956) 1927, to establish the mechanism of solvolytic deacetylation of a variety of 1-acetylheterocycles were incorrect. For the most satisfactory picture of the displacement reactions at substituted carbonyl functions, *and their solvent dependence*, see S. WINSTEIN and A. H. FAINBERG, *J. Amer. Chem. Soc.* (to be submitted).

[5] I. MELOCHE and K. P. LAIDLER, *ibid. 73* (1951) 1712.

[6] C. A. BUNTON, T. A. LEWIS and D. R. LLEWELLYN, *Chem. & Ind. 1954*, No. 38, p. 1154.

Table I. Ethanolysis rate constants



Compound	Rate constants[a]
I*, Y_2 = 2,5-diCl–C_6H_3	$3.0 \cdot 10^{-4}$ [b,c]
II*, Y_2 = 4-NO_2–C_6H_4	$> 1.0 \cdot 10^{-4}$ [b,d]
III*, Y_2 = 4-Cl–C_6H_4	$9.0 \cdot 10^{-5}$ [b]
IV*, Y_2 = C_6H_5	$5.2 \cdot 10^{-5}$ [b,c]
V*, Y_2 = 4-CH_3–C_6H_4	$3.6 \cdot 10^{-5}$ [b,c]
VI*, Y_2 = 4-C_2H_5O–C_6H_4	$2.8 \cdot 10^{-5}$ [b,c]
VII*, Z = Y_1 = Y_2 = H, X = S	$4.0 \cdot 10^{-6}$ [b]
VIII*, Y_2 = H	$2.0 \cdot 10^{-6}$ [b]
IX†, Z = Y_2 = H	$2.0 \cdot 10^{-6}$ [b,d]
X†, Z = Cl, Y_2 = H·HNO_3	$2.1 \cdot 10^{-6}$ [e]
XI†, Z = Br, Y_2 = H·HNO_3	$2.05 \cdot 10^{-6}$ [e]
XII†, Z = H, Y_2 = H·HNO_3	$1.0 \cdot 10^{-6}$ [e]
XIII†, Z = H, Y_2 = NO_2	$1.2 \cdot 10^{-6}$ [d,e]
XIV†, Z = H, Y_2 = –C(=O)–C_6H_5	$8.6 \cdot 10^{-7}$ [e]
XV, Z = H, X = O, Y_1 = Y_2 = C_6H_5	$< 1 \cdot 10^{-8}$ [e,f]
Those compounds starred (*) have Z = Y_1 = H, X = O; those substanced marked (†) have X = NH, Y = H	

[a] Units are in sec^{-1} Precision varies from ± 2 to ± 4%. – [b] At 25.0°C. – [c] Extrapolated to zero time. – [d] Rough rate constant only. – [e] At 75.0°C. – [f] The determination of this rate constant is rendered anomalous by the close correspondence in wave-lengths of the absorption of diphenylurethane and XV. However, there is an appreciable difference in intensity of absorption. On this, and other evidence, the maximal limit appended is based.

the rapid decomposition, with velocity k_1, of this unstable addition complex to form substituted pyrazole (or pyrazolide ion) and the solvolyzed acyl moity. Our present data suggests that with the compounds I to VI, step (1) of the B_{AC^2} sequence is more important in the transition state of the displacement process than step (2). One might accordingly anticipate that the rates of deacylation of XII, XIII and XIV should be greater than that of IX. However, the reverse being the case, it would seem that with compounds IX, XII, XIII and XIV, and thence X and XI also, step (2) of the B_{AC^2} process has attained at least comparable importance with step (1) in regard to the formulation of the transition state[7]. The increase in electrophilicity of the guanyl fragment, in XII, XIII and XIV *versus* IX, does cause an increase in K but this does not compensate for the resulting sharp decrease in k_1.

The rates of deacylation of XII and XIII still involve step (1) to some degree however, and are thus still sensitive to the presence of added bases. Even the qualitative data at present available on that point[1] suggests an approximately sixty-fold increase in the rate of deguanylation of XII by either added aniline or azide ion, over that for its neutral ethanolysis, while the corresponding rate for XIII similarly was increased by a factor of *ca.* 200 in the presence of 1 equivalent of added aniline. With XIV and the related 3,5-dimethyl-1-(*N*-*p*-toluenesulphonyl) guanylpyrazole (XIV*A*), this structural inhibition of k_1 is sufficiently great that merely increasing the nucleophilicity of the addend B does not compensate for it. With these latter 1-acylpyrazoles, it is only by use uf the displacing amine as sole solvent that this structural inhibition is overcome and that deacylation occurs. The unreactivity of XV, inconsistent with the relative rates of IV and VIII would seem best explained on the basis of steric inhibition towards formation of the solvent-substrate adduct[8].

The above B_{AC^2} formulation involves substituted pyrazole or pyrazolide ion as a leaving group. Consistent with this is (a) the pK_a of 3,5-dimethylpyrazole[9]; (b) the fact that increasing the acidity of the pyrazole ring (X, XI *versus* XII) results in a doubling of the rate of deacylation; (c) the recently observed[10] displacement by base of pyrazolide ion from 1-(2′,4′-dinitrophenyl) pyrazole; (d) the similar lability of pyrazolonide ion[11] and (e) the aminolytic unreactivity of 1-guanylpyrazolines[12].

The author is indebted to Robert Rubin for experimental assistance. This work will be published in greater detail elsewhere and at a later date.

F. L. Scott

Department of Chemistry, University of California at Los Angeles, Los Angeles 24, California, U.S.A.

[7] *Cf.* E. W. Crunden and R. F. Hudson, *J. Chem. Soc. 1956* 501.

[8] E. McC. Arnett, J. G. Miller and A. R. Day, *J. Amer. Chem. Soc. 73* (1951) 5393.

[9] Estimated at *ca.* 11–13 from data available *e.g.* from those of E. Lieber, S. H. Patinkin and H. H. Tao, *ibid. 73* (1951) 1792; and also W. D. Kumler and P. P. T. Sah, *J. Org. Chem. 18* (1953) 669.

[10] H. P. Crocker and R. H. Hall, *J. Chem. Soc. 1955*, 4489.

[11] F. L. Scott and J. Reilly, *Chem. & Ind. 1952*, No. 37, p. 907.

[12] F. L. Scott, unpublished data.

Das Löslichkeitsprodukt des Thallium(III)-oxydes*

I

Unter Leitung von W. Feitknecht werden gegenwärtig im hiesigen Institut die Löslichkeitsdaten der Metalloxyde und -hydroxyde zusammengestellt, die für den Analytiker, den Thermodynamiker und den Korrosionschemiker von großer Bedeutung sind. Im folgenden werden einige Faktoren erwähnt, denen bei der Bestimmung von Löslichkeitsprodukten, insbesondere

* Vorläufige Mitteilung. Eingegangen am 15. Mai 1957.

der Metalloxyde und -hydroxyde, Rechnung getragen werden muß.

1. In einer Lösung, die in Berührung mit dem interessierenden Bodenkörper steht, müssen *p*H und Metallionenkonzentration mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden.
2. Bodenkörper und Lösung müssen miteinander im Gleichgewicht stehen.
3. Es ist zu zeigen, daß die Gleichgewichtskonstante über einen größeren Bereich hin unabhängig von *p*H und Metallionenkonzentration ist.
4. Die feste Phase sollte röntgenographisch, morphologisch und analytisch charakterisiert sein.

II

Es wurde versucht, diesen Forderungen mittels einer Versuchsmethodik, die von SILLÉN und Mitarbeitern[1] zur Untersuchung von Komplexgleichgewichten ausgearbeitet wurde, am Beispiel des Thallium(III)-oxydes mit einiger Annäherung gerecht zu werden.

Zu diesem Zweck wurden in einer Anzahl Lösungen S von konstanter Ionenstärke (ClO'_4 = 3,000 m), die in Kontakt mit Tl_2O_3 waren, mittels zweier galvanischer Ketten (A) und (B) Metallionenkonzentration und *p*H bestimmt.

Die Lösungen S wiesen allgemein folgende Zusammensetzung auf:

$$[Tl^{3+}] = c_3 \text{ Mol/Liter} \qquad [H^+] = h \text{ Mol/Liter}$$
$$[Tl^+] = c_1 \text{ Mol/Liter} \qquad [ClO_4'] = 3{,}000 \text{ Mol/Liter}$$
$$[Na^+] = (3{,}000 - 3c_3 - c_1 - h) \text{ Mol/Liter}$$

c_3 variierte zwischen 10^{-3} und 10^{-6}, h zwischen 0,5 und 0,05 Mol/Liter.

Die beiden Ketten waren wie folgt angeordnet:

(A) Pt/Lösung S/CE

(B) Glaselektrode/Lösung S/CE

wo CE ein Halbelement der Zusammensetzung

$$\text{Ag, AgCl} \;/\; \begin{matrix}0{,}010 \text{ m NaCl} \\ 2{,}990 \text{ m } NaClO_4\end{matrix} \;/\; 3{,}000 \text{ m } NaClO_4$$

Die EMK dieser Ketten in Millivolt werden bei 25° durch folgende Gleichungen wiedergegeben:

$$E_A = E_{Ao} + 29{,}58 \log \frac{[Tl^{3+}]}{[Tl^+]} + 29{,}58 \log \frac{f^{Tl^{3+}}}{f^{Tl^+}} + E_j \quad (1)$$

$$E_B = E_{Bo} + 59{,}16 \log h + 59{,}16 \log f_h + E_j \quad (2)$$

E_{Ao} und E_{Bo} sind Konstanten, deren Wert durch Messungen in geeigneten Lösungen bekannter Zusammensetzung ermittelt werden kann. E_j, das Diffusionspotential zwischen Lösung S und 3 m $NaClO_4$, ist nur von h abhängig und gehorcht der Gleichung[1]:

$$E_j = \pm 16{,}7\, h \text{ mV} \quad (3)$$

f, der Aktivitätskoeffizient, ist infolge der großen Ionenstärke annähernd konstant. Sein zahlenmäßiger Wert wurde im Anschluß an SILLÉN zu $f = 1$ festgelegt. Diese Festlegung ist willkürlich und hat zur Folge, daß die resultierende Gleichgewichtskonstante nur im gewählten Ionenmedium gültig ist. Eine Umrechnung auf den normalen Standard scheint im Augenblick nicht möglich zu sein. Immerhin bietet das Arbeiten bei größeren Ionenstärken die Möglichkeit, eine Gleichgewichtskonstante zu bestimmen, deren exakter Wert in sehr verdünnten Lösungen kaum zugänglich ist.

III Ergebnisse

Es wurden zwei Serien von Messungen durchgeführt. In einer ersten Serie wurde die H^+-Konzentration der Lösungen S durch Zusatz von $NaHCO_3$ so bemessen, daß sich eine Fällung von Tl_2O_3 ausbildete. Dabei zeigte es sich, daß die Bildungsgeschwindigkeit des Tl_2O_3 stark vom *p*H abhängig ist. In stark sauren Lösungen erfolgt die Ausscheidung derart langsam, daß die Potentiale bestenfalls nach einigen Wochen konstant waren.

In einer zweiten Serie wurde das *p*H der Lösungen S so gewählt, daß sich zugesetztes Tl_2O_3 zum Teil auflöste, wobei das Gleichgewicht sich in einigen Stunden einstellte.

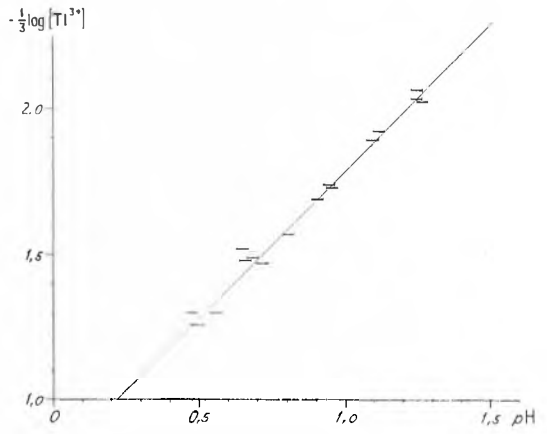


Abb. 1. Löslichkeit des Thallium (III)-oxydes: *p*H-Abhängigkeit der Tl^{3+}-Konzentration über Tl_2O_3 Die Gerade entspricht $pK = -2{,}34$

Die Resultate beider Serien (s. Abb. 1) standen in Übereinstimmung mit der Reaktionsgleichung

$$Tl^{3+} + 3/2\ H_2O = 1/2\ Tl_2O_3 + 3\ H^+ \quad (4)$$

$$pK = \log [Tl^{3+}] + 3\, pH = -2{,}34 \pm 0{,}1$$

Schreiben wir:

$$Tl^{3+} + 3\ OH' = 1/2\ Tl_2O_3 + 3/2\ H_2O \quad (5)$$

[1] Vgl. z. B. G. BIEDERMANN und L. G. SILLÉN, *Ark. Kem.* 5 (1953) 425.

so berechnet sich das Löslichkeitsprodukt unter Berücksichtigung, daß[2]

$$K_w = 10^{-14,22 \pm 0,03} \quad (\text{in } 3\,\text{m } NaClO_4,\ 25\,^\circ) \qquad (6)$$

zu $K_s = [Tl^{3+}]\,[OH']^3 = 10^{-45,0 \pm 0,2}$

[2] M. FRYDMAN, N. INGRI, G. LAGERSTRÖM und L. G. SILLÉN, erscheint demnächst.

Die Bodenkörper wurden röntgenographisch und elektronenmikroskopisch untersucht. Die beobachteten Röntgenreflexe koinzidierten mit denjenigen des Tl_2O_3.

P. SCHINDLER

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern

Über die γ-Modifikation des Cadmiumhydroxyds*

GLEMSER, HAUSCHILD und RICHERT[1] haben kürzlich über eine neue Modifikation des Cadmiumhydroxyds berichtet, die sie als γ-$Cd(OH)_2$ bezeichneten. Sie erhielten sie in reinem Zustand bei der Hydrolyse von Cadmiummethyl in 96prozentigem Äthanol bei −10° bis 0°C.

AMMANN[2,3] erhielt beim Fällen von Cadmiumchloridlösungen, die wenig Aluminiumchlorid enthielten, bei einem *p*H zwischen etwa 9 und 12 eine Verbindung der ungefähren Zusammensetzung $Cd(OH)_{1,93}\ Cl_{0,07}$ die als Cadmiumhydroxychlorid VI bezeichnet wurde. Es wurde aber darauf hingewiesen[3], daß diese Verbindung auch als eine weitere Modifikation des Cadmiumhydroxyds aufgefaßt werden könne, bei der ein kleiner Teil der OH^--Ionen durch Cl^--Ionen ersetzt ist. Die gleiche Verbindung hatte WYLER[4,5] schon früher bei Korrosionsversuchen mit Cadmium in Natriumchloridlösung festgestellt.

Ein Vergleich der von GLEMSER und Mitarbeitern angegebenen Netzebenenabstände mit den von AMMANN für Cadmiumhydroxychlorid VI gefundenen zeigt, daß die seinerzeit als Cadmiumhydroxychlorid VI bezeichnete Verbindung ein γ-Cadmiumhydroxyd ist, bei dem ein Teil der OH^--Ionen durch Chlorionen ersetzt ist. In der folgenden Tabelle sind die von GLEMSER und Mitarbeitern angegebenen Netzebenenabstände und Intensitäten (einer Aufnahme mit dem Norelco-Zählrohrgoniometer entnommen) unsern Werten gegenübergestellt (DEBYE-SCHERRER-Aufnahme, Kameraradius 28,7 mm, Intensitäten geschätzt). Die *d*-Werte für die ersten Reflexe stimmen sehr gut überein. An Stelle der mittelstarken Linien 13–17 der Aufnahme von GLEMSER und Mitarbeitern zeigen unsere Diagramme nur zwei ganz schwach verbreiterte Reflexe.

Das bei der Hydrolyse von Cadmiummethyl in Äthanol entstandene γ-$Cd(OH)_2$ zeigt unter dem Elektronenmikroskop sehr kleine unregelmäßige Kriställchen[1]. Bei der Korrosion von Cadmium entstanden, bildet es sechseckige Plättchen[4,5]. Bei der Fällung schwach aluminiumchloridhaltiger Cadmiumchloridlösungen entstehen sehr kleine dreieckige oder rhombenförmige Plättchen, die vorwiegend unregelmäßig aggregiert sind (Abb. 1). Aus aluminiumchloridreichen Lösungen scheidet sich γ-Cadmiumhydroxyd neben größeren Plättchen von Cadmiumaluminiumchlorid in sechsstrahligen Aggregationsformen aus (Abb. 2).

Tabelle der Netzebenenabstände von γ-$Cd(OH)_2$ + «Cadmiumhydroxychlorid VI»

Nr.	γ $Cd(OH)_2$		Cd-Hydroxylchlorid VI	
	Intensität 1–20	*d* (Å)	Intensität 1–10	*d* (Å)
1	1	5,12	3	5,14
2	18	4,95	10	4,95
3	13	3,23	5	3,23
4	20	2,93	10	2,93
5	3	2,89		–
6	14	2,84	5	2,84
7	5	2,56	3	2,52
8	2	2,51		
9	5	2,47	3	2,48
10	17	2,41	7	2,42
11	4	2,159	4	2,12
12	4	2,107		
13	13	1,932	8	1,935
14	14	1,913		
15	12	1,894		
16	15	1,851	7	1,850
17	10	1,820		
18	13	1,703	4	1,702
19	3	1,671		
20	9	1,651	6	1,655

Es scheint, daß γ-$Cd(OH)_2$ durch einen teilweisen Ersatz der OH^-- durch Cl^--Ionen stabilisiert wird. Auch im stabilen β-$Cd(OH)_2$ ist übrigens ein Teil der OH^-- durch Cl^--Ionen ersetzbar[6], und zwar maximal etwa 15%[7].

Die OH^--Ionen des γ-Hydroxyds lassen sich auch durch F^--Ionen ersetzen. Beim Fällen von Cadmiumfluorid mit 80 und mehr Prozent NaOH erhielten FEITKNECHT und BUCHER[8] ein Hydroxyfluorid (II) mit

* Vorläufige Mitteilung. Eingegangen am 18. Mai 1957.

[1] O. GLEMSER, U. HAUSCHILD und H. RICHERT, *Z. anorg. Chem. 290* (1957) 58.

[2] R. AMMANN, Diss. Bern 1953.

[3] W. FEITKNECHT und R. AMMANN, *Helv. Chim. Acta 34* (1951) 2266.

[4] E. WYLER, Diss. Bern 1949.

[5] W. FEITKNECHT und E. WYLER, *C. R. III C. I. T. C. E.* 1952.

[6] W. FEITKNECHT und W. GERBER, *Helv. Chim. Acta 20* (1937) 1344.

[7] W. FEITKNECHT und R. REINMANN, *Helv. Chim. Acta 34* (1951) 2256.

[8] W. FEITKNECHT und H. BUCHER, *Helv. Chim. Acta 26* (1943) 2177.

wechselndem Fluoridgehalt, maximal waren 20% OH^--Ionen durch F^--Ionen ersetzt. Das Röntgendiagramm entspricht weitgehend demjenigen des γ-$Cd(OH)_2$[3].

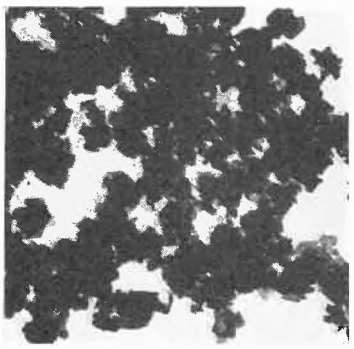


Abb. 1. γ-$Cd(OH)_2$, chloridhaltig (15000 ×)

Durch den teilweisen Ersatz der OH^-- durch F^--Ionen wird das γ-$Cd(OH)_2$ soweit stabilisiert, daß es in schwach alkalischer Fluoridlösung die beständige Verbindung wird. Erst bei Laugenüberschuß wandelt es sich in β-$Cd(OH)_2$ um.

Glemser und Mitarbeiter geben an, es könnte beim γ-$Cd(OH)_2$ ein verzerrter C 27- oder δTaS_2-Typ vorliegen. Wir haben seinerzeit ebenfalls auf ein hexagonal

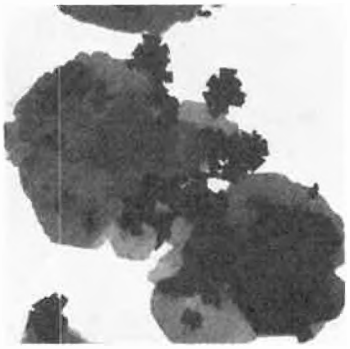


Abb. 2. γ-$Cd(OH)_2$, chloridhaltig, neben Plättchen von Cadmiumaluminiumhydroxychlorid (7500 ×)

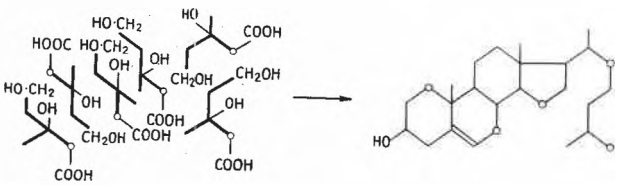
deformiertes Schichtengitter geschlossen mit Gitterdimensionen, die am ehesten einem deformierten C 27-Typ entsprechen würden.

W. Feitknecht

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern

Zur Biosynthese des Cholesterins aus β-Hydroxy-β-methyl-δ-valerolacton*

β-Hydroxy-β-methyl-δ-valerolacton bzw. β,δ-Dihydroxy-β-methylvaleriansäure kommt als mögliches Zwischenprodukt der Cholesterinbiosynthese in Frage[1]. Wir haben ein Cholesterinpräparat untersucht, das in Leberhomogenat aus β-Hydroxy-β-methyl-δ-valerolacton-α-^{14}C gebildet wurde. Aus den Ergebnissen des Abbaues der Seitenkette und der Isolierung des Kohlenstoffatoms 7 dieses markierten Cholesterins kann geschlossen werden, daß 6 Moleküle β-Hydroxy-β-methyl-δ-valerolacton zum Cholesterin zusammentreten. Das β-Hydroxy-β-methyl-δ-valerolacton (bzw. die β,δ-Dihydroxy-β-methyl-valeriansäure) erweist sich somit als «Isoprenbaustein». Die Aktivitätsverteilung auf die beim Abbau erfaßten Kohlenstoffatome zeigt, daß bei der Biosynthese erwartungsgemäß die Hydroxymethylgruppe einer Molekel mit der zur Carboxylgruppe α-ständigen Methylengruppe einer weiteren Molekel kondensiert. In unserem Cholesterinpräparat befinden sich die markierten Kohlenstoffatome in den Stellungen 1, 7, 15, 22 und 26 (bzw. 27).



Unsere Ergebnisse stehen im Einklang mit der kürzlich von Cornforth *et al.*[2] gefundenen Verteilung der markierten Kohlenstoffatome in Squalen, das auf analoge Weise biosynthetisch hergestellt wurde.

O. Isler, R. Rüegg, J. Würsch, K. F. Gey und A. Pletscher

Forschungsabteilung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

* Vorläufige Mitteilung. Eingegangen am 20. Mai 1957.

[1] P. A. Tavormina, M. H. Gibbs und J. W. Huff, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 4498, und P. A. Tavormina, M. H. Gibbs, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 6210.

[2] J. W. Cornforth, R. H. Cornforth, G. Popjak und I. Youhotsky-Gore, *Biochem. J. 66* (1957) 10 P.

Chronique Chronik Cronaca

Handelshochschule St. Gallen. Am Hochschultag der Handelshochschule in St. Gallen wurde Prof. Dr. PAUL SCHERRER von der Eidgenössischen Technischen Hochschule zum Ehrendoktor der Wirtschaftswissenschaften ernannt. Die Ehrung erfolgte in Anerkennung der für die schweizerische Volkswirtschaft bedeutsamen Leistungen als Forscher auf dem Gebiete der Kernphysik und als Förderer der praktischen Verwertung der Atomenergie.

Ausländische Ehrung. Anläßlich der Jahresversammlung des britischen Eisen- und Stahlinstituts (The Iron and Steel Institute) wurde Prof. Dr. ing. Dr. mont. h.c. ROBERT DURRER, Präsident des Direktoriums der Gesellschaft der Ludw. von Roll'schen Eisenwerke AG, die Bessemer-Goldmedaille verliehen. Die Bessemer-Medaille, die erstmals ein Schweizer zugesprochen erhält, ist die höchste Auszeichnung, die von der englischen Eisenindustrie vergeben wird.

250. Geburtstag von Leonhard Euler. Die Schweizerische Mathematische Gesellschaft hat unter dem Patronat der Regierung des Kantons Basel-Stadt und unter Mitwirkung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft die 250. Wiederkehr des Geburtstages des genialen Mathematikers LEONHARD EULER festlich begangen. Prof. Dr. E. STIEFEL (Eidgenössische Technische Hochschule), der Präsident der Gesellschaft, konnte zahlreiche Gäste begrüßen. Die Festansprache hielt Prof. Dr. A. SPEISER, Basel. Prof. Dr. C. TRUESDELL, Bloomington (USA), würdigte die Verdienste des größten Mathematikers aller Zeiten, der in 32 Bänden seiner nachgelassenen Werke über die Mechanik vor allem zum Schöpfer ihrer Begriffe geworden ist.

Reaktor AG Würenlingen. Am 17. Mai 1957 wurde in Würenlingen der erste schweizerische Atomreaktor eingeweiht. Unter den rund zweihundert Gästen befanden sich unter andern Bundesrat PETITPIERRE, Oberstdivisionär BOISSIER als Vertreter der Armee, Dr. h.c. O. ZIPFEL als Delegierter des Bundesrates für Fragen der Atomenergie, Vertreter der schweizerischen Hochschulen, der großen Wirtschaftsverbände und die Aktionäre der Reaktor AG. Das Ausstellungsobjekt an der Atomausstellung in Genf ist in der Zeit von knapp zwei Jahren zu einer Neutronenquelle umgebaut worden, die gegenwärtig die höchste Neutronendichte auf dem westeuropäischen Kontinent erreicht. Der heterogene Swimming-Pool-Reaktor, der auf den Namen «Saphir» getauft wurde, benützt gewöhnliches Wasser als Moderator, das gleichzeitig auch als Kühlmittel und zur Abschirmung dient.

Verband zum Schutze der Gewässer in der Nordwestschweiz. Unter dem Vorsitz seines Präsidenten, Dr. K. HUBER (Basel), hielt der Verband seine Generalversammlung in Rheinfelden ab. Regierungsbaurat W. BENSING (Freiburg im Breisgau) und Dr. H. E. KLOTTER (Karlsruhe) referierten über die Reinhaltungsmaßnahmen am Hoch- und Oberrhein in Deutschland. Die Versammlung nahm zustimmend Kenntnis von der Durchführung einer interkantonalen Fachausstellung über Wasser- und Abwasserreinigung sowie einer Vortragstagung über industrielle und gewerbliche Abwässer im Januar 1958 in Basel.

† *Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer.* In Göttingen verstarb am 15. Mai 1957 im Alter von 58 Jahren Professor KARL-FRIEDRICH BONHOEFFER, Direktor des Max-Planck-Instituts für physikalische Chemie, Senator der Max-Planck-Gesellschaft, Mitglied der Akademien Berlin, Leipzig, Halle und New York. Professor BONHOEFFER, der im Jahre 1929 mit seinem Mitarbeiter HARTECK die Reindarstellung von *ortho-* und *para*-Wasserstoff gelang, gehörte zu den führenden Physiko-Chemikern.

Informations Informationen Notizie

Schweizerische Chemische Gesellschaft. Die Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft findet im Rahmen der Tagung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft vom 21. bis 23. September 1957 in Neuenburg statt. Die Sektionssitzungen werden am 22. September abgehalten.

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 20. Juni: Prof. Dr. O. HASSEL (Universitetes Kyemiske Institut, Oslo), Problems of the Stereochemistry of Sixmembered Ring Compounds. – 4. Juli: Prof. Dr. W. BRADLEY (Department of Colour Chemistry and Dying, University of Leeds), Thema noch offen.

Berner Chemische Gesellschaft. 20. Juni: Prof. Dr. W. M. STANLEY (University of California, Berkeley), Living Molecules. — 26. Juni: Prof. Dr. V. E. COSSLATT (Cavendish Laboratory, England), Applications of the Electronmicrosope at the University of Cambridge.

Chemische Gesellschaft Zürich. 19. Juni: Prof. Dr. O. HASSEL (Universitetes Kyemiske Institut, Oslo), Problems of the Stereochemistry of Sixmembered Ring Compounds. – 3. Juli: Prof. Dr. W. BRADLEY (Department of Colour Chemistry and Dying, University of Leeds), Thema noch offen. – 2. Juli: Kolloquium im organisch-chemischen Laboratorium der ETH: Prof. Dr. W. M. STANLEY (University of California, Berkeley), Living Molecules.

Photographisches Kolloquium ETH. 4. Juli: Prof. Dr. R. REUTHER (Photographisches Institut der Technischen Hochschule Dresden), Zur Frage der optimalen Bildwiedergabe bei der Kondensorvergrößerung. Die photoelektrische Messung der visuellen diffusen Dichte.

Schweizerische Vereinigung für klinische Chemie. Die Vereinigung veranstaltet am 29. Juni 1957 im medizinisch-chemischen Institut der Universität Bern einen Fortbildungskurs. Dieser soll den Teilnehmern Gelegenheit zur Einführung moderner und bewährter Methoden geben. Es ist vorgesehen, die Transaminase, die alkalische und saure Phosphatase sowie die Amylase des Serums in das Programm einzubeziehen. – *Theoretischer Teil:* 10.15 bis 12.00 Uhr im Hörsaal des physiologischen Instituts, Bühlplatz 5, Bern. Einführung (Prof. Dr. H. AEBI, Bern); Klinische Bedeutung der Transaminase und Amylase im Serum (Prof. Dr. G. RIVA, Bern); Klinische Bedeutung der Phosphatasen im Serum (Dr. A. WALSER, Basel); Methodik der Transaminase-Bestimmung (Dr. J. FREI, Lausanne); Methodik der Phosphatase-Bestimmung (Dr. H. LAUENER, Bern). 12.45 Uhr gemeinsames Mittagessen. – 14.15 bis 18.00 Uhr *praktische Arbeit* in kleinen Gruppen. Aus Platzgründen muß die Teilnehmerzahl auf 72 beschränkt werden. Anmeldungen umgehend an das Sekretariat des medizinisch-chemischen Instituts der Universität Bern, Bühlstraße 28; sie werden in der Reihenfolge ihres Eingangs berücksichtigt. Nach Anmeldeschluß werden die Teilnehmer um

Entrichtung eines Unkostenbeitrages von Fr. 5.– eingeladen werden.

Simposio sulla Chimica dei Composti di Coordinazione. Vom 15. bis 21. September 1957 findet in Rom im Rahmen des Comitato della Chimica del C.N.R. und der Società Chimica Italiana ein Symposium über die Chemie der Koordinationsverbindungen statt. Das Programm umfaßt: *A.* Einführender Vortrag. *B.* I. Die Chemische Bindung in Komplexen: Theorie und Bindung metallischer Komplexe; Stereochemie und Substitutionsreaktionen; UV-Spektroskopie; IR- und Raman-Spektroskopie; Kernresonanz; Magnetochemie; Polarographie von Komplexen. II. Valenzstabilisierung und ungewöhnliche Verbindungen: Stabilisierung niedriger und hoher Valenzstufen; Ungewöhnliche Typen von Koordinationsverbindungen. III. Stabilitätskonstanten. IV. Katalytisch aktive Komplexe. Es sind jeweils einführende Vorträge sowie Originalmitteilungen zu jedem Thema vorgesehen. Anmeldungen an Professor V. Caglioti, Istituto di Chimica Generale e Inorganica, Università, Roma.

Bibliography on Applications and Properties of Zirconium. Eine Bibliographie über die Eigenschaften von Zirkonium und seiner Legierungen wurde von der Columbia-National Corporation zusammengestellt. Es dürfte sich um die zurzeit umfassendste Literaturzusammenstellung auf diesem Gebiet handeln. Interessenten können sie beziehen bei: Mr. J. W. Blanton, Columbia-National Corporation, 70 Memorial Drive, Cambridge 42, Massachusetts.

Microchemical Journal. Die Interscience Publishers, New York, künden die Herausgabe des *Microchemical Journal*, einer neuen Zeitschrift für Mikrochemie, an. Als Herausgeber zeichnet Dr. W. D. Cheronis, Brooklyn-College. Die Zeitschrift wird neben Originalarbeiten auch einen Referateteil enthalten.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Schweizerischer Verein der Chemiker-Coloristen

«Polytagung» vom 27. April 1957 in Zürich

Mit Beginn des Sommersemesters 1957 sind in das Programm der Abteilung für Chemie der ETH neue Vorlesungen der Lehrbeauftragten Dr. M. Studer und Ing.-Chem. A. Bodmer über «Spezielle Methoden der Textilchemie» aufgenommen worden. Diese Vorlesungen sollen eine Ergänzung zum Unterricht in Textilchemie und -technologie sein, und es wird ihnen von seiten der Industrie große Bedeutung für die Ausbildung von Textilchemikern beigemessen. Um einen engeren Kontakt zwischen Textilindustrie und Hochschule herzustellen, hat der Schweizerische Verein der Chemiker-Coloristen zu diesem Anlaß eine «Polytagung» organisiert und einige Dozenten der ETH zu Vorträgen über aktuelle Probleme der Textilveredlung eingeladen.

Der Präsident des Vereins, Dr. W. Ernst (Winterthur), begrüßte nebst den Mitgliedern besonders die Dozenten, Assistenten und Studierenden der ETH sowie die neuen Lehrbeauftragten. Er äußerte seine Genugtuung über die Zusammenarbeit von Industrie und Hochschule und hob die wirtschaftliche Bedeutung der Textilindustrie hervor, von der allein auf das Gebiet der Textilveredlung 63 Betriebe mit rund 9000 Beschäftigten entfallen. Im Zusammenhang mit den neu aufgenommenen Vorlesungen gedachte der Präsident des verstorbenen Professors R. Haller (Basel), der bereits um 1930 einige Semester an der ETH über Textilveredlung gelesen hatte.

Im einleitenden Referat über «*Ausblicke in das Faser- und Farbstoffgebiet*» verglich Professor H. Hopff die rasche Entwicklung der synthetischen Fasern neben den Naturfasern mit einer ähnlichen Erscheinung im letzten Jahrhundert, der Entwicklung der synthetischen neben den Naturfarbstoffen. Eine Übersicht über die neuen Fasern ergibt schon heute eine große Mannigfaltigkeit, und die Entwicklung schreitet weiterhin rasch fort, wie das Beispiel der von Natta entwickelten isotaktischen Fasern zeigt. Die Verwendung von Naturfasern überwiegt zwar noch weit jene von Kunstfasern, doch befinden sich diese seit den bahnbrechenden Untersuchungen von H. Staudinger in relativ sehr raschem Anstieg. Da die Rohstoffbasis für Kunstfasern auf Erdöl und Erdgas beruht, dürfte sie auch in Zukunft für die Erzeugung beliebiger Mengen gesichert sein. Die Entwicklung erstreckt sich auf immer neue Ausgangsstoffe, wie z. B. auf Polycarbonate, die Produkte von sehr guten Eigenschaften liefern und dazu auch wirtschaftlich vorteilhaft sind. Auch das Cyclooctatetraen und das Cyclododekatrien, welche höhermolekulare Glieder für Polykondensationen liefern, gehören zu den vielversprechenden Zwischenprodukten. Für die nächsten Jahre wird noch mit verschiedenen weiteren Neuentwicklungen gerechnet. Mit dem Erscheinen der Kunstfasern ist das Problem ihrer Färbung aufgeworfen worden, das dem Chemiker besonders wichtige neue Aufgaben stellt. Zu diesem Zweck sind neue Farbstoffklassen geschaffen worden, wie z. B. solche mit fluoreszierenden Eigenschaften. Auch die Verwendung höherer Ringsysteme ergibt neue Farbstoffe mit interessanten Eigenschaften. Die erwähnten neuen Produkte und Verfahren bezeichnete der Referent nur als kleine Auslese aus den Neuheiten auf dem Gebiet der synthetischen Fasern und Farbstoffe.

Professor A. Guyer betrachtete in seinem Referat über «*Chemische Verfahrenstechnik in der Textilchemie*» die letztere nicht vom Standpunkt der Stoffe, sondern von jenem der Arbeitsgänge aus. Der Verfahrenstechniker hat die Grundlagen der Konstruktionen zu schaffen, welche dann vom Maschineningenieur oder Apparatebauer ausgeführt werden. Das früher fast ausschließlich und auch heute noch vielfach empirische Vorgehen wird immer mehr durch wissenschaftliche und rechnerische Methoden ersetzt. Die Grundoperationen sind im allgemeinen dieselben wie in der chemischen Industrie, und da wie dort ist die Aufstellung einer Bilanz der Stoffe vom Ausgangs- bis zum Endprodukt von wesentlicher Bedeutung. Bei gewissen Vorgängen stellt sich das Problem des Überganges von der diskontinuierlichen zur kontinuierlichen Arbeitsweise. Diese allgemeinen Ausführungen lassen sich anhand typischer Beispiele näher erläutern. Im Gebiet des Stoffaustausches lassen sich das Kochen von Baumwolle, das Bleichen, das Färben und das Trocknen vom verfahrenstechnischen Standpunkt aus betrachten. Eine weitere Reihe betrifft Energieformen, so den Aufwand mechanischer Energie beim Rühren und Mischen oder den Aufwand an kalorischer Energie bei der direkten oder indirekten Heizung mit Dampf, wobei wirtschaftliche Gründe auch die Messung der Dampfmengen und eine eventuelle Wärmerückgewinnung erfordern. Wachsende Bedeutung erlangt die Meß- und Regeltechnik, deren Anwendung bei kontinuierlichen Verfahren unentbehrlich, aber auch bei Chargenbetrieb wünschbar ist. Im Apparatebau ist nicht nur die rechnerische Erfassung der erforderlichen Daten notwendig, sondern auch die Materialfrage von größter Wichtigkeit. Man geht dabei in der Textilindustrie immer mehr auf Edelstähle mit hohem Chrom- und Nickelgehalt über, während andere Metalle oder, innerhalb gewisser Temperaturgrenzen, auch bestimmte organische Materialien als Auskleidungen für spezielle Zwecke verwendet werden. Dieser kurze Ausschnitt schildert nur einen kleinen Teil der interessanten Aufgaben, welche die Textilindustrie dem Verfahrenstechniker zu stellen hat.

Einen Einblick in die mechanischen Probleme der Textilveredlung vermittelte das Referat von Professor E. HONEGGER über «*Probleme der Spinnerei und Weberei unter besonderer Berücksichtigung der vollsynthetischen Fasern*». Die neuen Fasern werfen auch für die mechanische Technologie allerlei Probleme auf, wie schon anhand der gebräuchlichen, für synthetische Fasern aber nicht mehr genügend festen Spulen gezeigt werden kann. Die Fasern verhalten sich bei der Verarbeitung sehr verschieden, und vor allem macht das Spinnen feiner Garne größere Schwierigkeiten. Die gegenüber Baumwolle ausgeglichenere Länge der synthetischen Fasern hat neben Vorteilen auch gewisse Nachteile. Zur Erzielung einer besseren Längenverteilung bei Kunstfasern sind neue Maschinen konstruiert worden, so der mit Messerwalzen ausgestattete Convertor und eine Maschine nach dem Bandspinnverfahren, welche die Längenverteilung durch Strecken und Zerreißen der Fasern reguliert.

«*Etwas über Licht und Farbe*» berichtete Professor J. EGGERT in einem durch instruktive Experimente ergänzten Vortrag. Ausgehend von der Tatsache, daß die sichtbare Strahlung nur ein kleines Gebiet des Gesamtspektrums bildet, erläuterte der Referent gewisse optische Grundbegriffe und zeigte z. B., wie die Art des Lichtes, ob solches mit spektraler Verteilung oder kontinuierliches Licht, zu erkennen ist oder wie die Farbtemperatur von Lichtquellen gemessen wird. Die spektrale Empfindlichkeit des Auges ist verschieden je nach Hell- oder Dunkeladaptation. Die Farbe erscheint je nach den Lichtverhältnissen dem Auge sehr verschieden, wie anhand der Betrachtung von Farben mit vorgeschalteten Farbfiltern gezeigt werden kann. Das Auge paßt sich immer weitgehend den Umständen an. Als Beispiel einer Anwendung optischer Effekte in der Textilveredlung ist die optische Aufhellung vergilbter Gewebe zu erwähnen. Dem Ausdruck «Farbe» können, wie der Referent abschließend hervorhob, vier verschiedene Bedeutungen zukommen: farbiges Licht, Farbstoff, Farbvalenz und Farbempfindung.

Die Textilchemie ist auch an der Anwendung geeigneter und zeitsparender analytischer Methoden sehr interessiert. Der heutige Stand dieser Frage war dem systematisch aufgebauten Referat von Professor G. SCHWARZENBACH über «*Neue einfache analytische Methoden für die Textilveredlungsindustrie*» zu entnehmen. In der technischen Analyse ist die Gravimetrie stark zurückgedrängt worden, während die Titrimetrie als bedeutendste Gruppe ihren Stand behauptet hat. Ihr nahe kommt in letzter Zeit die Gruppe der neu entwickelten kolorimetrischen, spektrophotometrischen und spektrographischen Methoden, die sehr rasch zum Ziele führen, hingegen einen sehr großen apparativen Aufwand erfordern. Weitere spezielle Methoden, wie die Polarographie, sind noch in der Entwicklung begriffen und als Methoden der Zukunft zu betrachten. In der Textilindustrie spielen die Titrimetrie und die Photometrie die Hauptrolle. Mit den vier klassischen titrimetrischen Methoden, der Neutralisation, Oxydimetrie, Jodometrie und Fällungstitration, lassen sich nicht alle Elemente bestimmen. Eine wertvolle Ergänzung mit weitem Anwendungsbereich hat die Titrimetrie in neuerer Zeit mit der Komplexometrie erfahren. Die an sich schon lange bekannten Komplexe konnten erst mit dem Auffinden geeigneter Komplexbildner, wie Trilon oder Äthylendiamintetraessigsäure, zu analytischen Zwecken herangezogen werden. Einfache Experimente mit komplexometrischen Methoden betrafen die Bestimmung von Calcium neben Magnesium in Wasser und von Wismut, dessen blauer Komplex beim Verschwinden einen Farbwechsel ergibt. Eine wesentliche Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Titrimetrie bilden genaue Endpunktsbestimmungen, für welche meistens Farbenindikatoren oder elektrische Meßmethoden, neuerdings aber immer mehr auch die Colorimetrie herangezogen werden.

Nach den Dozenten stellten sich die neuen Lehrbeauftragten mit Kurzreferaten über «*Rückblicke und Ausblicke im Textilgebiet*» vor. Dr. M. STUDER (Emmenbrücke) griff einige Probleme der Herstellung von Kunstfaserprodukten heraus, so die Kräuselung von Fäden aus synthetischen Fasern, die durch asymmetrische Anordnung zweier verschiedener Schichten oder durch Mischung von nichtschrumpfenden mit stark schrumpfenden Fasern zu erreichen versucht wird. Besondere Aufgaben der Herstellung bilden die für gewisse Produkte geforderten speziellen Eigenschaften, wie gute Waschbarkeit, gute Trocknung, Knitter- und Reißfestigkeit. Die Erzielung solcher Eigenschaften wird einerseits durch Verwendung neuer Fasern, anderseits durch besondere Behandlungsmethoden versucht. Große Anforderungen stellen z. B. die Kunstfasercords in den Pneus. Als einige weitere Verwendungszwecke für Kunstfasern mit sehr verschiedenartigen Anforderungen sind zu nennen: Fischernetze, Verbandstoffe, Zigarettenfilter, Zeltstoffe, Seilerwaren, technische Filze und Filtergewebe für die chemische Industrie.

Ing.-Chem. A. BODMER (Winterthur) gab einen Überblick über die Probleme der Textilveredlung. Diese blickt auf eine uralte Tradition zurück und wurde erst seit der Einführung der Mercerisierung der Baumwolle allmählich auf eine wissenschaftliche Grundlage gestellt. Neue Impulse in dieser Richtung gab besonders die Entwicklung der koloristischen Probleme. Die heutige Zeit verlangt vor allem die Erzielung bestimmter von der Mode geforderter Effekte an den edleren Fasern sowie die Behandlung von Fasern mit Gebrauchseignung für bestimmte Verwendungszwecke. Dies erfordert bei den synthetischen Fasern vielfach die Entwicklung neuer Arbeitsmethoden. Verlangt wird z. B. Widerstandsfähigkeit gegen äußere Einflüsse, wie Licht, Wasser, Feuer und Schädlinge, was die Entwicklung neuer Imprägnierungsmittel erfordert. Bei den synthetischen Fasern sind besonders die Einflüsse auf den menschlichen Organismus den Anforderungen anzupassen. Daß immer neue Probleme auftauchen, äußert sich im Zeitalter der Atomspaltung z. B. im Verlangen nach Textilien mit Schutzwirkung gegen radioaktive Substanzen.

Mit einem Schlußwort von Dr. E. BRUNNSCHWEILER (Basel) über die mannigfachen Aufgaben, die den Textilchemiker in der Praxis erwarten, und nach anschließenden Diskussionen konnte die durch ihr reichhaltiges Programm ausgezeichnete Tagung beendet werden.

A. Bieler

Vereinigung diplomierter Chemiker schweizerischer Techniken (VCT)

Im Gründungsort Basel fand am 27. April die zehnte ordentliche *Generalversammlung* der VCT statt. Aus den Jahresberichten des Präsidenten und der Sektionsvorsitzenden ging hervor, daß sich die Vereinigung im ersten Dezennium erfreulich entwickelte. Die Versammlung nahm Stellung zum Bericht der vom Vorstand bestellten Studienkommission betreffs Neugründung von Techniken und genehmigte folgende Schlußfolgerung:

Die Begehren nach vermehrter Ausbildung von Technikumschemikern sind berechtigt. Dieses Ziel sollte durch Erweiterung der Chemieabteilungen der bestehenden Techniken Burgdorf und Winterthur angestrebt werden. Die Vergrößerung der Einzugsgebiete könnte durch großzügigere Handhabung des Stipendienwesens durch die Kantone und die interessierten Industriekreise erreicht werden. Der geplanten Gründung neuer Techniken ohne Chemieabteilungen in anderen Kantonen wird die VCT nicht opponieren. Je nach der Entwicklung der schweizerischen Chemiewirtschaft könnte es doch einmal notwendig werden, den neuen Techniken Chemieabteilungen anzugliedern.

Die Verdienste des scheidenden Präsidenten, Herrn F. BARFUSS, Basel, wurden durch Ernennung zum Ehrenmitglied verdankt. Zum neuen Präsidenten wurde Herr H. SCHMID, Muttenz, gewählt. Ein Bankett mit anschließender Abendunterhaltung beschloß die Jubiläumsveranstaltung.

R. Trefzer

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Neuere Maßanalytische Methoden. 4., umgearbeitete und erweiterte Auflage. Herausgegeben von G. JANDER und Mitarbeitern. «Die chemische Analyse», Band 33. XX + 454 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1956. Gebunden DM 75.–. – Diese bewährte Einzeldarstellung analytischer Methoden, deren 3. Auflage 1951 erschienen war, ist bereits wieder in bedeutend erweiterter 4. Auflage erschienen. Im Stil der Wiedergabe von Monographien aus verschiedenen wichtigen Gebieten der Analyse sind zu erwähnen die Kapitel: Acidimetrie und Alkalimetrie mit Farb- und Fluoreszenzindikatoren; Titration schwacher Basen in Eisessig; maßanalytische Bestimmung kleiner Mengen Wasser; Cer-IV-Lösungen in der Oxydimetrie; Permanganat-Manganatreduktion zur Maßanalyse; Jodatometrie, Perjodatomerie, Bromatometrie und Bromometrie; Metallreduktoren; Chrom-2- und Titan-3-salzlösungen zu Titrationen; Redoxindikatoren; Adsorptionsindikatoren; Ionenaustauscher in der Maßanalyse und komplexometrische Methoden. Die Einzeldarstellungen sind aus der Feder erfahrener Forscher, welche die jeweiligen Gebiete intensiv bearbeitet haben. Trotzdem bildet das Buch eine gute Einheit und vermittelt eine knapp und kurz gefaßte Übersicht über die genannten Spezialgebiete. Dem erfahrenen Analytiker ist das Buch ein sehr wertvolles Nachschlagewerk, das, dank der klaren Darstellung, bestens empfohlen werden kann. *O. Gübeli*

Maßanalyse. Theorie und Praxis der klassischen und der elektrochemischen Titrierverfahren. 7. Auflage. Von G. JANDER/K. F. JAHR. 303 Seiten. Sammlung Göschen, Band 221/221a. Verlag de Gruyter, Berlin 1956. Geheftet DM 4.80. – Die bekannten beiden Einzelbändchen der früheren Auflagen sind in der 7. Auflage zu einem sorgfältig überarbeiteten Doppelband zusammengefaßt worden. Dieser ist in drei Hauptteile gegliedert: Die praktischen Grundlagen, die klassischen Methoden und die elektrochemischen Methoden der Maßanalyse. In zwei neuen Kapiteln werden die Grundlagen und Anwendung von Ionenaustauschern und der Komplexometrie behandelt. Ferner wurden, dem heutigen Stand der Erkenntnisse entsprechend, die theoretischen Vorstellungen einer Reihe von Vorgängen in der Maßanalyse neu formuliert. Die in der Praxis meistverbreiteten elektrochemischen Methoden, die Konduktometrie und die Potentiometrie, sind der Inhalt des dritten Teiles des Büchleins, der angesichts der außerordentlichen Bedeutung dieser Methoden etwas zu knapp ausgefallen ist. Im gesamten betrachtet, erfüllt das vorliegende Göschenbändchen seinen Zweck vollauf; im Umfang seines Untertitels stellt es einen vollständigen, zu günstigem Preis erhältlichen Lehrgang der Maßanalyse dar, dessen stark erweitertes Literaturverzeichnis die für den maßanalytisch orientierten Praktiker wichtigsten Lehrbücher und Monographien enthält. *P. Koller*

Advances in Cancer Research, Vol. IV. Herausgegeben von J. P. GREENSTEIN und A. HADDOW. IX + 416 Seiten. Academic Press Inc., New York 1956. Gebunden $ 10.00–. Der vorliegende vierte Band der Serie *Advances in Cancer Research* vermittelt wiederum in einer Reihe von Einzelbeiträgen mehrerer Arbeitsteams ausgezeichnete Übersichten über verschiedene Arbeitsgebiete der am Krebsproblem interessierten Forscher. Vorausgestellt ist ein allgemeines Kapitel über «Advances in Chemotherapy of Cancer in Man» (FARBER *et al.*), in dem der heutige Stand der Krebsbekämpfung auch mit einer reichen Literaturübersicht dokumentiert wird. Nicht einmal die emotionellen Probleme, die mit der klinischen Testierung neuer Substanzen zusammenhängen, sind dabei übergangen worden. Es folgt dann eine Wirkungsanalyse des «Mylerans» (GALTEN), in der auch klinische Erfahrungen eingehend berücksichtigt werden. Das Antimetabolitenproblem wird durch GOLDIN vom variablen Verhältnis Wirt–Tumor her behandelt (Inhibition Analysis in the Normal and Tumor-Bearing Mammalian Organism). Die Forschung über Tumorimmunität wird durch GORER diskutiert, ein Kapitel, das wie das folgende über «Inductive Tissue Interaction in Development» (GROBSTEIN) für den Biologen geschrieben ist. Die Rolle der Fette, auch der erhitzten und bestrahlten Fette sowie der andern Lipoide in der Tumorgenese wird durch HAVEN und BLOOR untersucht; auch Probleme wie der Lipoidverlust während des Tumorwachstums werden diskutiert. LACASSAGNE, BUU-HOI, DAUDEL und ZAJDELA versuchen, eine Korrelation zwischen carcinogener Aktivität und physikalischen und chemischen Eigenschaften angulärer Benzacridine abzuleiten, finden jedoch enorme Schwierigkeiten in der Vorhersage von Konstitution und Wirkung. Schließlich wird von MÜHLBOCK die hormonale Genese des Mammacarcinoms anhand der neuesten Literatur dargestellt. Alles in allem ein Buch aus dem nicht nur der Biologe, sondern auch der mit Tumorchemotherapie beschäftigte Chemiker Nutzen ziehen wird. *A. Marxer*

Chemiker-Kalender. Herausgegeben von H. U. v. VOGEL. VII + 560 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1956. Gebunden Fr. 22.35. – Der in seinem Ursprung auf das Jahr 1880 zurückgehende *Chemiker-Kalender* ist im Laufe der Zeit zu einem immer umfangreicheren Werk geworden, das den Rahmen eines Taschenbuchs, wie sich die Ausgabe von D'ANS-LAX nannte, bereits sprengte. Neben diesem und noch größeren Tabellenwerken bestand aber weiterhin das Bedürfnis nach einem handlichen, seinen Namen mit Berechtigung tragenden Taschenbuch für den Chemiker. Das vorliegende Bändchen versucht nun wieder an die Tradition des alten *Chemiker-Kalenders* anzuknüpfen. Bei dem vorgesehenen Umfang war dies natürlich nur durch sorgfältige Auswahl und strenge Begrenzung des Stoffes möglich. Unter Weglassung der Kapitel über Analyse und Meßmethoden enthält der neue *Chemiker-Kalender* nur die für den Chemiker in Laboratorium und Betrieb unbedingt notwendigen Tabellen. Den Hauptteil machen die neu bearbeiteten Tabellen über die physikalischen Eigenschaften der Elemente und der anorganischen und organischen Verbindungen aus. Diesen folgen die Dichte-, Löslichkeits- und Dampfdrucktabellen. Besondere Beachtung verdienen die den neueren Anforderungen entsprechenden thermodynamischen Tabellen, welche Molwärmen, Schmelz-, Verdampfungs-, Bildungs- und Verbrennungsenthalpien anorganischer und organischer Verbindungen in sehr übersichtlicher Darstellung enthalten. – Ein Taschenbuch von begrenztem Umfang wird naturgemäß immer gewisse Wünsche offen lassen. Der neue *Chemiker-Kalender* enthält aber an Daten, was man billigerweise von ihm erwarten kann, und dürfte in Betrieb und Laboratorium, besonders auch bei Studierenden, als erwünschtes Hilfsmittel gute Aufnahme finden. *A. Bieler*

Chemie und Anwendungen des 1,4-Dioxans. Nr. 68 der Monographien zu *Angewandte Chemie* und *Chemie-Ingenieur-Technik.* Von W. STUMPF. 152 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1956. Geheftet DM 17.80. – Als zyklischer Äther besitzt das Dioxan gewisse Eigenschaften, die es als Lösungsmittel besonders geeignet machen. Seine Verwendung auf breiter Basis hat eingesetzt, seit das technische Verfahren zur Herstellung aus Äthylenoxyd entwickelt worden ist. Außer mit der Herstellung beschäftigt sich die vorliegende Monographie hauptsächlich mit der Chemie und den mannigfachen Anwendungen des Dioxans und seiner Derivate. Gewisse ausführlicher behandelte Kapitel, wie die Chlorierung des Dioxans und seine Anwendung zur Extraktion von Lignin aus Holz, sind Forschungsgebiete des Verfassers. Die verarbeitete Literatur ist sehr umfangreich und gibt einen Begriff von der heutigen Bedeutung des Dioxans als Lösungsmittel, welche seine Behandlung in Form einer Monographie rechtfertigt. *A. Bieler*

Die Polarographie in der Medizin, Biochemie und Pharmazie. Von M. BREZINA und P. ZUMAN. 800 Seiten. Akademische Verlags-Gesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1956. Gebunden DM 48.–. – Viele Hunderte biochemisch, medizinisch und pharmakologisch bedeutungsvoller und wirksamer Stoffe sind der polarographischen Untersuchung und quantitativen Bestimmung zugänglich. Dabei handelt es sich nicht nur um Metallionen und andere anorganische Substanzen, sondern auch um eine große Zahl von organischen Substanzen, wie Chinone, Halogenverbindungen, ungesättigte Kohlenwasserstoffe, sauerstoff- und stickstoffhaltige Verbindungen, wie Alkaloide, Vitamine, Hormone, Enzyme, Eiweißstoffe usw. – Arbeiten über polarographische Untersuchungen erscheinen zerstreut in einschlägigen Zeitschriften der ganzen Welt. Wie soll man die interessierende Arbeit finden, und wie von ihrem Inhalt Kenntnis erhalten, wenn sie nicht zugänglich ist? (Gerade die tschechische Literatur, die einen namhaften Anteil der polarographischen Ergebnisse enthält, wird nicht überall greifbar sein.) Hier ist das Werk von BREZINA und ZUMAN berufen, ein unentbehrlicher und wertvoller Helfer zu sein. Nicht weniger als 2000 Literaturstellen sind darin verarbeitet. Die Autoren waren bestrebt, die Ergebnisse der Literatur bis und mit 1954 erschöpfend darzustellen und auch aus dem Jahre 1955 eine große Zahl von Veröffentlichungen mitzuberücksichtigen. Eine straffe Gliederung des Stoffes erleichtert das Auffinden der gewünschten Vorschriften, die so klar wiedergegeben sind, daß sie auch dem Unerfahrenen die Durchführung ermöglichen sollten. – Ein einleitendes Kapitel macht den Leser mit den Grundlagen der polarographischen

Methoden bekannt. Tabellen der wichtigsten Pufferlösungen und reichhaltige Tabellen von Halbstufenpotentialen beschließen den Text, ausführliche Register (Autoren-, Material- und Sachregister) erhöhen die Brauchbarkeit des Buches. Eine weitere Empfehlung erübrigt sich, da der kompetenteste Vertreter der Polarographie, Professor J. HEYROVSKY selbst, in einem dem Werk mitgegebenen Vorwort feststellt, daß es strengster kritischer Betrachtung standhalten dürfte. *K. Huber*

Synthetic Polypeptides. Preparation, Structure and Properties. Von C. H. BAMFORD, A. ELLIOTT und W. E. HANBY. «Physical Chemistry», Vol. V. XIII + 445 Seiten. Academic Press Inc., Publishers, New York 1956. Gebunden $ 10.00. – Das Werk behandelt in zwölf Kapiteln und einem Anhang die Rolle synthetischer Polypeptide als Proteinmodelle, die Synthese von Polypeptiden unter besonderer Berücksichtigung der Verwendung von N-Carboxy-Aminosäure-Anhydriden, die räumliche Konfiguration von Peptidketten, die Infrarotspektroskopie und Röntgenanalyse als Hilfsmittel zur Lösung von Konfigurationsfragen sowie physikalische und biologische Eigenschaften. Es stellt eine von berufener Seite verfaßte Zusammenstellung in der Literatur weit verstreuter Einzelarbeiten dar und wird jedermann, der sich mit irgendeinem Aspekt der Peptidchemie zu befassen hat, äußerst willkommen sein. Der Neigung der Autoren entsprechend, wird der physiko-chemischen und strukturellen Seite besondere Sorgfalt zugewandt. Trotzdem wird auch der Praktiker eine Fülle von Anregungen finden, indem auch Fragen wie etwa das Verhalten gegenüber Farbstoffen gestreift werden. *M. Brenner*

Technique of Organic Chemistry, Vol. III, Second Revised and Augmented Edition. In two Parts. Part I: *Separation and Purification.* Herausgegeben von A. WEISSBERGER. IX + 873 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York/London 1956. Gebunden $ 17.50. – Der dritte Band dieser bekannten Reihe enthielt in der ersten Auflage mehrere Kapitel über allgemeine Methoden der präparativen organischen Chemie. In der neuen, stark erweiterten Auflage sind nun die Destillation, Adsorption und Chromatographie den folgenden Bänden IV und V zugedacht, während der I. Teil des neuen dritten Bandes sich auf die umgearbeiteten und ergänzten Kapitel über Trennung und Reinigung beschränkt. Wenn der Band trotzdem einen respektablen Umfang aufweist, ist dies auf die Aufnahme einiger neuerer Trennungsmethoden zurückzuführen, von denen nur die thermische Diffusion organischer Flüssigkeiten und die Elektrophorese hervorgehoben seien. Die Gegenstromverteilung erfährt eine eingehende Darstellung durch L. C. CRAIG und D. CRAIG. Weitere Kapitel behandeln die Trennung durch Kristallisieren, Zentrifugieren und Filtrieren und schließlich die Rückgewinnung und Reinigung organischer Lösungsmittel. Jedes Kapitel stellt eine in sich geschlossene Monographie dar und enthält die theoretischen Grundlagen sowie die Beschreibung der Apparate und der praktischen Durchführung einer Operation im Laboratorium. Die übersichtliche Darstellung des Stoffes und die gute Illustration machen das Buch zu einem geeigneten Nachschlagewerk für den im organischen Laboratorium tätigen Chemiker. *A. Bieler*

Grundlagen der allgemeinen Vitalchemie in Einzeldarstellungen. Von H. LINSER. Band I: *Die physikalischen Grundlagen des lebenden Systems* (Atom und Molekül). VIII + 201 Seiten, broschiert S 192.–. Band II: *Die Vereinigung von Molekülen zu Ordnungszuständen.* VII + 138 Seiten, broschiert S 192.–. Verlag Urban & Schwarzenberg, Wien/Innsbruck 1955. – Das Gesamtwerk will in insgesamt sieben Bänden die physikalischen, chemischen und morphologischen Gegebenheiten beschreiben, welche den Lebensvorgängen zugrunde liegen. Die einzelnen Bände behandeln die physikalischen Grundlagen des lebenden Systems (Atom und Molekül), die Vereinigung von Molekülen zu Ordnungszuständen, Bau- und Betriebstoffe des lebenden Systems, Fermente und Protoplasma, funktioneller Bau und Stoffwechsel des lebenden Systems, Protoplasma und Zelle sowie Grundlagen von Vererbung und Entwicklung lebender Systeme. Dem Referenten liegen Band I und Band II vor. Es wird darin der Versuch gemacht, auf einem Raum von rund 320 Seiten zusammenzufassen, was Physik, physikalische Chemie und Chemie über den Atomkern, die Atomhülle, das Molekül, die zwischenmolekularen Kräfte, die Ordnungszustände und den Verlauf chemischer Reaktionen lehren. Verfasser sind Dr. K. KAINDL und dipl. ing. S. HÖLZEL, Linz. Die Darstellung ist notwendigerweise äußerst knapp und manchmal oberflächlich; immerhin vermittelt sie einen Begriff von der Mannigfaltigkeit der Erscheinungen und von der Methodik ihrer wissenschaftlichen Erforschung. – Wer eine vorläufige Orientierung auf einem der behandelten Gebiete anstrebt, mag mit Vorteil nach dem entsprechenden Band greifen. Ein Literaturverzeichnis vermittelt den Zugang zu Einzeldarstellungen, die geeignet sind, die Lücken zu schließen. Ein sauberer Druck sowie gute formelmäßige und zeichnerische Darstellung machen die Lektüre angenehm. Gelegentliche Fehler wird man den Autoren im Hinblick auf den großen Umfang des behandelten Stoffes verzeihen müssen. – So schwierig es einerseits erscheint, beim heutigen Stand der Naturwissenschaft eine zusammenfassende Darstellung zu schreiben, so wichtig ist es andrerseits, daß dies immer wieder unternommen wird. – Die Gefahr besteht, daß uns ohne solche Werke auch noch der Rest unserer Orientierung verlorengeht. In diesem Sinne sind wir Herausgeber und Verlag zu Dank verpflichtet. *M. Brenner*

Heterocyclic Compounds. Volume 5: *Five-Membered Heterocycles Containing Two Hetero Atoms and Their Benzo Derivatives.* Von R. C. ELDERFIELD. VII + 744 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1957. Gebunden $ 20.00. – Wohl jeder synthetisch tätige Chemiker der organischen Richtung hat sich in seinem Laboratorium mit den Fünf-Ring-Heterozyklen vom Typus des Pyrazols, des Indazols, des Imidazols und Benzimidazols, des Oxazols und Isoxazols, des Thiazols und Benzothiazols als Bausteine für Zwischen- oder Endprodukte zu beschäftigen. Zahlreiche Übersichtsreferate existieren bereits auf jedem dieser Gebiete. Immer wird jedoch ein Bedarf sein, gute Zusammenfassungen neuesten Datums mit der neuesten Literatur zu besitzen. Gerne nimmt der Chemiker zur Kenntnis, daß der fünfte Band von ELDERFIELDS *Heterocyclic Compounds* mit seinen reichlichen Quellenangaben diese Bedingungen erfüllt, indem er hier alles Wissenswerte bis Ende 1955 aufgeführt findet. Das Studium der einzelnen Kapitel läßt erst richtig erkennen, wie schwer es fällt, auch nur von einem einzigen Heterozyklus ein einigermaßen umfassendes Bild gegenwärtig zu haben, und wie wichtig es ist, die Flut von Literatur seriös zusammengefaßt zu finden. Trotzdem wird der auf einem der genannten Heterozyklen Spezialisierte die eine oder andere Lücke entdecken können. Wenn für künftige Bände noch eine Verbesserung angebracht werden könnte, so wäre es die, bei der Darstellung von Reaktionsfolgen die Formeln gleich von Anfang an so zu schreiben, daß das Endprodukt sichtbar wird und der Reaktionsgang nicht erst auf einem Blatt Papier nachkonstruiert werden muß. Auch dürfte vielleicht in Tabellen (vgl. S. 269 z. B.) durch eine Überschrift hervorgehoben werden, was der Sinn derselben ist, so daß er nicht mühsam aus dem Text herausgeschält werden muß. Diese Anregungen sollen jedoch den Wert dieses Werkes in keiner Beziehung schmälern. *A. Marxer*

The Reactive Intermediates of Organic Chemistry. Von J. E. LEFFLER. IX + 275 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1956. Gebunden $ 6.00. – Kenntnis eines Reaktionsmechanismus gestattet es, bei organisch-chemischen Umsetzungen die richtigen Reaktionsbedingungen zu wählen und optimale Ausbeuten zu erzielen. Eine seriöse Anwendung der modernen Theorien erfordert aber eine ständige Bereitschaft des Chemikers, auf die Grundlagen zurückzugehen und die Anwendbarkeit einer Theorie im speziellen Fall zu überprüfen. Das Buch von LEFFLER leistet dabei eine unschätzbare Hilfe, indem es in elf Kapiteln die Bildung und vor allem die Eigenschaften von Radikalen, Diradikalen, Heteroradikalen, Carboniumionen, Carboniumionen-Analoga und Carbanionen behandelt; in einem zwölften Kapitel werden die Eigenarten polarer Reaktionen den Eigenarten von Radikalreaktionen gegenübergestellt. Das intermediäre Auftreten von Radikalen und Ionen ist nicht immer direkt nachweisbar, sondern oft nur aus Extrapolationen zu folgern. LEFFLER stellt in übersichtlicher Weise die Grundsätze zusammen, die hierbei beachtet werden müssen. Druck und formelmäßige Ausstattung des Buches sind derart, daß man es mit Vergnügen liest. Seine Lektüre sei jedermann empfohlen, der sich in der Praxis mit der Theorie auseinanderzusetzen hat. *M. Brenner*

Die komplexometrische Titration. 2. Auflage. Von G. SCHWARZENBACH. «Die chemische Analyse», Band 45. XV + 119 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1956. Gebunden DM 21.–. – Die gute Aufnahme, die das neue analytische Verfahren gefunden hat, geht wohl daraus hervor, daß die erste Auflage schon sechs Monate nach dem Erscheinen vergriffen war. Das Literaturverzeichnis wurde durch seither erschienene 133 neue Publikationen ergänzt. Die notwendigen theoretischen Grundlagen werden in den ersten 47 Seiten in einer sehr klaren und exakten Weise mitgeteilt. Die zweite Hälfte des Buches ist den genauen Arbeitsvorschriften gewidmet, wobei Verbesserungen durch neue Metallindikatoren und Tarnungsmittel erzielt wurden. Auf eine Anwendung der Komplexone in der Polarographie, Amperometrie und Photometrie wird gelegentlich hingewiesen. In einem Schlußwort wird auf die weitere Entwicklung und Ausdehnung der Komplexometrie eingegangen und gezeigt, daß weitere Möglichkeiten der Verbesserung und Ausdehnung bestehen. Die neue Auflage dieses Buches über dieses moderne analytische Verfahren wird zweifellos wiederum in Wissenschaft und Praxis gute Aufnahme finden.

P. Urech

CHIMIA

Volumen 11 Fasc. 7 1957 Pag. 173–212

Papierchromatographie und Papierelektrophorese

Von Dr. A. GRÜNE

C. Schleicher & Schüll, Dassel

Im vergangenen Frühjahr führte Frau Dr. A. GRÜNE in verschiedenen Schweizer Städten ein Kolloquium über Papierchromatographie und Papierelektrophorese durch. Das grosse Interesse, das die Veranstaltung fand, und die weite Verbreitung der beiden Methoden boten den Anlass, den Inhalt des Vortragszyklus in der *Chimia* abzudrucken, wie es von verschiedener Seite angeregt wurde. Die Vortragsfolge erscheint in den Heften 7 und 8. Sicher werden die vielen Literaturangaben und die zahlreichen aus der Erfahrung abgeleiteten praktischen Hinweise den Benützern dieser Methoden nützliche Dienste leisten.

Die Redaktion

Zum Geleit

Diese Aufsatzreihe verdankt ihr Entstehen einer Anzahl von Vorträgen, die im Auftrage der Firmen C. Schleicher & Schüll, Dassel/Kreis Einbeck, Hannover, und Schleicher & Schüll AG, Feldmeilen am Zürichsee, vor geladenen Gästen gehalten wurden.

Naturgemäß konnte diese Vortragsreihe nicht das ganze Gebiet restlos erschöpfen, dazu ist es bereits viel zu groß und hat eine viel zu breite Anwendungsbasis erfahren. Es wurde daher vor allem versucht, überall das Wesentlichste herauszuschöpfen und den Hörern vor Augen zu führen. Eine Einführung in die Methode an sich war zunächst nicht vorgesehen, erwies sich jedoch bald als wünschenswert und wurde daher noch eingefügt. Erläutert wurde das Ganze durch eine große Anzahl von Chromatogrammen und Pherogrammen, welche die Freunde des Hauses C. Schleicher & Schüll, Dassel, in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt hatten. Ihnen allen sei an dieser Stelle herzlich gedankt, ebenso den zahlreichen Hörern der Vorträge, die bis zum Schluß mit großem Eifer teilnahmen. Wir geben uns der Hoffnung hin, daß sie alle einen Gewinn aus diesen Tagen davontrugen. *Dr. A. Grüne*

Inhaltsverzeichnis

I. Einführung und geschichtliche Entwicklung
II. Methodik des papierchromatographischen Arbeitens
III. Theorie der Papierchromatographie, Deutungsversuche
IV. Praxis und Anwendung papierchromatographischen Arbeitens, Methoden, Apparaturen
a) Absteigendes Verfahren
b) Aufsteigendes Verfahren
c) Rundfilter- oder Horizontalchromatographie
V. Beschickung des Chromatogramms
VI. Die Fließmittel
VII. Reproduzierbarkeit der R_F-Werte, Leitchromatogramme
VIII. Ansetzen der Chromatogramme, Sättigen des Papieres
IX. Filtrierpapier für chromatographisches Arbeiten
X. Zweidimensionales Arbeiten
XI. Mehrdimensionales Arbeiten
XII. Geformte Streifen
XIII. Vor- und nachbehandelte Papiere
1. Hydrophobierte Papiere durch Tränkung fertiger Papiere
2. Hydrophobierte Papiere durch Veresterung der Faser
3. Modifikationen an der Cellulosefaser mit dem Ziel der Schaffung eines Kationen- oder Anionenaustauschers höherer Austauschkapazität
4. Einlagerung von Partikeln in das Papier, sei es durch Tränkung und Ausfällung im Papier, sei es durch Einlagerung in die Faser bei der Papierbildung
5. Carboxylpapier
XIV. Identifizierung der Flecken auf dem Papier
XV. Ermittlung der R_F-Werte
XVI. Beziehungen zwischen R_F-Wert und chemischer Konstitution
XVII. Quantitative Auswertung von Papierchromatogrammen
XVIII. Präparative Papierchromatographie
Literatur
XIX. Papierelektrophorese
A. Geschichtliches
B. Allgemeines
C. Methoden der Papierelektrophorese
D. Das Papier
E. Auftragen des Serums
F. Pufferlösungen
G. Dauer der Elektrophorese
H. Quantitative Auswertung
J. Anwendungen
K. Papierelektrophorese mit erhöhter Spannung
L. Präparative Papierelektrophorese
Literatur
XX. Anwendungsgebiete der Papierchromatographie
1. Aminosäuren, Peptide, Proteine
Literatur
2. Antibiotika
Literatur
3. Vitamine
Literatur
4. Alkaloide
Literatur
5. Zucker
Literatur
6. Aliphatische Säuren und verwandte Gebiete
a) Flüchtige aliphatische Säuren C_1 bis C_9
b) Nichtflüchtige wasserlösliche Säuren
c) α-Ketosäuren
d) Hohe Fettsäuren und Fette
e) Phosphatide
f) Steroide und herzwirksame Glucoside
g) Gallensäuren
Literatur
7. Amine
Literatur
8. Phenole, aromatische Oxysäuren, aromatische Aminosäuren
Literatur
9. Phosphat in anorganischer und organischer Bindung
Literatur
10. Farbstoffe
Literatur
11. Kationen
Literatur

I. Einführung und geschichtliche Entwicklung

Seit im Jahre 1944 die drei englischen Forscher CONSDEN, GORDON und MARTIN[1] die Methode der Papierchromatographie in ihrer heutigen Form publizierten, sind etwa dreizehn Jahre vergangen. Diese Zeit lieferte den Beweis dafür, daß das Verfahren praktisch universelle Anwendbarkeit besitzt; es wird heute fast auf allen Gebieten papierchromatographisch gearbeitet. Diese Erfolge dürften nicht zuletzt darauf zurückzuführen sein, daß durch die Methode neue Möglichkeiten entstanden zur Trennung auch solcher Stoffgemische, deren Komponenten einander chemisch sehr ähnlich sind. Das wird erklärlich durch die Tatsache, daß vor der Identifizierung der einzelnen Substanzen durch chemische oder physikalische Hilfsmittel eine fraktionierte Trennung erfolgt, anhand ihrer verschiedenen Wanderungszeit bzw. bei gegebener Wanderungszeit ihres verschiedenen Wanderungsweges in der Ebene reiner und saugfähiger Filtrierpapiere.

Als klassisches Beispiel von auf chemischem Wege schwer trennbaren Stoffgemischen lassen sich vor allem die α-Aminosäuren und die einfachen Zucker anführen.

Trotz der relativ kurzen Entwicklungszeit, welche die Papierchromatographie in ihrer heutigen universell anwendbaren Form innerhalb von dreizehn Jahren durchlief, kann man ihre Anfänge praktisch über ein Jahrhundert zurückverfolgen.

Nach dem heutigen Stande unseres chemiegeschichtlichen Wissens[2] war F. F. RUNGE[3] der erste, welcher auf die Möglichkeit aufmerksam machte, die Saugfähigkeit ungeleimter Papiere zu Reaktionen innerhalb ihrer Ebene nutzbar zu machen. Ihm verdanken wir auch die erste im Schrifttum verzeichnete Tüpfelreaktion[4], mit Hilfe deren er die quantitative Ausfällung von Farbstoffen durch Metallsalze prüfte.

Trennungen allerdings führte er noch nicht durch. Die Entdeckung dieser Möglichkeit und ihre ersten Anwendungen verdanken wir dem bekannten Basler Ozonforscher SCHOENBEIN und seinem Schüler GOPPELSROEDER. F. F. RUNGE verfaßte in den Jahren 1850 und 1855 zwei eigenartige Werke, von denen uns vor allem das letztere noch an verschiedenen deutschen Bibliotheken erhalten ist[3].

Die Firmen C. Schleicher & Schüll in Dassel und Uhuwerk in Bühl (Baden) gaben zum hundertjährigen Gedächtnis des *Bildungstriebes der Stoffe* ein kleines Lebensbild von RUNGE heraus[5], geschmückt mit einigen Nachschöpfungen seiner Kapillarbilder und bezeichnet mit dem von RUNGE selbst gefundenen Namen *Das chemische Wappen*.

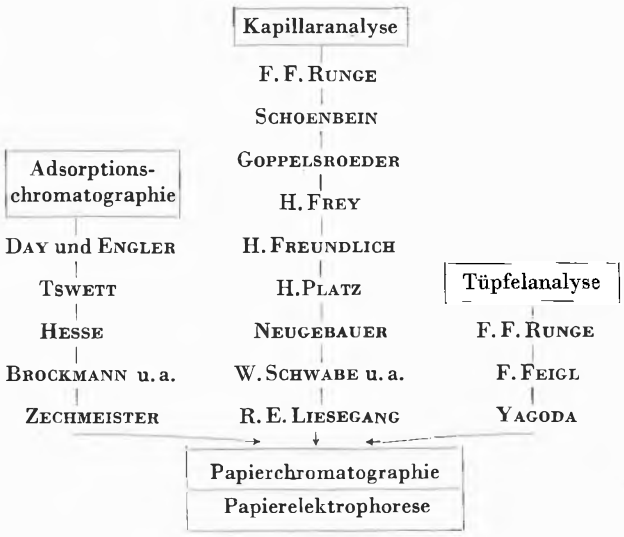
SCHOENBEIN war nach RUNGE wohl der erste, der – wahrscheinlich anhand eines selbst angefertigten Jodkalistärkepapieres – feststellte, daß verschiedenartige Stoffe aus einer gemeinsamen Lösung verschieden schnell wandern. Er publizierte bereits eine Arbeit über die kapillaranalytische Trennung von Farbstoffen[6]. Sein Schüler GOPPELSROEDER schuf den Begriff «Kapillaranalyse» und publizierte eine Reihe von Arbeiten auf praktisch allen Gebieten[7]. Das Verdienst, die Methode wachgehalten zu haben, gebührt zweifellos der homöopathischen Pharmazie. Namen wie PLATZ[8], NEUGEBAUER[9], SCHWABE[10] sind damit engstens verknüpft.

Sie wurde vor allem angewandt zur Charakterisierung von Drogenauszügen und ähnlichem mit und ohne Betrachtung unter der UV-Lampe.

Den stärksten Impuls gaben zweifellos die Arbeiten von R. E. LIESEGANG[11] zu Beginn der vierziger Jahre dieses Jahrhunderts.

LIESEGANG publizierte eine Reihe von Arbeiten, die bereits ganz deutliche Übergänge zur Papierchromatographie zeigen. Seine «Kreuz- und Kreis-Kapillaranalyse» ähneln stark der heutigen zweidimensionalen und Rundfilterchromatographie. Zwei Momente sind es wohl vor allem, welche LIESEGANG die Erfindung der eigentlichen Papierchromatographie versagten, nämlich die Tatsache, daß er die Wirkungsweise der wasserhaltigen organischen Fließmittel nicht kannte, sowie den Wert der geschlossenen Kammer mit konstanten Verhältnissen in bezug auf Wasser- und Fließmitteldampf und Temperatur.

Neben der Kapillaranalyse dürften Adsorptionschromatographie und Tüpfelanalyse die Weiterentwicklung der Papierchromatographie entscheidend beeinflußt haben, wobei letzterer vor allem die Kenntnis über im Papier durchführbare Farbreaktionen zu danken ist.



II. Methodik des papierchromatographischen Arbeitens

Zunächst sei nun die Methodik des papierchromatographischen Arbeitens anhand eines Streifenchromatogramms kurz erläutert.

Einige cm von der einen Schmalkante eines Papierstreifens entfernt – die Entfernung richtet sich nach den Ausmaßen der Apparatur – setzt man einen Tropfen des zu analysierenden Gemisches auf. Man trocknet – meistens mit Hilfe von Heißluft – und bringt dann den Streifen so in die später zu beschrei-

Literatur siehe S. 194–5

bende Apparatur, daß er mit dem Ende, in dessen Nähe der Tropfen aufsitzt, eintaucht, ohne daß jedoch der Tropfen selbst benetzt wird, und läßt aus einem das Fließmittel enthaltenden Gefäß den Streifen vom Fließmittel bis zu seinem gegenüberliegenden Ende überwandern. Man trocknet un dbehandelt das Chromatogramm in der später zu besprechenden Art mit einem Reagens, so daß die Substanzen sichtbar werden.

Man beobachtet dann folgendes:

Die in dem aufgetragenen Flecken enthaltenen Substanzen sind mit verschiedener Wanderungsgeschwindigkeit gewandert und haben sich in verschiedener Entfernung vom Startpunkt bzw. vom ursprünglichen Substanzfleck in Form größerer etwas diffuser, aber getrennter Flecken niedergeschlagen. Die einzelnen Substanzen sind also verschieden schnell gewandert.

Jede Substanz hat dabei ihre definierte Wanderungsweite, bezogen auf den Wanderungsweg des Lösungsmittels, als Einheit.

Die Kapillaranalyse nannte diesen Weg «relative Steighöhe», wir nennen ihn heute «R_F-Wert». Dieser R_F-Wert ist tatsächlich eine für jede Substanz typische Konstante. Wie weit er konstant und reproduzierbar ist, sei späterhin erläutert.

Er ist das Verhältnis der Strecken:

$$R_F = \frac{\text{Wanderungsweg einer Substanz}}{\text{Wanderungsweg des Fließmittels}}$$

und ist, wenn man letzteren gleich 1 setzt, immer eine Dezimalzahl unter 1.

III. Theorie der Papierchromatographie, Deutungsversuche

Über die theoretische Deutung des papierchromatographischen Geschehens gehen heute noch die Meinungen auseinander.

Einzelne Autoren versuchen sie – ausgehend von den Erfahrungen an der Adsorptionssäule und der Tatsache, daß Filtrierpapier selbst stark adsorbierend ist – ebenfalls als Adsorptionschromatographie zu deuten[12], eine Erklärung, die sicherlich ihre Gültigkeit hat, je nach *p*H-Wert des Fließmittels oder chemischer Natur der zu trennenden Stoffe. Infolge der späterhin noch näher zu erläuternden kationenaustauschenden Natur der Fasern aus Cellulose ist auch von Fall zu Fall die Möglichkeit einer Austauschchromatographie kaum von der Hand zu weisen. In gewissen Fällen, z. B. bei der Trennung von Phenolen, ist auch ein Austausch über Wasserstoffbrücken an den OH-Gruppen der Cellulose denkbar. Hier und da dürfte auch – je nach Vorbehandlung des Papieres oder Natur des Fließmittels und der zu trennenden Stoffe – eine Aussalzchromatographie oder Fällungschromatographie stattfinden können[13].

Die überwiegende Zahl der Wissenschaftler neigt heute dazu, in der Mehrzahl der Fälle eine Verteilungschromatographie anzunehmen, d. h. eine unzählig oft wiederholte Ausschüttelung einer in wäßriger Lösung befindlichen Substanz durch ein organisches Lösungsmittel. Diese Annahme setzte zunächst nur begrenzt mit Wasser mischbare Lösungsmittel voraus, und es bedeutete daher eine gewisse Erschütterung der vorgefaßten Meinung, als Decker und Mitarbeiter fanden[12], daß auch mit Wasser unbegrenzt mischbare Lösungsmittel gute Trennungen zu geben vermögen. Cramer und andere[14] deuten auch diesen Vorgang als Verteilungschromatographie zwischen einer wäßrigen Phase (stationäre Phase) – in diesem Falle die wasserhaltige Cellulosefaser, als Träger der zu trennenden Stoffe – und einer organischen Phase, dem wasserhaltigen organischen Lösungsmittel (mobile oder bewegliche Phase).

Über den Cellulose-Wasser-Komplex als stationäre Phase siehe weiter hinten.

Die richtigste Erklärung dürfte alle Möglichkeiten einschließen, d. h. je nach *p*H-Wert und sonstiger Beschaffenheit des Fließmittels und der zu trennenden Stoffe Austausch-, Adsorptions- oder Verteilungschromatographie. Auch ist sicher anzunehmen, daß selbst eine Stofftrennung auf Verteilungsbasis mehr oder weniger durch Adsorptionsmomente im positiven oder negativen Sinne beeinflußt werden kann.

Zum R_F-Wert ist noch folgendes zu sagen: Normalerweise benutzt man zur Messung der R_F-Werte die jeweiligen Massenschwerpunkte der aufgetrennten Substanzflecken, doch nimmt man gelegentlich auch ihre Spitze und mißt also den sogenannten R_L-Wert[15]. Hier und da erweist es sich als zweckmäßig, die Weglänge eines Chromatogramms unter geeigneten Bedingungen dadurch zu verlängern, daß man das Fließmittel abtropfen läßt, vor allem wenn die R_F-Werte verwandter Stoffe sehr nahe zusammenliegen und nur durch lange Dauer des Lösungsmittelflusses eine Trennung erzielt werden kann. Man führt in diesem Falle ein «Durchlaufchromatogramm» durch, wobei natürlich die Fließmittelfront entfällt. Daher dient eine geeignete Substanz von guter Trennbarkeit als Bezugssubstanz. So z. B. bei der Trennung der Zucker, wo man meistens Glucose als Bezugssubstanz wählt. Man spricht dann von einem R_G-Wert, allgemein von einem R_X-Wert:

$$R_G = \frac{\text{Wanderungsweg eines Zuckers}}{\text{Wanderungsweg der Glucose}}.$$

Der R_F-Wert wird bestimmt durch das Verhältnis der Löslichkeiten einer Substanz in Wasser und in einem organischen Lösungsmittel. Er ist also abhängig vom Verteilungskoeffizienten und steht zu diesem in folgender einfacher Beziehung:

$$\alpha = \frac{A_L}{A_S}\left(\frac{1}{R_F} - 1\right),$$

wobei α der Verteilungskoeffizient ist und A_L sowie A_S Stoffkonstanten, nämlich:

A_L = Querschnittsfläche der Lösungsmittelphase,
A_S = Querschnittsfläche der wäßrigen Phase.

Literatur siehe S. 194–5

Bestimmung von A_L/A_S: TURBA[16] richtet sich nach den Angaben von CONSDEN, GORDON und MARTIN und ermittelt das Gewichtsverhältnis des trockenen Papieres zu dem des entwickelten Chromatogramms. – SCHUTE[17] behandelt das chromatographische Papier 40 Stunden hindurch mit Wasserdampf und stellt danach eine Gewichtszunahme von etwa 28% fest. Dasselbe getrocknete oder ein gleich großes Stück Papier wird, mit Fließmittel getränkt, gewogen. Für *n*-Butanol findet er dabei Werte zwischen 0,44 und 0,62.

Für α gilt nach dem NERNSTschen Verteilungssatz außerdem noch:

$$\frac{C_1}{C_2} = \alpha = \text{const.},$$

d. h. die Isotherme der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln ist eine Gerade, solange die beiden Phasen nicht an gelöstem Stoff gesättigt sind.

Es besteht außerdem noch die Beziehung:

$$R_M = \log\left(\frac{1}{R_F} - 1\right).$$

Wieweit diese mathematischen Begriffe zur Konstitutionsermittlung von Stoffen heranziehbar sind bzw. bereits herangezogen wurden, siehe weiter hinten.

In der Praxis wird man das Fließmittel für ein bestimmtes Substanzgemisch so wählen, daß die R_F-Werte der Einzelkomponenten möglichst günstig über das Gesamtchromatogramm verteilt sind, daß also die Verteilung der Stoffe zwischen Wasser und organischem Lösungsmittel möglichst günstig ist.

IV. Praxis und Anwendung papierchromatographischen Arbeitens, Methoden, Apparaturen

Es sei nun im folgenden die Methode näher beschrieben.

Das Arbeitsziel, nämlich die Überwanderung eines aufgetragenen Substanzfleckens durch geeignete Fließmittel und Auftrennung in differenzierte Einzelflecken, läßt sich durch drei Hauptmethoden und mittels der verschiedensten apparativen Hilfsmittel erreichen. Man arbeitet

aufsteigend,
absteigend,
horizontal,

gemäß den Methoden der Rundfilterchromatographie.

a) Absteigendes Verfahren

Bei diesem Verfahren wandert das Fließmittel in Richtung der Erdanziehung über das zu trennende Substanzgemisch, muß also aus einem Behälter, der sich innerhalb der chromatographischen Kammer oben befindet, über das Papier nach unten geleitet werden.

Demzufolge besteht eine chromatographische Kammer für absteigendes Arbeiten aus einem Trog, auch Küvette genannt, welcher das Fließmittel enthält, und einer gasdichten Kammer, in welcher der Trog zweckmäßig oben montiert ist. Die Apparaturen können groß sein, d. h. bis zu ganzen Bogen fassen, sie können aber auch klein sein, so daß das Chromatographiergefäß nur einen schmalen Streifen aufnehmen kann. Im letzteren Falle dient es oft zur Auswahl geeigneter Fließmittelgemische, und Kammer und Trog sind in einer Apparatur zusammengefügt[18].

Es ist eine ganze Anzahl von chromatographischen Kammern im Handel, die teils in Anlehnung an die alte DENTsche Kammer aus Glaswänden in Holzleisten – Glas auf Glas – aneinandergefügt sind, teils auch völlig aus Glas bestehen. Auch runde Zylinderkammern mit Schliffdeckel wurden gebaut.

Das wesentlichste Stück bei einer chromatographischen Kammer für absteigendes Arbeiten ist der Trog. Meistens ist er aus Glas und wird so hergestellt, daß man ein mehrere cm im Durchmesser messendes, bis zu 60 cm langes Glasrohr unter Hinterlassung von Luftlöchern zuschmilzt und dann oben plan mit einem geeigneten Glasschneider abschneidet.

Auch Tröge, die aus einem zugeschmolzenen Glasrohr durch zentrale Halbierung hergestellt sind, sind im Handel.

Bekannt sind auch Tröge aus V2A-Stahl, meist mit V-förmigem Querschnitt, doch besteht im letzteren Falle immer die Gefahr der Abgabe von Schwermetallionen an das Fließmittel, weshalb sie nur noch selten benutzt werden.

WUNDERLY[19] beschreibt einen in vier Segmente geteilten Trog, mit Hilfe dessen man acht verschiedene Chromatogramme gleichzeitig laufen lassen kann. Er erscheint vor allem für Spezialarbeiten interessant, bei denen es sich um Reihenversuche mit wechselndem *p*H handelt oder bei denen bei gleichem Fließmittel verschiedene Papiere oder verschiedene Konzentrationen des gleichen Fließmittelgemisches ausprobiert werden sollen. Die Anwendung verschiedener Fließmittel in der gleichen Kammer gestattet er selbstverständlich nicht.

Für kleinere Apparaturen sind auch große Porzellanschiffchen im Gebrauch.

Hier wie auch bei den anderen Methoden ist es wichtig, daß die Apparatur völlig dicht ist, daß sie also eine gesättigte Atmosphäre in bezug auf Wasser- und Lösungsmitteldampf zu erzeugen gestattet, und vor allem, daß sie gleichmäßig von allen Seiten temperiert ist.

Diese Dichtung erzielt man außer durch Schliff durch Gummistreifen, durch angefeuchtete Filtrierpapierstreifen, am besten jedoch durch dünne «Würste» aus Plastilin, die man in bekannter Weise dreht und außen um die Berührungsstelle zwischen Apparatur und Deckel legt. Dadurch ist absolute Dichtigkeit am besten garantiert.

Eine kleine, für absteigendes Arbeiten geeignete Kammer, die zugleich zum Ausprobieren verschiedener Fließmittel gedacht ist, beschreibt RABEK[18]. Es handelt sich um 3 cm im Durchmesser messende, 60 cm lange Rohre, die oben einen durch Schliff aufsetzbaren Deckel besitzen und in die man über einen Glassteg Streifen eintaucht.

b) Aufsteigende Methode

Während absteigendes Arbeiten immerhin einen gewissen apparativen Aufwand verlangt, ist die aufsteigende Methode mit den einfachsten Mitteln durchzuführen und daher überall dort zu empfehlen, wo aus Platz- oder Etatsgründen große Anschaffungen nicht gemacht werden können. Jedes Glas mit Deckel, das einen ebenen Boden hat und dicht sowie groß genug ist, kann als chromatographische Kammer dienen: also Weckgläser, Bonbongläser mit Schliff oder Überfalldeckel, runde Standzylinder genügender Größe mit Glasplatte, ausgediente Batteriekästen, in die man eine Kri-

Literatur siehe S. 194–5

stallisierschale einsetzt. Die richtige Größe dürfte in den meisten Fällen, dort wo nicht sehr viskose Fließmittel verwendet werden oder sehr weit auseinander liegende R_F-Werte vorliegen, 30–40 cm an Höhe betragen.

Praktisch alle käuflichen Apparaturen sind auch für aufsteigendes Arbeiten eingerichtet.

Was die Dichtung der Apparaturen angeht, so gilt sinngemäß das gleiche wie für das absteigende Verfahren.

c) Rundfilter- oder Horizontalchromatographie

Hier gibt es zwei verschiedene Verfahren, die jedoch beide das gleiche bezwecken, Trennung von *im* Zentrum oder im Kreise *um* das Zentrum angebrachten Substanzen in Form konzentrischer Kreise oder Kreissegmente. Da die Tiefe der Kreise bzw. ihre Breite gering ist, erfolgt scharfe Auftrennung leichter als beim aufsteigenden und sogar dem trennschärferen absteigenden Chromatogramm, wo Flecken sich infolge ihrer kompakten und rundlichen Form leichter überlagern.

Dies ist die einfachste und sicher stichhaltigste Form der Erklärung für das Phänomen, daß das Rundfilterchromatogramm besonders trennscharf ist. Es sind auch formelmäßige Deutungen versucht worden, jedoch erscheint die Notwendigkeit ihrer Anwendung kaum gegeben.

Methode nach Zimmermann und Nehring

Zwischen Deckel und Unterteil eines Exsikkators, der einen Deckeltubus besitzt, legt man ein Blatt Filtrierpapier in Form eines Rundfilters oder auch eines Filterquadrates.

Im Tubus befindet sich ein durchbohrter Stopfen mit einer an der Spitze zur Kapillare ausgezogenen Pipette. Durch Anbringen eines Stückchens Schlauch mit Schraubenquetschhahn oben an der Pipette kann man den Zufluß des Fließmittels nach Wunsch regulieren, so daß keine «Pfütze» in der Mitte des Chromatogramms entsteht.

Das zu untersuchende Substanzgemisch bringt man entweder in Form eines Einzeltropfens auf die Mitte des Filters oder besser auf einen kleinen Bleistiftkreis, wobei die Benutzung von Leitchromatogrammen ermöglicht wird. Um die Verteilung des Fließmittels noch weiterhin zu verbessern, kann man in das Filterzentrum (die Substanzen sitzen auf einem Kreis um das Zentrum) ein kleines, lose gedrehtes Filtrierpapierröllchen einfügen, das den Überschuß des Fließmittels abtropfen läßt und nur soviel an das Filter abgibt, wie dieses aufnehmen kann.

Methode nach Rutter

Zwischen zwei gut aufeinander passende, gleich große Kristallisierschalen geeigneter Größe oder besser plan geschliffene dickwandige Schalen nach Art der Schottschen Duraxschalen oder Pyrexschalen geeigneten Durchmessers (23 bis 25 cm) legt man ein passendes Rundfilter oder ein quadratisches Stück Filtrierpapier bzw. einen Viertelbogen. In einem Kreis um das Zentrum befinden sich die Substanzen. Rutter schreibt vor, eine kleine Zunge aus dem Filter herauszuschneiden, die man nach unten biegt und als Docht in das Fließmittel eintauchen läßt. Diese Art der Zuführung des Fließmittels wird heute nur noch wenig ausgeübt, da die Breite der Zunge nicht ganz leicht zu treffen ist. Sie soll nicht zu schmal sein, da sie sonst zu langsam saugt, jedoch auch nicht zu breit, da sonst das Chromatogramm zu stark elliptisch wird. Darüber hinaus fehlt ein Stück im Chromatogramm, und die Ränder sind verzerrt.

Man führt daher heute meistens in die Mitte einen kleinen Docht aus Filtrierpapier oder ein kleines Röllchen aus dem gleichen Stoff ein oder benutzt als Docht einen mehrfachen Faden aus gut saugfähiger Baumwolle. Ist die Saugung des Baumwolldochtes nicht ausreichend, so wäscht man ihn mit irgendeinem kapillaraktiven Waschmittel vor oder mit Äther. Auch kann man ihn mit dem Fließmittel netzen und hochziehen, so daß das Papier benetzt wird.

V. Beschickung des Chromatogramms

Zum Auftragen der Substanzflecken eignen sich: Blutzuckerpipetten, Erythrozytenpipetten, abgesprengte Schmelzpunktsröhrchen, die natürlich am Auftragsende plan sein müssen.

Zum quantitativen Auftragen wird auch häufiger die Agla-Mikrometerpipette benutzt. Die Pipetten sind so graduiert, daß man einige Mikroliter auftragen kann.

Einige cm von der einen Kante des Bogens bzw. Schmalseite des Papierstreifens entfernt zieht man mit Bleistift eine Startlinie. Die Entfernung von der Kante richtet sich nach den Ausmaßen der Apparatur. Die aufgetragenen Substanzflecken dürfen natürlich nicht eintauchen; darüber hinaus empfiehlt es sich jedoch auch aus anderen Gründen, die Substanzen nicht zu nahe an den Flüssigkeitsspiegel heranzuführen.

Es hat sich nämlich herausgestellt, daß nur in den mittleren Teilen des Chromatogramms die Flüssigkeitsverteilung gleichmäßig ist. Beim absteigenden Chromatogramm sollen ohnehin die Substanztropfen unterhalb des Führungsstabes liegen. Die Fleckengröße soll nur in Ausnahmefällen bis zu 1 cm im Durchmesser betragen. Das gilt für alle Arbeitsverfahren. Sind die Lösungen der Substanzen zu verdünnt oder zu arm an einer Komponente, so gibt es zwei Möglichkeiten, ohne vorherige Eindampfung die Lösungen auf dem Papier zu konzentrieren:

1. Man setzt einen Tropfen geeigneter Größe auf, trocknet ihn, je nach Empfindlichkeit der Substanzen, mit dem Kaltluft- oder Warmluftstrom eines Haarföhns, setzt wieder auf die gleiche Stelle und fährt mit diesem Verfahren so lange fort, bis schätzungsweise die notwendige Konzentration erreicht ist.
2. Man trägt auf einer Seite auf und richtet auf dieselbe Stelle von der Rückseite des Bogens den Luftstrom des Föhns, wobei man am besten die Auftragspipette befestigt, ebenso wie das Papier.

Beim Rundfilterchromatogramm ist zu beachten, daß die aufgetragenen Substanzmengen infolge der starken seitlichen Ausbreitung der Flecken etwas größer sein müssen.

Nicht immer wird man Punkte auftragen, vor allem, wenn größere Substanzmengen zur Trennung gelangen sollen. Man kann dann die Substanz auch streifenförmig auftragen, was aufsteigend, absteigend und im Rundfilterchromatogramm möglich ist. Letzteres trägt dann den Namen *Zirkular- oder Kreischromatogramm*, auch Ringchromatogramm. Man zieht die Streifen mit Hilfe der Blutzuckerpipette oder setzt möglichst gleichmäßig Tropfen an Tropfen, so daß das Zentrum des einen auf der Peripherie des vorhergehenden ruht. Der oft emp-

Literatur siehe S. 194–5

fohlene Gebrauch einer Schwedenfeder erschien uns bei dem stark saugfähigen Filtrierpapier nicht sehr geeignet.

Das Zirkularchromatogramm sowie das auf- oder absteigende Bandenchromatogramm geben die Möglichkeit, das Chromatogramm zu zerschneiden und mit jedem Sektor eine andersartige Reaktion durchzuführen.

VI. Die Fließmittel*

Heute gibt es eine derart große Anzahl verschiedener chromatographischer Arbeiten auf allen Gebieten[20], daß man bereits durch Studium der einschlägigen Literatur ein oder mehrere geeignete Lösungsmittelgemische als Fließmittel herausfinden kann, die man ausprobiert.

Aus der vorliegenden Literatur wird man immer dasjenige Fließmittel heraussuchen, das für den vorliegenden Fall die günstigste, also möglichst weit differenzierte Lage der R_F-Werte verspricht. Einzelne Stoffgruppen verlangen besondere Fließmittelsysteme, z. B. Säuren und Phenole ammoniakhaltige, da sie oft oder meist als Ammoniumsalze wandern, Alkaloide Pufferlösungen, usw.

Das *Biochemische Taschenbuch*[22] bringt 153 Standardfließmittel und eine Anzahl von R_F-Werten bei Benutzung dieser Fließmittel. Zu Beginn der papierchromatographischen Erfahrungen glaubte man, daß nur mit Wasser begrenzt mischbare Lösungsmittel zur Papierchromatographie geeignet seien, da nur mit diesen eine echte Verteilungschromatographie möglich erschien.

Tab. 1. Fließmittel für papierchromatographische Arbeiten[25]

Phenol/Wasser = 80 : 20 (g/v)
Kresol, wassergesättigt
Collidin, wassergesättigt
2,6-Lutidin/Wasser = 65 : 35 (v/v)
n-Butanol, wassergesättigt
sek. Butanol/3prozentigem wäßrigem Ammoniak = 50 : 20 (v/v)
Amylalkohol, wassergesättigt
n-Butanol/Eisessig/Wasser = 80 : 20 : 20 (v/v/v)
sek. Butanol/Ameisensäure/Wasser = 75 : 13 : 12 (v/v/v)
Pyridin/*n*-Butanol/Wasser = 80 : 20 : 20 (v/v/v)
50 : 20 : 20 (v/v/v)
Isopropanol/konz. Ammoniak/Wasser = 6 : 3 : 1 (v/v/v)
Essigester/Pyridin/Wasser = 2 : 1 : 2 (obere Phase)
Methyläthylketon/Pyridin/Wasser = 70 : 15 : 15 (v/v/v)
Isobuttersäure/Eisessig/Wasser = 80 : 20 : 20
Für anorganische Kationen:
Aceton/Wasser/konz. HCl = 87 : 5 : 8
Pyridin mit 20 Vol.% Wasser und 1% KSCN
Methyläthylketon/konz. HCl = 7 : 3 (v/v)
n-Butanol, mit 3-*n* HCl gesättigt

* Wir schließen uns dem Vorschlag von DITTMAR[21] an, das Lösungsmittelgemisch, die «mobile Phase», als «Fließmittel» zu bezeichnen, um einen klaren Begriff zu schaffen. Das Wort «Lösungsmittel» sei den organischen Einzelkomponenten der Fließmittel oder dem Löser für das Substanzgemisch vorbehalten.

DECKER[23] bewies, daß sich in zahlreichen Fällen auch mit Wasser unbegrenzt mischbare Lösungsmittel eignen. CRAMER[14] deutete diese Erscheinung damit, daß als stationäre Phase der bekannte Cellulose-Wasser-Komplex gebildet wird, aus dem das organische Lösungsmittel die zu trennenden Stoffe herausholt. In vielen Fällen eignen sich auch wäßrige Salzlösungen und Pufferlösungen, doch ist hier wohl anzunehmen, daß eine Form der Aussalzchromatographie vorliegt[24].

Eine gewisse Zahl von Fließmitteln kann man als sogenannte «Standardfließmittel» bezeichnen, da sie sich für sehr viele Fälle eignen; eine relativ kleine Anzahl organischer Lösungsmittel dient dazu als Basis (Tab. 1).

Hat man bei der Bearbeitung eines neuartigen Gebietes keinen Anhalt, so kann man sich zur Erprobung eines geeigneten Fließmittelgemisches der Reagensglasmethode nach ROCKLAND und DUNN[26] bedienen.

Man benutzt dazu unten verjüngte Papierstreifen, die in Reagensgläser passen, welche 1–2 ml des auszuprobierenden Fließmittels enthalten. Die aufgetragenen Substanztropfen dürfen natürlich nicht eintauchen.

Diese Methode dient vorzugsweise dem Erproben von Fließmitteln für das aufsteigende Verfahren. Zum absteigenden Verfahren empfehlen wir die Methode nach RABEK[18]:

Rohre vom Ausmaß 3 × 60 cm, die oben einen durch Schliff angefügten Deckel tragen und eine Vorrichtung, damit der Streifen Filtrierpapier über eine Glasbrücke in einen Trog eintauchen kann. Das Streifenchromatogramm kann die ganze Bogenlänge umfassen. Aus eigener Erfahrung möchten wir zusätzlich folgende Ratschläge geben:

Die in der älteren Literatur angegebenen Reinigungsvorschriften der organischen Lösungsmittel dürften heute weitgehend nicht mehr notwendig sein, da die chromatographische Reinheit in fast allen Fällen ausreichend ist.

Gewisse Fließmittel neigen zu einer geringfügigen Zersetzung, die das Chromatogramm insofern etwas stören kann, als sich eine mehr oder weniger breite, fast immer fluoreszierende, manchmal gefärbte Fließmittelfront bildet, in die Substanzen mit hohen R_F-Werten hineinreichen können.

Phenol, vor allem bei Gegenwart von Ammoniak, bildet besonders leicht diese gefärbte Fließmittelfront. Es bilden sich farbige Oxydationsprodukte, deren Ausbildung durch Spuren von Schwermetallionen, vor allem Eisen und Kupfer, stark katalysiert wird.

Die Entfernung bzw. Unschädlichmachung der in Größenordnungen von Mikrogrammen immer im Papier vorhandenen Spurenelemente geschieht, indem man:

1. dem zur Sättigung der Atmosphäre dienenden Phenol Spuren von Schwefelwasserstoff oder Cyankali zufügt
2. oder, indem man das Papier vor der Chromatographie mit Komplexonen, wie Trilon, 8-Oxychinolin, Äthylendiamintetraessigsäure usw., vorwäscht,
3. indem man im Handel befindliche, mit Säure gewaschene chromatographische Papiere benutzt,
4. indem man dort, wo es angeht, dem Fließmittel Spuren von Komplexbildnern zufügt.

Ein oft erwähntes, aber selten experimentell durchgeprobtes Moment ist die Veränderung von Fließmittelgemischen durch chemische Vorgänge zwischen den Komponenten. Als Prototyp dafür gilt die Veresterung von *n*-Butanol bzw. *n*-Propanol mit Essigsäure.

Literatur siehe S. 194-5

Um die Verhältnisse bei Verwendung eines der üblichen Fließmittelgemische aus *n*-Butanol, Eisessig und Wasser näher zu studieren, führten wir folgende Versuchsreihe durch:

Vorliegendes Fließmittelgemisch: *n*-Butanol/Eisessig/Wasser = 8 : 2 : 2 (v/v/v).

10 ml des Gemisches wurden von Stunde zu Stunde mit *n*-NaOH gegen Phenolphtalein als Indikator titriert. Das Gemisch wurde bei 20 °C aufbewahrt.

Ergebnis: Zu Beginn: 10 ml Gemisch = 29,2 ml *n*-NaOH. Nach 24 Stunden: 10 ml des Gemisches = 28,6 ml *n*-NaOH.

Die Veresterung begann also erst nach einer Anzahl von Stunden merklich zu werden, insofern als die Menge der freien Säure abnahm. Im vorliegenden Falle, also bei einem großen Überschuß freien Alkohols und ohne Anwesenheit eines Katalysators, ist die Veresterung innerhalb der Versuchsdauer eines normalen Chromatogramms nicht sehr stark. Ein mehrere Tage gestandenes Gemisch allerdings zeigt bereits deutliche Änderungen der R_F-Werte. Einsatz der Iso- statt der *n*-Alkohole zögert die Veresterung noch weiter hinaus. Immerhin ist es ratsam, in allen Fällen nur soviel Gemisch anzusetzen, als man zum jeweiligen Chromatogramm benötigt.

Sommer[27] studierte die Trennung der Kationen und die Änderung ihrer R_F-Werte anhand eines frischen, eines 5 Tage alten und eines 45 Tage alten Gemisches aus Methanol, Salzsäure und Wasser. Er fand selbst nach 45 Tagen keine Änderung, was kaum verwunderlich ist, da bekanntlich eine Veresterung Methanol-Salzsäure unter diesen Bedingungen kaum zu erwarten ist.

Tab. 2. R_F-Werte von Kationen

Kation	Alter des Fließmittels		
	0 Tage	5 Tage	45 Tage
Fe^{3+}	0,78	0,78	0,78
Al^{3+}	0,85	0,86	0,86
Co^{2+}	0,71	0,74	0,73
Ni^{2+}	0,67	0,71	0,70
Mn^{2+} . . .	0,71	0,73	0,72
Zn^{2+}	0,94	0,96	0,95
TiO^{2+} . . .	0,75	0,78	0,76
Mg^{2+} . . .	0,71	0,73	0,72
Ca^{2+}	0,47	0,54	0,49
Sr^{2+}	0,24	0,29	0,30
Ba^{2+}	0,09	0,11	0,13
K^{+}	0,10	0,12	0,16

VII. Reproduzierbarkeit der R_F-Werte Leitchromatogramme

Eine reine Verteilungschromatographie müßte erwarten lassen, daß der R_F-Wert einer Substanz – unabhängig von äußeren Bedingungen – eine reproduzierbare Zahl wäre. Das stimmt jedoch nur in erster Annäherung.

Der weiter vorn entwickelte enge Zusammenhang zwischen dem Verteilungskoeffizienten α und dem R_F-Wert:

$$\alpha = \frac{A_L}{A_S}\left(\frac{1}{R_F} - 1\right)$$

besagt bereits, daß dieser lösungsmittelabhängig sein muß. Er wird also variieren mit der Natur der organischen Lösungsmittel und der Wassermenge, welche im Gemisch vorhanden ist, nach Maßgabe dessen, wie die betreffende Substanz sich zwischen beiden verteilt. Richtige Auswahl des zur Verwendung gelangenden Fließmittels kann also die R_F-Werte der zu trennenden Substanzen günstig zwischen den beiden Grenzen 0,1 und 0,9 verteilen. R_F-Werte über 0,9 gelangen zu nahe an die Fließmittelfront und sind oft schlecht zu identifizieren. Solche unter 0,1 trennen sich nur schlecht auf.

Einige Arbeiten sind vor allem interessant geworden, die sich mit der Reproduzierbarkeit der R_F-Werte und Gründen für mangelnde Reproduzierbarkeit befassen.

Zimmermann[28] hat vorzugsweise die Abhängigkeit der R_F-Werte von äußeren Bedingungen studiert und neun zu beachtende Punkte aufgestellt. Nach seinen Anschauungen können diese neun Punkte Lage und Reproduzierbarkeit der R_F-Werte beeinflussen:

1. Fließmittel
2. Papiersorte
3. Maschinenrichtung oder Querrichtung
4. Entwicklungsart
5. Weglänge, d. h. die von den einzelnen Substanzen zu durchwandernde Strecke
6. Entfernung der Startlinie von der Eintauchzone
7. Konzentration der zu trennenden Substanzen
8. Begleitstoffe
9. Temperatur

De Wael und Diaz Cadavieco[29] studierten die Abhängigkeit der R_F-Werte vom Mahlungsgrad der Faser bzw. von der mehr oder weniger dichten Beschaffenheit des Papieres. Sie stellten fest, daß auf Papieren ähnlicher Beschaffenheit, jedoch verschiedener Herkunft, z. B. 2043 a und b von C. Schleicher & Schüll und Whatman 1, unter bestimmten Bedingungen die R_F-Werte hundertprozentig reproduzierbar waren. Das war immer der Fall, wenn die Fließmittel vorher mit alkalischen Puffern geschüttelt wurden. Härtere Papiere jedoch, wie z. B. Schleicher & Schüll Nr. 2045 b, ließen sich in bezug auf Reproduzierbarkeit der R_F-Werte nicht hundertprozentig damit vergleichen.

Tewari[30] studierte die Abhängigkeit der R_F-Werte von verschiedenen Faktoren bei der Trennung der Kupfergruppe mit Hilfe von *n*-Butanol/Salzsäure. Er gab vier verschiedene Gesetzmäßigkeiten an:

1. Die R_F-Werte der Kationen nehmen mit deren Konzentration im Gemisch zu.
2. Die R_F-Werte der Kationen fallen mit fallenden Temperaturen.
3. Die R_F-Werte nehmen ab mit steigender Entfernung der Fließmittelfront vom Startpunkt, da sich die Zusammensetzung des Fließmittels durch Aufnahme von Wasser aus dem Papier ändert.
4. Die R_F-Werte ändern sich, wenn man das Papier vorher mit Salzlösungen tränkt.

Literatur siehe S. 194-5

Im Rahmen der bereits vorher zitierten Arbeit studierte SOMMER[27] auch das Verhalten von Kationen auf weichen, mittleren und harten Papieren der Produktion C. Schleicher & Schüll. Er stellte fest, daß mittlere Papiere die höchsten R_F-Werte zeigen, bei harten Papieren liegen sie niedriger, ebenfalls bei ganz weichen. Das deckt sich genau mit den Erfahrungen bei DE WAEL. Es ist schwer, dafür eine Erklärung zu finden. Offensichtlich ist bei mittleren Papieren das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeit von Substanz zu Fließmittel am günstigsten.

Bei harten Papieren bietet die durch die Naßvermahlung erzeugte große Oberfläche der Faser der Wanderung der Substanzen offenbar mehr Widerstand als derjenigen des Lösungsmittels, auch ist letzteres mengenmäßig unvergleichlich stärker vertreten. Die Möglichkeit der Adsorption an die Faser ist zudem bei geringen Substanzmengen und vergrößerter Faseroberfläche stark erhöht.

Beim sehr weichen Papier läßt vielleicht die starke Kapillarwirkung das Fließmittel gegen die Substanz vorauseilen.

Tab. 3. R_F-Werte bei Kationen nach SOMMER

Fließmittel: HCl / CH_3OH / H_2O = 10 : 80 : 10
Steighöhe: 20,5 cm. Temperatur: 20 °C

Kation	2040b	2043b	2045b	Kation	2040b	2043b	2045b
Sb^{3+}	0,76	0,82	0,68	Th^{4+}	0,75	0,75	0,66
Sn^{4+}	0,89	0,90	0,90	UO_2^{2+}	0,51	0,51	0,43
Hg^{2+}	0,91	0,92	0,85	Be^{2+}	0,86	0,85	0,84
Bi^{3+}	0,80	0,82	0,76	Ba^{2+}	0,11	0,12	0,07
Cu^{2+}	0,64	0,66	0,60	Sr^{2+}	0,26	0,30	0,19
Pb^{2+}	0,33	0,34	0,29	Ca^{2+}	0,46	0,49	0,37
Cd^{2+}	0,88	0,91	0,88	Mg^{2+}	0,67	0,70	0,65

Tab. 4. R_F-Werte bei Kationen nach SOMMER

Fließmittel: HCl / CH_3OH / H_2O = 10 : 80 : 10
Steighöhe: 20,5 cm. Temperatur: 20 °C

Kation	2040b	2043b	2045b	Kation	2040b	2043b	2045b
Fe^{3+}	0,69	0,74	0,71	Li^{+}	0,71	0,74	0,68
Al^{3+}	0,79	0,82	0,79	Na^{+}	0,29	0,30	0,20
Co^{2+}	0,66	0,71	0,66	K^{+}	0,11	0,12	0,06
Ni^{2+}	0,63	0,68	0,62	Rb^{+}	0,10	0,11	0,07
Mn^{2+}	0,68	0,71	0,64	Cs^{+}	0,11	0,12	0,07
Zn^{2+}	0,87	0,89	0,86	Au^{3+}	0,87	0,92	0,81
TiO^{2+}	0,75	0,75	0,66	Pt^{4+}	0,89	0,90	0,77

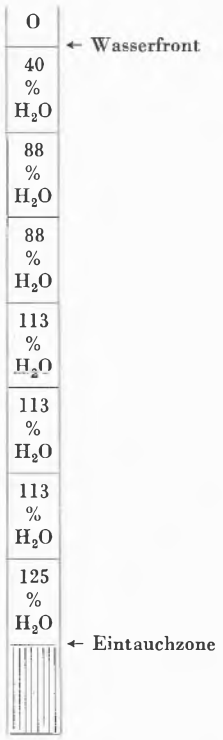
Aus unserer eigenen Erfahrung können wir dazu ebenfalls einiges an Tatsachen mitteilen, vor allem in bezug auf zwei Punkte:

1. Verteilung der Lösungsmittelmenge über das Gesamtchromatogramm.
2. Änderung der Fließmittelzusammensetzung durch kapillare Auftrennung während des Chromatographiervorganges.

Zu Punkt 1: Bereits LIESEGANG[11] führte Versuche durch, um festzustellen, wie sich das Fließmittel – im Falle von LIESEGANG destilliertes Wasser – vom Startpunkt zur Lösungsmittelfront verteilt, bzw. wieviel an Fließmittel prozentual auf gleich große und gewogene Papierabschnitte kommt. Das Ergebnis ist zugleich verblüffend und interessant:

Wasserverteilung im Kapillarstreifen

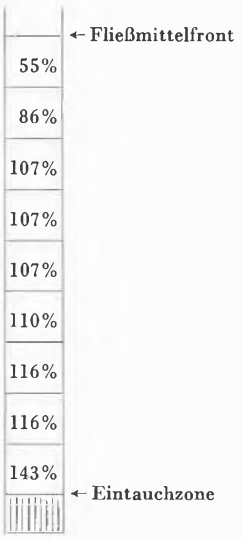
Papier: Nr. 598 von C. Schleicher & Schüll
Streifen 1,0 × 20 cm
(20 = Laufrichtung)
2,5 × 1 cm = 32 mg
Eintauchzone 2 cm



Im gleichen Zusammenhang haben wir ganz analoge Versuche – sowohl im aufsteigenden wie auch im absteigenden Verfahren – durchgeführt, welche ganz ähnliche Resultate ergaben:

Verteilung des Fließmittels im Chromatogramm[31]

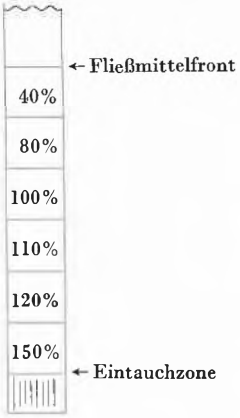
Papier: 2040b M, Streifen 5 cm breit, in Laufrichtung geschnitten
Methode: absteigend
Fließmittel: n-Butanol/Eisessig/Wasser = 8 : 2 : 2 (v/v/v)



Literatur siehe S. 194–5

Verteilung des Fließmittels im Chromatogramm[31]

Papier: 2040b, 5 cm breit, in Laufrichtung geschnitten
Methode: aufsteigend
Fließmittel: *n*-Butanol/Eisessig/Wasser = 8 : 2 : 2 (v/v/v)



Schute[17] fand ebenfalls, daß die Aufnahme des Fließmittels mit steigender Weglänge abnimmt:

Fließmittel: Petroleum
Methode: aufsteigend
Papier: Streifen 5 × 30 cm, mit 7,2% Wasserdampf beladen

Quadrate 5 × 5 cm, von oben nach unten untersucht:
1. Abschnitt: 32,6% Fließmittelgehalt
2. Abschnitt: 58 % Fließmittelgehalt
3. Abschnitt: 64,5% Fließmittelgehalt
4. Abschnitt: 72 % Fließmittelgehalt

Es nimmt also auch hier die Beladung des Papierstreifens von der Startlinie bis zur Fließmittelfront ab.

Diese Versuche sind sehr aufschlußreich. Sie zeigen eindeutig, warum es sich empfiehlt, den Startpunkt nicht zu nahe an die Eintauchzone zu setzen, und warum R_F-Werte in der Mitte des Chromatogramms schärfer und gleichmäßiger werden. In den mittleren Zonen des Chromatogramms ist eben die Beladung mit Fließmittel bzw. die Durchströmung am gleichmäßigsten.

Zu Punkt 2: Hier machten wir zwei Versuche, welche durch mehrere Beobachtungen aus der Literatur hinreichend gestützt sind.

Wir ließen im aufsteigenden Verfahren in zwei Versuchen bei Anwendung zweier verschiedener Fließmittelgemische das Papier überwandern, nahmen dann aus der Apparatur heraus, markierten die Fließmittelfront, trockneten das Chromatogramm und schnitten es parallel zur Startlinie in 2 cm breite Streifen, die wir eluierten durch Auslaugen mit destilliertem Wasser.

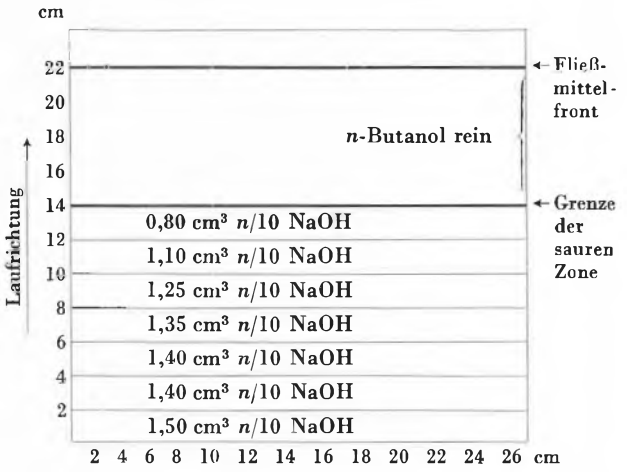
Die Eluate wurden jeweils mit *n*/10-NaOH gegen Phenolphtalein als Indikator titriert[31] (siehe Spalte rechts).

Die Versuche zeigen ganz deutlich, daß bei nicht hinreichend mit Wasser gesättigten Papieren das Papier aus dem Fließmittelgemisch Wasser herauszieht und sich damit absättigt. Auch wäßrige Säure wird ganz offensichtlich vom Papier gebunden (über Säureaddition und Cellulose-Wasser-Komplex siehe weiter hinten). Ähnliche Beobachtungen machten auch andere Autoren:

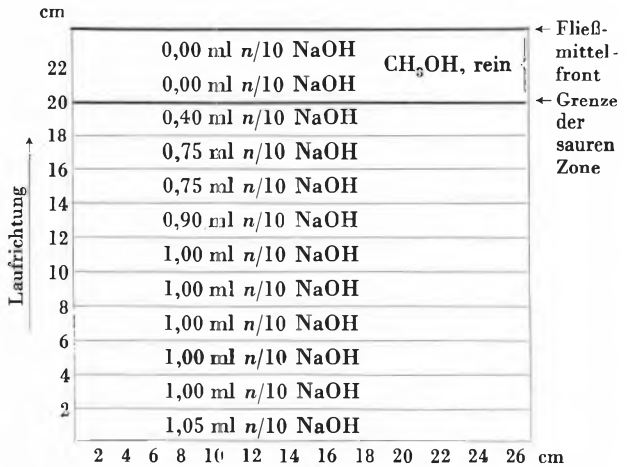
Horner, Emrich und Kirschner[32] stellten fest, daß im Durchlaufchromatogramm ein Phenol-Wasser-Gemisch solange an Wasser verarmte, bis die Faser damit gesättigt war. Erst in diesem Augenblick blieb die Zusammensetzung Phenol-Wasser konstant.

Sommer, Fouassin[27] und andere beschreiben das auf gleichen Ursachen beruhende Phänomen der doppelten

Papier: 2040a M, 27 cm breit, 25 cm hoch
Methode: aufsteigend
Fließmittel: *n*-Butanol, mit 5prozentiger HCl gesättigt
Fließmittelfront: bei 22 cm Höhe



Papier: 2045b M, 27 cm breit, 25 cm hoch
Methode: aufsteigend
Fließmittel: Methanol/0,5-*n* Schwefelsäure = 3 : 1 (v/v)
Fließmittelfront: an der oberen Bogenkante



Indikator: Phenolphtalein

Fronten. Bei unseren Versuchen resultierte ebenfalls eine völlig säurefreie Zone, in der mit Sicherheit R_F-Werte anders sind als in der säurehaltigen. Jedenfalls ergeben die Versuche und Literaturangaben eindeutig, daß es zunächst einmal notwendig ist, das Papier vor der Chromatographie mit Wasser- und Fließmitteldampf so abzusättigen, daß es möglichst keine oder nur eine minimale Veränderung des Fließmittelgemisches mehr hervorrufen kann und daß unter Umständen scheinbare Unregelmäßigkeiten in bezug auf Reproduzierbarkeit der R_F-Werte durch sinnvolle Versuchsanordnung ausgeschaltet werden können.

Wir möchten unsere Erfahrungen dahingehend zusammenfassen, daß die Reproduzierbarkeit von R_F-Werten nur bedingt gegeben ist und daß ihnen vor allem ein relativer, weniger ein absoluter Wert innewohnt, in-

Literatur siehe S. 194–5

sofern als man aus R_F-Werten in Tabellen bei gegebenen Fließmitteln anhand der Zahlen entnehmen kann, ob diese für eine Reihe von Stoffen weit genug auseinanderliegen, um eine klare Trennung zu ermöglichen.

Die nicht immer gewährleistete Reproduzierbarkeit der R_F-Werte führte bekanntlich zur Benützung der «Leitchromatogramme», d. h. zum Mitführen reiner Testsubstanzen unter den Bedingungen des Hauptchromatogramms, in der gleichen Apparatur, sowie auch eines «Testgemisches» aus diesen Reinsubstanzen. Diese wird man natürlich so wählen, wie man sie nach Lage der Dinge in der zu analysierenden Substanz erwarten kann. Es hat sich herausgestellt, daß die meisten Substanzen einander etwas «drücken», d. h. aus einem Gemisch mit Begleitsubstanzen heraus chromatographiert sind die R_F-Werte etwas niedriger. Auch das Gegenteil ist je nach Natur der zu trennenden Stoffe hier und da zu beobachten. Reinsubstanzen für Leitchromatogramme werden heute bereits von der chemischen Industrie in den Handel gebracht.

VIII. Ansetzen der Chromatogramme, Sättigen des Papieres

Die bisherigen Ausführungen dürften zur Genüge gezeigt haben, welche Punkte für das Ansetzen eines Chromatogramms mit Leitchromatogrammen wichtig sind. Man wird also folgendermaßen verfahren:

Will man auf- oder absteigend ein Chromatogramm mit Leitchromatogrammen ansetzen, so zieht man in bereits angegebener Weise die Startlinie mit Bleistift, bleibt jeweils etwa 1 cm vom Rande weg und teilt den Streifen, Bogen oder Bogenabschnitt in 3 cm breite Einzelchromatogramme ein, in deren Mitte man jeweils auf die Startlinie den Substanztropfen aufsetzt.

Während das absteigende Chromatogramm die Länge des ganzen Bogens umfassen kann – die Breite richtet sich nach Apparatur und Zahl der aufzutrennenden Stoffe –, hat es beim aufsteigenden Verfahren wenig Zweck, die Höhe des Chromatogramms 30 cm wesentlich übersteigen zu lassen. Bei dieser Höhe hört der kapillare Sog praktisch auf, und Auftrennungen finden nicht mehr statt.

Will man zwei absteigende Chromatogramme im Trog einlegen, d. h. nach jeder Seite des Troges eins, so näht man sie am besten mit weißem Nähgarn locker zusammen, so daß sie sich nicht berühren. Sie lassen sich dann wesentlich besser in den Trog einlegen und vom Beschwerungsstab überdecken. Beim Einlegen eines Chromatogramms biegt man zum gleichen Zwecke eine 1 cm breite Kante um.

Die untere Kante eines absteigenden Chromatogramms versieht man zweckmäßig mit Einschnitten, durch die man einen Glasstab zieht, damit das Chromatogramm gerade hängt.

Den für das aufsteigende Verfahren häufig benutzten Viertelbogen schließt man mit weißem Nähgarn mit nicht zu weiten Stichen – damit keine Stauchung eintritt – zum Zylinder, in der Art, daß die Kanten sich nicht berühren.

Zum sogenannten Rundfilterchromatogramm hat sich nach unseren Erfahrungen besser ein quadratisches Stück Filtrierpapier als ein eigentliches Rundfilter geeignet. Die Ecken lassen sich besonders gut zum Hantieren ausnutzen (wegen der Hautausscheidung an Salzen, Fetten, Aminosäuren soll man das Chromatogramm selbst so wenig wie möglich berühren) sowie auch zum Beschriften.

Den ungefähren Mittelpunkt legt man in bekannter Weise durch Markierung der Diagnonalen fest und schlägt darum einen etwa 2 cm im Durchmesser messenden Kreis, auf dem man die Tropfen in bekannter Weise in entsprechenden Abständen aufsetzt oder den Substanzkreis (Zirkularchromatogramm) mit Hilfe einer Mikropipette zieht.

Man legt dann das Chromatogramm ein und läßt es bei verschlossener Apparatur am besten über Nacht mit Wasser- und Fließmitteldampf sättigen. Die Atmosphäre erzeugt man durch Einsatzschalen mit Wasser und Fließmittel. Bei nicht völlig mischbaren Fließmitteln benutzt man meist zum Einsetzen in die Kammer das lösungsmittelgesättigte Wasser, zum *Entwickeln*, d. h. zur Trennung der Substanzen, die wassergesättigte organische Phase.

In besonders heiklen Fällen kann man Seitenwände und Deckel mit Filtrierpapier oder -karton auskleiden, den man tränkt. Dadurch wird die wirksame Oberfläche stark vergrößert. Beim Rundfilterchromatogramm wird man zweckmäßig in die untere Schale zur späteren Aufnahme des Fließmittels eine kleine Einsatzschale einstellen.

Die Flüssigkeit zur vorherigen Sättigung der Atmosphäre nimmt der Raum zwischen Einsatzschale und unterer Gefäßwand auf.

IX. Filtrierpapier für chromatographisches Arbeiten

Bekanntlich ist Filtrierpapier ein sogenanntes ungeleimtes Papier, d. h. es fehlen ihm die in Schreib- und Zeichenpapier vorhandenen Leim- und Füllstoffe; es besteht also praktisch aus reiner Cellulose und kann seine Saug- und Kapillarwirkung voll entfalten. Als System allerdings sehr unregelmäßiger Kapillaren richtet es sich in erster Annäherung nach den Kapillargesetzen, z. B. unter anderem:

$$r^2 \pi h s = 2 r \pi \sigma$$

oder:

$$h = \frac{2\sigma}{rs}.$$

Dabei ist: r der Radius der Kapillare
h die Länge der Kapillare
s das spezifische Gewicht der Flüssigkeit
σ die Oberflächenspannung der Flüssigkeit

Diese Formel besagt, daß der kapillare Aufstieg in Filtrierpapier beendet sein wird, wenn das Gewicht der flüssigkeitsgefüllten Kapillare dem kapillaren Sog das Gleichgewicht hält.

Das gilt bis zu einem gewissen Grade also auch für das Filtrierpapier innerhalb eines chromatographischen Versuches.

Gelegentlich[33] stellten wir Versuche an über die zeitlichen Verhältnisse des kapillaren Sogs der Fließmittel im auf- und absteigenden Chromatogramm. Es stellte sich heraus, daß zwar, wie zu erwarten war, das absteigende Chromatogramm später verlangsamte als das auf-

Literatur siehe S. 194-5

steigende, bei dem die Erdanziehung dem Sog entgegenwirkt – beim absteigenden läuft sie parallel –, doch wird es auch immer langsamer, wohl durch Verstopfung der Kapillaren, Brücken- und Gewölbebildung innerhalb der Kapillaren, Reibung an den Kapillarwänden und ähnlichem, wie man es auch aus der Filtrationstechnik kennt.

Der Sog im Filtrierpapier wird vor allem erzeugt durch die auch im Lichtmikroskop sichtbaren Poren, welche durch die Verfilzung der naßvermahlenen Faser entstehen und in Größenordnungen zwischen 1 und 14 Mikron liegen.

Die Vermahlung der Faser in Berührung mit Wasser ist ein relativ komplexer Vorgang, desgleichen die Papierbildung auf der Maschine, die unter schrittweiser Entwässerung der Papierbahn vor sich geht. Man nimmt heute an, daß die Cellulosefaser – teils dabei die Cellulose selbst, stärker jedoch die begleitenden Hemicellulosen – in Berührung mit dem Fabrikationswasser eine Schleimschicht ausbildet, innerhalb deren die Faser gekürzt und teilweise längs gespalten wird in Richtung ihrer naturgegebenen Fibrillen. Beim «röschen», d. h. relativ grobfaserigen Filtrierpapier steht allerdings sehr wahrscheinlich die Faserkürzung im Vordergrund, und die Faserlängsspaltung findet nur an den Enden statt. Innerhalb der Schleimschicht bilden sich sehr wahrscheinlich von OH zu OH Wasserstoffbrücken aus, dort, wo räumliche Nähe von Faser zu Faser gegeben ist. So entsteht die Verfilzung zum Papierblatt unter Aussparung der obenerwähnten Poren.

Wie heute allgemein bekannt, eignet sich für chromatographische Papiere fast einzig und allein die reine Baumwollfaser, die meist in Form der kurzen Lintersfaser von der Baumwollsaat zur Verarbeitung gelangt und einen zentralen Hohlraum, das «Lumen», besitzt, das sie in einem anteiligen Durchmesser von 3 bis 17% durchzieht. Dieses Lumen hat natürlich ebenfalls kapillare Eigenschaften. Die Faserwandung selbst ist locker gebaut. Sie besitzt zwischen den Fibrillen und selbst zwischen den Mizellen – vor allem aber im amorphen Teil des Mizells – Lücken, in die sich je nach Ausdehnung dieser Lücken kleinere oder größere Moleküle einschieben.

Nach CASSIDY[34] tritt diese Art von Hohlräumen allerdings nur wenig in Erscheinung, da sie wahrscheinlich beim Trocknen der Papierbahn teilweise verkleben und sich bei Berührung mit Wasser nicht hundertprozentig wieder öffnen. Sie sind also wahrscheinlich für den kapillaren Sog im Filtrierpapier nur wenig interessant. Farbstoffe, vor allem die substantiven, sollen nach unseren jetzigen Anschauungen vorwiegend zwischen den Fibrillen eingelagert sein, kleinere Moleküle dagegen, wie NaOH, H_2O, NH_3 usw., auch zwischen den Mizellen, vor allem natürlich zwischen den Kettenmolekülen des amorphen Teiles.

Für die Papierchromatographie und ihre Deutung ist vor allem die Wasseraddition an die Faser interessant.

Nach der Anschauung der Mehrzahl der heutigen Wissenschaftler ist die Papierchromatographie bekanntlich eine Verteilungschromatographie, wobei als «stationäre Phase» die wassergesättigte Cellulosefaser funktioniert und als «mobile Phase» das wasserhaltige organische Lösungsmittel. Als primäre Stufe der wasserhaltigen Cellulose nimmt man den sogenannten «Cellulose-Wasser-Komplex» an, der relativ fest ist und vielleicht als wichtigste Funktion die Verhinderung andersartiger Bindungen an den amorphen Teil der Cellulose zu besorgen hat, welche eine reine Verteilung stören könnten.

Die Bildung dieses Komplexes erschien uns interessant genug, um ihr in der Celluloseliteratur[35] nachzuforschen. Es fand sich folgendes:

Die Kurve der Wiederfeuchtung einer völlig getrockneten Cellulose deckt nicht völlig die Entwässerungskurve, beide zusammen bilden eine Hysteresisschleife. Trockene Cellulosen nehmen 6 bis 7% Wasser auf, unter Kontraktion der Wassermoleküle, in exothermer Reaktion. Das Wasser addiert sich an die OH-Gruppen überall dort, wo diese unter sich nicht in Reaktion treten können, wo sie nämlich über 2,6 Å auseinanderliegen. Das ist der Fall im amorphen Teil und an der Oberfläche der Mizelle. Das weitere Wasser, insgesamt etwa 25%, wird kapillar aufgenommen, sitzt also wohl in den Poren. Nach unseren Erfahrungen nehmen Filtrierpapiere Wasserdampf von Normaltemperatur über 6 bis 7% sehr langsam auf, selbst bei stundenlangem Lagern über Wasser. Man muß also unbedingt das Papier eine Nacht hindurch sättigen bzw. einen Tag, wenn man das Chromatogramm abends ansetzen will.

Daß die Lintersfaser sich wesentlich besser als die Zellstoffaser für papierchromatische Arbeiten eignet, dürfte an ihrer wesentlich größeren chemischen Reinheit, ihrem höheren kristallinen Anteil sowie an ihrem geringeren Anteil an reaktionsfähigen Gruppen liegen (Tab. 5).

Tab. 5. Vergleich von Linters und Zellstoff

	Linters	Zellstoffe
Kristalliner Anteil der Mizelle	etwa 70%	etwa 40%
Polymerisationsgrad . . .	2000–3000	1000–1500
Glucosezahl	etwa 500	etwa 125
Chemische Beschaffenheit der Lintersfaser in bezug auf Verunreinigungen:		
Asche = Mineralstoffgehalt . . .	0,05 bis 0,07 %	
Eisen	0,001 bis 0,002%	
Stickstoff (organisch gebunden + Ammoniak)	0,01 bis 0,015%	
Ätherextraktivstoffe	0,025 bis 0,050%	
Hemicellulosen in wechselnden Mengen		

Stickstoff und Ätherextraktivstoffe (Baumwollwachs, also ein Gemisch von hohen Alkoholen, Fettsäuren, Kohlenwasserstoffen und Phosphatiden) sind teils in die Zellwand der Faser eingelagert, also schlecht angreifbar, teils Reste des Protoplasmakerns, der beim Schwinden infolge Faserreifung als granular gebaute Haut sich der Innenwand des Lumens anlegt.

Literatur siehe S. 194-5

Die Mineralstoffgehalte, von denen bis zu 60% wasserlöslich sein können, sind trotzdem bei Säurebehandlung des Papieres nicht völlig löslich, es bleiben Silikate zurück, wobei vor allem das Eisen sehr fest gebunden ist.

Bei Säurewäsche werden die Mineralstoffgehalte meistens bis auf etwa ein Zehntel, oft sogar noch darunter, reduziert, es bleiben also nur minimale Mengen zurück, die zudem schwer löslich oder unlöslich sind. Daß die anteiligen Gehalte der Mineralstoffe sich dabei verschieben, infolge ihrer verschiedenen Löslichkeit bzw. Angreifbarkeit, verwundert nach dem vorhin Erwähnten nicht.

Die Säurebehandlung verursacht auch eine gewisse Hydrolyse der Proteinspuren und peptidähnlichen Stoffe innerhalb der Faser, so daß Säureextrakte aus Filtrierpapieren, die papierchromatographisch untersucht werden, meist eine ganze Anzahl der verschiedensten Aminosäuren ergeben:

Wynn[36] fand darin: Asparaginsäure, Cysteinsäure, Glutaminsäure, Glycin, Prolin, Alanin, Valin, Leucin, Arginin, Tyrosin.

Catlet, Giuffria, Moore und Rollins[37] stellten fest: Glutaminsäure, Asparaginsäure, Valin, Alanin.

Nach neueren englischen und anderen Arbeiten finden sich als wäßrige Extraktivstoffe in Filtrierpapieren Hemicellulosen.

Hufman und Mitarbeiter fanden in einem Whatman-Filtrierpapier wäßrige Extrakte, die erst höher waren, sich jedoch nach mehrmaliger Extraktion auf eine konstante Menge einstellten und nach Hydrolyse und Papierchromatographie als Bruchstücke von Hemicellulosen auswiesen[38]:

Tab. 6. Extrakt von Hemicellulose aus Cellulose
1000 g Whatman 1, Wasser von 25°C

Extraktion Nr.	Extraktivgewicht in g
1	0,26
2	0,16
3	0,15
4	0,09
5	0,09
6	0,09

Die Extraktivstoffe erwiesen sich nach Hydrolyse und papierchromatographischer Untersuchung als Bausteine eines Pentosans:

Uronsäuren und Neutralzucker, nämlich
Xylose Glucose
Arabinose Galaktose

Adams und Bishop[39] untersuchten einen wäßrigen Extrakt aus Cellulose und fanden darin:

16,2 % Arabinose
35,0 % Xylose
41,5 % Glucose
7,55% Galaktose

Hatano und Sobue[40] fanden in Rohlinters folgende Zucker:

Glucose Galakturonsäure
Arabinose Galaktose
Glucuronsäure

In gereinigten Linters fanden sie jedoch nur Arabinose und Glucuronsäure.

Nach Giertz[41] sind Hemicellulosen in der Faser notwendig, da sie stärker hydrophil sind als die Cellulosefaser und in ihrer Schleimschicht sich leichter Wasserstoffbrücken ausbilden.

Sie bewirken die Verklebung der Fasern zum Papier. Ohne einen wenn auch minimalen Hemicellulosegehalt sollen nur sehr wenig naßfeste Papiere entstehen.

Über die Möglichkeit der Bildung von oxydativen Abbauprodukten der Faser und ihre eventuelle Einwirkung auf das adsorptive Geschehen bei Papierchromatographie und Papierelektrophorese siehe unten.

Im großen und ganzen sind es bislang doch relativ wenige Papiere – gemessen an dem bereits riesigen Umfang der Gebiete –, welche die Anforderungen zu befriedigen vermögen.

Das Filtrierpapier, das die drei ersten englischen Autoren aus der gesamten Whatman-Produktion als geeignet durch rein empirischen Versuch herausfanden, war Whatman Nr. 1, ein reines Baumwollpapier mittlerer Saugeigenschaften, das analytisch – d. h. nur für Filtrationsaufgaben – praktisch dem Papier Nr. 595 aus der Produktion Schleicher & Schüll nahekommt.

Einige andere Papiere wurden im Laufe der Zeit noch hinzugenommen, als die Vielfalt der zu trennenden Substanzen, der Ausmaße der Apparaturen und der Fließmittel zu etwas größerer Variation auch in bezug auf die Papiereigenschaften zwangen.

Bislang hat sich noch keine Einheitlichkeit in bezug auf die Abmessungen der Geräte für die Papierchromatographie durchsetzen können. Wahrscheinlich ist auch trotz der Vielzahl der Publikationen die Methode noch viel zu stark in Entwicklung begriffen, als daß man schon Normungsversuche oder eine gewisse Gruppierung vornehmen könnte. Vielleicht werden diese sogar bei der starken Vitalität der Methode niemals oder erst sehr spät möglich sein.

Es ist daher fast erstaunlich, daß die papierchromatographisch Arbeitenden bislang mit so relativ wenig Papieren auskamen. Auch häufige Wünsche nach abwegigen Papieren können diesen Eindruck kaum verwischen, wenn man bedenkt, daß die Methode heute bereits das ganze Gebiet der Chemie, Biologie, Pharmazie, Medizin, Pharmakologie, Botanik, Lebensmittelchemie u. a. bestreicht.

Innerhalb der Produktion von C. Schleicher & Schüll wurde eine Anzahl von reinen Linterspapieren geschaffen, mit bewußter Variation von Dicke und Saugeigenschaften, die in Tab. 7 zusammengestellt sind.

Was an Sonderpapieren für spezielle Zwecke geschaffen wurde, vor allem an Papieren mit hydrophobierenden und sonstigen Zusätzen, sei im Abschnitte «Vor- und nachbehandelte Papiere» beschrieben.

X. Zweidimensionales Arbeiten

Die bislang beschriebenen Verfahren arbeiteten alle «eindimensional», d. h. die Wanderungsrichtung des Lö-

Literatur siehe S. 194–5

sungsmittels verlief in einer Dimension und in einem Arbeitsgang.

Die Wanderung der Substanzen verlief geradlinig.

Bei sehr nahe liegenden R_F-Werten kann es sich ereignen, daß selbst bei sorgfältigster Fließmittelauswahl keine Trennung einzelner Stoffe stattfindet, sondern daß diese sich «überlappen».

In solchen Fällen – wenn auch geschickte Auswahl des Fließmittels und der Versuchsbedingungen nicht weiterführen – pflegt man «zweidimensional» zu arbeiten, d. h. man läßt einen in einer Ecke eines Bogens oder Bogenabschnittes aufgetragenen Substanzflecken einmal in einer Richtung durch ein geeignetes Fließmittelgemisch überwandern, bis letzteres an der gegenüberliegenden Kante angelangt ist, trocknet sehr sorgfältig bis zum Verschwinden des Fließmittelgeruches und läßt dann im rechten Winkel zum ersten ein zweites Fließmittelgemisch überwandern, wobei man beide so auswählt, daß die R_F-Werte – diesmal innerhalb der Papier*ebene* – möglichst weit auseinanderliegen. So kann man Trennungen erzielen, die in einer Dimension unmöglich sind.

Dent[42] gab bereits im Jahre 1948 eine Art «Landkarte» oder «Map of spots» mit über 60 Aminosäuren. Natürlich wurde diese Landkarte nicht in einem einzigen zweidimensionalen Chromatogramm gewonnen, sondern aus einer Anzahl von unter gleichen Bedingungen gelaufenen Chromatogrammen komponiert. Sie gestattet die Feststellung der Lage eines unter gleichen Bedingungen gelaufenen Stoffes, ist also eine wesentliche Hilfe bei der Papierchromatographie der α-Aminosäuren.

XI. Mehrdimensionales Arbeiten

Zwei Arbeiten erschienen in diesem Zusammenhang interessant, nämlich diejenige von Stöckli[43] und diejenige von Decker, Riffart und Oberneder[44].

Nach Stöckli arbeitet man so, daß man eine eindimensionale Vortrennung vornimmt – auf- oder absteigend – mit Leitchromatogrammen. Die Streifen, welche die mehr oder weniger gut vorgetrennten Substanzen tragen, schneidet man aus und näht sie über ein ausgespartes Fenster entsprechender Größe auf ein neues Blatt Filtrierpapier. Man kann wieder Leitchromatogramme mitlaufen lassen und das Verfahren des Ausschneidens und Aufnähens noch ein oder mehrere Male wiederholen. Auch ergibt sich dabei die Möglichkeit, immer in der Laufrichtung des Papieres zu arbeiten.

Tab. 7. Linterspapiere für Papierchromatographie (Schleicher & Schüll)

Sorte	Oberfläche	Gewicht g/m²	Dicke mm	Saughöhe mm	Asche %	Fe mg/100 g	N mg/100 g	Ätherextrakt mg/100 g	Stoff BW = Baumwolle	Eigenschaften
2040 a		85– 90	0,18 bis 0,19	140–160	0,04 bis 0,07	1–2	etwa 20	unter 50	100% BW	schnell
2040 b	M*	120–125	0,22 bis 0,24	140–160	0,04 bis 0,07	1–2	»	»	»	»
2040 b	Gl**	120–125	0,16 bis 0,17	140–160	0,04 bis 0,07	1–2	»	»	»	»
2043 a		85– 90	0,18 bis 0,19	90–100	0,04 bis 0,07	1–2	»	»	»	mittel
2043 a	Mgl***	90– 95	etwa 0,15	90–100	0,04 bis 0,07	1–2	»	»	»	»
2043 b	M*	120–125	0,22 bis 0,24	90–100	0,04 bis 0,07	1–2	»	»	»	»
2043 b	Gl**	120–125	0,14 bis 0,15	90–100	0,04 bis 0,07	1–2	»	»	»	»
2043 b	Mgl***	120–125	0,20 bis 0,22	90–100	0,04 bis 0,07	1–2	»	»	»	»
2045 a	M*	90– 95	0,16 bis 0,17	60– 70	0,04 bis 0,07	1–2	»	»	»	langsam
2045 a	Gl**	90– 95	0,10 bis 0,11	60– 70	0,04 bis 0,07	1–2	»	»	»	»
2045 b	M*	120–125	0,18 bis 0,19	60– 70	0,04 bis 0,07	1–2	»	»	»	»
2045 b	Gl**	120–125	0,15 bis 0,17	60– 70	0,04 bis 0,07	1–2	»	»	»	»
598 G	M*	140–145	0,25 bis 0,28	145–155	etwa 0,08	1–2	»	»	»	dick, schnell
2315	M*	150–155	0,29 bis 0,32	130–140	etwa 0,08	1,5–2	»	»	»	»
2316	M*	150–155	0,29 bis 0,32	100–110	0,05 bis 0,06	2–2,5	»	»	»	»
2071	M*	630–680	0,65 bis 0,70	65– 75	0,05 bis 0,06	1,5–2	»	»	»	Karton
2230	M*	700–750	0,88 bis 0,93	160–170	etwa 0,06	2–3	»	»	»	Karton weich
2181	M*	2400–2500	3,6 bis 4,2	–	etwa 0,09	2–3	»	»	»	Karton stark

M* = rauhe Oberfläche, Gl** = nachgeglättet, Mgl*** = maschinenglatt, nicht nachgeglättet.

Saughöhe (a): Streifen 15 × 250 mm, die 15-mm-Kante taucht in destilliertes Wasser von Raumtemperatur. Durchfeuchtete Strecke in 30 Min. Mittelwert aus Laufrichtung und dazu senkrecht stehender Richtung.

Die Papiere 2040 a und b, 2043 a und b sowie 2045 a und b mit allen Oberflächen werden auf Anfrage ausgewaschen (Salzsäure, Flußsäure, destilliertes Wasser).

Asche: 0,011 bis 0,013% in 100 g Papier, Ätherextrakt: unter 50 mg in 100 g Papier
Fe: 0,4 bis 0,6 mg in 100 g Papier, N: 10–15 mg in 100 g Papier

Die Papiere 2040 a und b, 2043 a und b sowie 2045 a und b mit allen Oberflächen können mit Dowex 1107 hydrophobiert geliefert werden. Bezeichnung «hy».

Asche: 1,7 bis 1,9% annähernd in 100 g Papier
Fe: 0,8 bis 0,9 mg in 100 g Papier

Literatur siehe S. 194-5

XII. Geformte Streifen

Die guten Trennmöglichkeiten des Rundfilterchromatogramms lassen sich auch auf absteigendes und aufsteigendes Arbeiten übertragen, wenn man dem aufgesetzten Substanztropfen eine ganz schmale Wanderungsbahn vorschreibt. Das kann man erreichen mit Hilfe der sogenannten «geformten Streifen». Mehrere Methoden seien erwähnt.

1. Methode nach REINDEL *und* HOPPE. Die Streifenchromatogramme tragen Zungen am Auftragsende, auf denen man die zu trennenden Substanzen aufträgt. Die Breite der Zunge bestimmt die Wanderungsgeschwindigkeit[45].

2. Methode nach MATTHIAS[46]. Ein rechteckiger Bogen Filtrierpapier wird so zugeschnitten, daß am unteren Ende etwa zehn keilförmige Zungen entstehen, die – über einige mm breite Brücken – in etwa 1 cm breite Streifen auslaufen. Die keilförmigen Zungen sind über einen Glasstab aufgerieben, der in Form eines Bügels umkehrt und oben die Streifen hält.

An den markierten Punkten am oberen Ende der Brücken werden die Substanzen aufgesetzt, die im aufsteigenden Verfahren von dem Fließmittelgemisch überwandert werden. Die einzelnen Komponenten des Gemisches breiten sich in Form von schwach gekrümmten Banden aus, die im weiteren Verlauf der Arbeit immer geradliniger werden. Um das Rundfilter noch trennschärfer zu gestalten, wird hier und da die Methode nach MATTHIAS noch mit dem Rundfilter kombiniert, d. h. man schneidet aus dem Rundfilter wie bei MATTHIAS sechseckige Sektoren aus und läßt die Substanzen über die dabei entstehenden schmalen Brücken wandern.

3. Methode nach SCHWERDTFEGER[47]. Man schneidet mit einer scharfen Klinge Fünfecke aus dem Papierbogen aus und setzt die Substanztropfen auf die dadurch entstehenden schmalen Brücken.

4. Besonders schmale Streifen wurden häufiger benutzt, wenn in sehr schmaler Kammer schnell eine Sättigung erzielt werden soll, z. B. bei gewissen Kationentrennungen. Auch dort, wo besonders geringe Substanzmengen vorliegen, z. B. bei den Schriftfälschungsuntersuchungen der Kriminalisten, benutzt man wenige mm breite Streifen, um die geringen Substanzmengen wenigstens erkennen zu können.

XIII. Vor- und nachbehandelte Papiere

Bei gewissen Spezialaufgaben versagt das reine Linterspapier, so daß gewisse Behandlungen der Faser oder des fertigen Papieres stattfinden müssen, um Trenneffekte zu erzielen. Eine Anzahl derartiger Verfahren sei hier beschrieben.

1. Hydrophobierte Papiere durch Tränkung fertiger Papiere

a) Behandlung mit Silikoneharzen

Dowex 1107. Das Papier wird mit einer 5prozentigen Lösung des Stoffes in Cyclohexan getränkt und anschließend eine Stunde auf 110 °C erhitzt. So wird das Papier 2043b «hy» von C. Schleicher & Schüll hergestellt.

Natriummethylsilikonat Bayer liegt in wäßriger Emulsion vor.

Aquatex von der Firma Heyden in Dresden.

Rhodorsil. SAVARY[48] empfiehlt die Tränkung des Papieres mit einer Lösung von 1 Vol. Rhodorsil in 100 Vol. wasserfreiem Cyclohexan, während 10 sec, dann Trocknung.

Dow Corning oder *Silikone-Hahnfett,* 25 g in 250 ml Methylenchlorid, empfiehlt BROWN[49] zur Tränkung bei 50 °C, anschließend Trocknung.

Die tschechische Literatur[50] beschreibt ein Silikoneöl, das ein Copolymerisat von Methyl- und Phenylsilan darstellt.

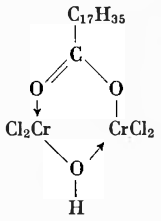
b) Tränkungsmittel auf Fettbasis

Cerosin, eine Petroleumfraktion vom etwaigen Siedepunkt 190 bis 220 °C, benutzten KAUFMANN und NITSCH[51], sowie INOUE und NODA. Man taucht, preßt dann zwischen Filtrierpapier und zwischen Glasplatten unter konstantem Druck (4 kg) während einiger Minuten. Man trocknet dann horizontal liegend unter mehrmaligem Umwenden.

Vaseline, weiß, oder Paraffinöl, 2–5prozentig in Äther oder Petroläther, GRUCH[52].

Dekalin legt RÖTH[53] als Barriere über die Startlinie eines Fettsäurechromatogramms und erzielt so Schnelltrennung in der Seifenindustrie.

Quilon, ein Chromstearatokomplex folgender Formel:



der E. I. Du Pont de Nemours Comp., Inc., Wilmington, Delaware[54]. Man tränkt das Papier mit einer durch geeignete Verdünnung der käuflichen Lösung gewonnenen einprozentigen Lösung. Die Papiere sind jedoch nicht unbeschränkt haltbar.

c) Tränkung mit Kautschuk-Latex

Das Papier wird in eine verdünnte Lösung von vulkanisiertem Kautschuklatex gelegt, dann getrocknet. Das fertige Papier soll 30% Kautschuk enthalten. Man wäscht mit Alkohol und Aceton und bewahrt bis zum Gebrauch unter Aceton auf.

2. Hydrophobierte Papiere durch Veresterung der Faser

a) Acetylierung des Filtrierpapieres mit etwa 20 bis 25% Acetyl[55]. Alle Acetylierungsvorschriften schreiben Benzol, Toluol oder Xylol als Verdünnungsflüssigkeit vor, wahrscheinlich zur Bildung sogenannter «Inklusionscellulosen», d. h. solcher, bei denen das Wasser in den Hohlräumen in der Faserwandung und in den Kapillaren durch einen Kohlenwasserstoff verdrängt wurde; die Hohlräume bleiben. Acetyliert wird immer mit Essigsäureanhydrid, zeitweise auch bei Gegenwart von Essigsäure, mit wechselndem Katalysator:

0,1 Vol.% Schwefelsäure nach MICHEEL und SCHWEPPE[55],
10% Überchlorsäure nach BURTON[55],
Pyridin.

Man acetyliert wechselnde Zeiten und bei wechselnden Temperaturen: 6 Stunden bei 70 °C mit Schwefelsäure als Katalysator, nach MICHEEL und SCHWEPPE
20 Stunden bei 38 °C ohne Katalysator nach BOSCOTT,
75 min bei 0 °C mit Überchlorsäure als Katalysator. So kann auch vollacetyliert werden.

Der Acetylierungsgrad kann also gesteuert werden durch Zeit, Temperatur und Katalysator.

b) Vollacetylierung nach ZIJP[56]. Unter geeigneten Versuchsbedingungen gelingt es, die Acetylierung der Faser ohne Zerstörung des Papierblattes bis über 90% Acetyl zu steigern.

c) Veresterung mit anderen Fettsäuren sowie Dicarbonsäuren aliphatischer und aromatischer Natur.

MICHEEL und ALBERS[57] verestern die Faser mit Buttersäure, Benzoesäure, Phtalsäure.

Die Veresterung mit Buttersäure geschieht mit einem Gemisch von buttersäurehaltigem Buttersäureanhydrid, Schwefelsäure und Benzin, diejenige mit Benzoesäure durch Benzoylchlorid bei Gegenwart von Pyridin, mit Benzin als Verdünnungsmittel, diejenige mit Phtalsäure durch Phtalsäureanhydrid, Benzol und Pyridin. Die Inklusionscellulose wird hier durch aromatische und aliphatische Verdünnungsmittel gebildet, als Katalysator dienen Schwefelsäure oder Pyridin. Beim Phtaloylpapier ist nur eine Carboxylgruppe verestert, das Papier ist daher ein Kationenaustauscher. Vorteil gegen das später zu beschreibende Carboxylpapier: Unlöslichkeit in Alkali.

Literatur siehe S. 194-5

d) Veresterung der Papierfaser mit Phosphorsäure[58]. KEMBER und WELLS trennten Kationen auf phosphorylierter Cellulose, in Form von Streifen im Ausmaß 1 × 20 cm. Der Phosphorgehalt der Faser betrug 3,85 %, die Austauschkapazität 2,04 m-Äquiv. pro Gramm. Als Fließmittel wurden wäßrige Salz- und Mineralsäurelösungen benutzt.

Beispiel: Trennung: Fe, Cu, Ni mit 2-*n* NaCl als Fließmittel.

R_F-Werte:	Fe	0,00
	Cu	0,3
	Ni	0,5
	Al	0,00
	Be	0,00
	Co	0,4
	Pb	0,5

Desgleichen veresterten sie ein Papier mit 2-Aminoäthylschwefelsäure. Das Papier erwies sich als stark wasserabweisend und ergab eine nur mangelhafte Trennung der Kationen:

Au, Pt, Pd und Rh

Es wurden auch Säulen aus phosphoryliertem Papierpulver hergestellt und daran Kationentrennungen versucht.

3. *Modifikationen an der Cellulosefaser mit dem Ziel der Schaffung eines Kationen- oder Anionenaustauschers höherer Austauschkapazität*

Carboxylgruppen wurden in die Cellulose eingeführt durch Behandlung von Alkalicellulose mit Monochloressigsäure (Austauscher auf Carboxylbasis).

Durch Veresterung mit Butansulfon wurde ein Kationenaustauscher von stärkerer Austauscherkapazität auf Sulfogruppenbasis erhalten.

Durch Einführung quaternärer Ammoniumverbindungen (Veresterung mit Toluolsulfochlorid und Behandlung des Esters mit tertiären Aminen) wurde ein anionenaustauschendes Papier erhalten. Auf 20 bis 30 Glucoseeinheiten kam durchschnittlich je eine ionische Gruppe. Es ist anzunehmen, daß vor allem die primären Alkoholgruppen der Cellulose in Reaktion traten. An den Kationenpapieren wurden Aminosäuren auch elektrophoretisch getrennt. Weiteres siehe LAUTSCH, MANECKE und BROSER[59].

Neueren Datums sind Arbeiten von SOBER und PETERSON, die anhand von in Ionenaustauscher umgewandelten Cellulosen auch Proteine aus Serum und Pflanzenextrakten trennen konnten, die sonst chromatographisch infolge ihrer Unbeweglichkeit und ihrer sehr nahe beieinander liegenden R_F-Werte nicht trennbar waren. Jedoch liegen diese Erzeugnisse bislang nur als Pulver vor. Weiteres siehe Abschnitt «Präparative Chromatographie».

4. *Einlagerung von Partikeln in das Papier, sei es durch Tränkung und Ausfällung im Papier, sei es durch Einlagerung in die Faser bei der Papierbildung*

a) Aluminiumoxydpapier: Man taucht Streifen von nicht zu weichen Papieren (Schleicher & Schüll Nr. 2045 a und b werden empfohlen) in eine Lösung von 65 g/Liter von Aluminiumsulfat, dann in 2-*n* Ammoniak. Gute anschließende Auswäsche bis zur Ionenfreiheit ist erforderlich.

b) Silicagelpapier: Das Papier, das nicht zu weich sein soll, damit es die Behandlung erträgt, wird mit verdünnter Wasserglaslösung und dann mit verdünnter Salzsäure behandelt, gewaschen und bei 110 °C getrocknet.

c) Papiere mit eingelagerten Ionenaustauschern. Feinst zermahlene Ionenaustauscher auf Kunstharzbasis lassen sich ohne Schwierigkeiten mit der Papierfaser bei der Holländerarbeit vereinigen.

Typen des Handels: Schleicher & Schüll Kationenaustauscherpapier mit 5 % Dowex 50. – Anionenaustauscherpapier mit 5 % Dowex 2 × 8.

LEDERER[60] ging einen anderen Weg. Er wusch die Kolloidteilchen von Dowex 50 nacheinander mit Salzsäure, Kochsalz, Salzsäure, destilliertem Wasser; dann führte er eine Suspension von 1 Vol.-Teil Harz und zwei Vol.-Teilen destilliertem Wasser durch Behandlung mit einem Überschuß von Ammoniak in die Ammoniumform über. Mit der Suspension wurde dann das Papier getränkt und durch schnelles Auflegen auf Filtrierpapier vom Überschuß befreit. Mit diesem Papier gelang die Trennung seltener Erden, während die Trennung anderer Kationen keinen besonderen Erfolg brachte. Das Papier erwies sich als ziemlich hydrophob.

5. *Carboxylpapier*

Die Erhöhung des natürlichen und durch die Faseraufbereitung gegebenen Carboxylgehaltes geschieht am zweckmäßigsten durch Behandlung mit N_2O_4. Es werden dabei überwiegend die primären Alkoholgruppen oxydiert und Polyuronsäuren gebildet, mit allerdings beschränkter Austauschkapazität.

Besonders zwei Arbeiten wurden bekannt:

a) WIELAND[61] benutzte ein auf diese Art hergestelltes Papier mit 1 bis 4 % Carboxyl zur Trennung von Aminosäuren bei einem *p*H von 8 oder darüber, Aminen, Alkoholen und anorganischen Kationen. Letztere bei Anwendung wäßriger Ammonacetatpuffer.

b) STRÖLE[62] benutzte ein Papier mit 1% Carboxyl und wäßrigem Phosphatpuffer vom *p*H 7. Damit trennte er α-Aminosäuren. Es zeigte sich, daß die R_F-Werte der Aminosäuren vom Carboxylgehalt abhängig waren.

Tab. 8

Trennung: Arginin, Lysin, Histidin, Alanin
Fließmittel: 0,1-*n* NaCl-Lösung

% Carboxyl als NaO_xC	R_F Arginin	R_F Lysin	R_F Histitin	R_F Alanin
0,6	0,50	0,65	0,47	0,95
0,8	0,45	0,58	0,43	0,92
1,0	0,38	0,51	0,39	0,95
1,6	0,29	0,41	0,31	0,91
2,0	0,25	0,34	0,28	0,91

Ähnliche Verhältnisse ergaben sich bei Verwendung von Pufferlösungen als Fließmittel.

XIV. Identifizierung der Flecken auf dem Papier

In der großen Mehrzahl der Fälle durch Trocknen des Chromatogramms und Sprühen mit der Lösung eines farbgebenden Reagens. Die einschlägigen Firmen handeln alle heute auch Sprüher für die Chromatographie. Man sollte darauf achten, daß die Sprühdüse fein genug ist, so daß das Chromatogramm nur feucht, jedoch nicht naß wird, da einzelne leicht lösliche Substanzen, z. B. die Zucker, sehr leicht weggeschwemmt werden.

In manchen Fällen zieht man Baden in der Reagenslösung vor, was immer gleichmäßiger erfolgt als die Sprühung. Es ist jedoch nur möglich, wenn die Flecken sich nicht im Lösungsmittel des Reagens auflösen können.

Literatur siehe S. 194-5

Hier und da wird man auch durch Betrachtung unter der UV-Lampe identifizieren, wenn die Flecken allein oder zusammen mit einem Reagens fluoreszieren oder eine Fluoreszenzlöschung zeigen.

Andere Nachweismöglichkeiten je nach Lage der Aufgabe: Beladung mit einem radioaktiven Atom und Identifizierung durch Kontaktphotographie oder GEIGER-MÜLLER-Zähler. Kombination mit biologischen Plattentesten (Vitamine, Antibiotika). Abtötung von Insektenlarven bei Insektiziden. JEPSON und SMITH[63] empfehlen bei α-Aminosäuren das sogenannte «Mehrfachtauchverfahren» statt des Sprühens. Nach diesen Autoren erzielt man oft gute Identifizierungen von Aminosäuren durch aufeinanderfolgendes Tauchen in:

Ninhydrin oder Isatin,
EHRLICHS Reagens,
SAKAGUCHI-Reagens,
Diazoreagens.

XV. Ermittlung der R_F-Werte

1. Durch Messung mit Zirkel oder Lineal. Legt man aus irgendwelchen Gründen Wert auf die Ermittlung des R_F-Wertes, so mißt man die Entfernung der Fließmittelfront vom Startpunkt bzw. der Startlinie, dann die Entfernung des Startpunktes vom Zentrum des jeweiligen Fleckens. Zur Bestimmung des Fleckenzentrums ermittelt man zweckmäßigerweise den Schnittpunkt zwischen der Längs- und Querrichtung, muß sich aber darüber klar sein, daß oft die Hauptsubstanzmenge an der Spitze des Fleckens liegt. Daher haben TERRES, GEBERT u. a. den R_L-Wert eingeführt, bei dem immer die Spitze des Fleckens als Maß benutzt wird. Man kann dem Gefühl nach auch in etwa den Massenschwerpunkt ermitteln. Infolge dieser Ungenauigkeiten ist es sinnlos – wie es hier und da geschieht –, R_F-Werte auf die dritte Kommastelle zu ermitteln. Bereits die zweite ist mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.

Beim Durchflußchromatogramm benutzt man irgendeine charakteristische und schnell wandernde Substanz als Bezugssubstanz, z. B. beim Durchflußchromatogramm der Zucker die Glucose: R_G-Wert.

Aus ähnlichen Gesichtspunkten arbeiten einzelne Forscher mit P_K-Werten, sogenannten «Positionskonstanten», z. B.

$$P_K\text{-Wert} = \frac{\text{Von einem Stoff zurückgelegter Weg} \times 100}{\text{Vom Monophosphat zurückgelegter Weg} \times 100}$$

Daß es die Erscheinung der sogenannten «doppelten Fronten» gibt, wurde bereits früher erwähnt. Sie führte dazu, R_F-Werte über 1 zu finden, wenn der Substanzfleck zwischen den beiden Fronten lag. Natürlich sind derartige R_F-Werte sehr problematisch, da in der neutralen Fronten die Substanzen ganz anders wandern als in der sauren und weil mit Hydrolysen leicht hydrolysierbarer Metallsalze gerechnet werden muß.

Substanzen, deren R_F-Werte zwischen 0,1 und 0,9 liegen, sind am besten trennbar. Solche, die zu nahe an die Fließmittelfront gelangen, leiden mitunter unter der Tatsache, daß sich in dieser Front sämtliche Schmutzstoffe aus dem Papier und dem Fließmittel sammeln; sie ist daher oft stark verbreitert und gefärbt. Flecken, die in diese Zone hineinfallen, sind daher oft schwer identifizierbar.

Nach Herausnahme aus der Kammer markiert man die Fließmittelfront mit einem Bleistiftstrich. Hat man das verabsäumt, so ist sie praktisch immer unter der UV-Lampe wiederzufinden, da sie immer fluoresziert. Wahrscheinlich sind es Gemische hydrophiler und lipophiler Stoffe, welche diese Fluoreszenz erzeugen. Erstere sollen nach BALSTON und TALBOT[64] Celluloseabbauprodukte mit niedrigem Polymerisationsgrad und Oxydationserscheinungen sein, letztere freie Fettsäuren. Daß erstere Annahme stimmt, kann man als sicher voraussetzen, da nach den Erfahrungen aus der Cellulosechemie die Cellulose unter dem gleichzeitigen Einfluß von Licht, Luftsauerstoff und Wasser in einem ständig energetisch katalysierten Abbau begriffen ist, der fluoreszierende Stoffe bildet.

2. Messung mittels Gummiband[65]. Man spannt ein entsprechend graduiertes Gummiband über das Chromatogramm und liest den R_F-Wert direkt ab, dort, wo der Massenschwerpunkt des Fleckens sich befindet.

Hier besteht allerdings die Gefahr, daß nach einer bestimmten Zeit die Dehnung des Gummibandes nicht mehr über die ganze Strecke gleichmäßig ist, sondern in der Mitte stärker wird, daß also die Zahlenwerte nicht mehr genau stimmen.

3. JERCHEL*scher Proportionalzirkel*[66]. Die Bestimmung geht in der Art vor sich, daß man mit den Zirkelenden (Skalenteile 1,0) die Entfernung Startpunkt–Fließmittelfront einstellt.

Im Anschluß daran bringt man durch Parallelverschiebung gleiche Skalenteile mit Startpunkt und Mittelpunkt des Fleckens zur Deckung. Der abzulesende Wert ist der R_F-Wert.

XVI. Beziehungen zwischen R_F-Wert und chemischer Konstitution

Im Verlauf der letzten Jahre hat man begonnen, eine ganze Anzahl von Gesetzmäßigkeiten aufzufinden, die zwischen dem R_F-Wert und der chemischen Konstitution der betreffenden Stoffe bestehen.

Gewisse Regelmäßigkeiten in bezug auf die relative Steighöhe eines Stoffes zur Lage der Fließmittelfront kannte bereits die Kapillaranalyse. Schon GOPPELSROEDER stellte z. B. fest, daß in homologen Reihen mit steigender C-Zahl die Steighöhe zunimmt, wobei sich jedoch gelegentlich auch ein Maximum findet, mit anschließender stufenweiser Wiederabnahme.

Isomere zeigen häufig eine verschiedene Steighöhe.

Diamine besitzen geringere Steighöhen als Monamine u. a. m.

Seit Beginn des systematischen papierchromatographischen Arbeitens haben sich eine Anzahl von Gesetzmäßigkeiten bei der Trennung einzelner Stoffgruppen als Einzelbeobachtungen herausgeschält, bis im Verlauf der letzten Jahre eine Reihe von Publikationen erschienen, die sich mit der systematischen Erforschung

Literatur siehe S. 194-5

der Beziehungen zwischen R_F-Wert und chemischer Konstitution befaßten, vor allem auch mit den Möglichkeiten, diese Beziehungen quantitativ zu erfassen.

Bereits MARTIN im Jahre 1949[67] kam auf Grund thermodynamischer Überlegungen zu der Auffassung, daß bei Hinzufügung bestimmter Atomgruppen in ein Molekül der R_F-Wert sich um einen bestimmten Betrag erhöhen müsse, daß weiterhin auch die sogenannten R_M-Werte additive Größen sind.

Zwischen dem R_F-Wert, dem Verteilungskoeffizienten α und dem R_M-Wert finden sich folgende einfache Beziehungen:

$$R_M = \log\left(\frac{1}{R_F} - 1\right) \quad \text{oder} \quad R_M = \log\left(\frac{R_F}{1 - R_F}\right)$$

$$\alpha = \frac{A_L}{A_S}\left(\frac{1}{R_F} - 1\right)$$

Der R_M-Wert ist also eine Funktion des Verteilungskoeffizienten und steht zugleich in enger Beziehung zu dem R_F-Wert.

BATE-SMITH und WESTALL versuchten 1950[68], anhand des R_M-Wertes die Glieder von homologen Reihen zu identifizieren. Wenn sie die R_M-Werte gegen die C-Zahlen graphisch darstellten, erhielten sie mehr oder weniger gerade Linien.

Auch bei Polyphenolen konnten sie feststellen, daß eine annähernd lineare Beziehung zwischen der Zahl der im Molekül vorhandenen OH- und COOH-Gruppen und dem R_M-Wert bestand.

JERMYN und ISHERWOOD stellten fest, daß zwischen den Schmelzpunkten von Zuckern und dem R_F-Wert eine umgekehrte Proportionalität bestand[69].

Bei der Trennung von aliphatischen Säuren im alkalischen Medium kann man beobachten, daß Monocarbonsäuren schneller wandern als Dicarbonsäuren, Dicarbonsäuren schneller als Tricarbonsäuren.

MARTIN[67] zeigte, daß der Verteilungskoeffizient eines Dipeptids, dividiert durch das Produkt der Verteilungskoeffizienten der es aufbauenden Aminosäuren, bei gegebenem Fließmittel eine Konstante sein muß:

Beispiel: Dipeptid A·B (A und B sind zwei Aminosäuren)

$$\alpha_{A\cdot B} / \alpha_A \cdot \alpha_B = \text{const.}$$

Weiterhin:

$$\alpha = \frac{A_L}{A_S}\left(\frac{1}{R_F} - 1\right),$$

wobei das Verhältnis der durch das Papier aufgenommenen Mengen Wasser und Fließmittel bei bestimmten Fließmittelsystemen konstant ist.

Daher:

$$\frac{\left(\frac{1}{R_F^{AB}} - 1\right)}{\left(\frac{1}{R_F^{A}} - 1\right)\left(\frac{1}{R_F^{B}} - 1\right)} = \text{const.} = K.$$

$\frac{A_L}{A_S}$ wurde bei bekanntem Wassergehalt des Papieres aus dem Gewichtsverhältnis des trockenen Papieres zu dem des entwickelten Chromatogramms bestimmt.

Dann:

$$R_F^{AB} = \frac{1}{k\left(\frac{1}{R_F^{A}} - 1\right)\left(\frac{1}{R_F^{B}} - 1\right) + 1}$$

So kann man also die R_F-Werte von Peptiden aus denjenigen ihrer Bausteinaminosäuren vorausberechnen.

PARDEE[70] gab ebenfalls eine Formel an, anhand deren man die R_F-Werte niedriger Peptide aus denjenigen der sie aufbauenden α-Aminosäuren errechnen kann.

BREMNER[71] fand bei primären aliphatischen Aminen, daß die R_F-Werte mit wachsender C-Zahl anstiegen, vor allem vom Methylamin bis zum Heptylamin:

Tab. 9. R_F-Werte von aliphatischen Aminen

Fließmittel: *n*-Butanol / Eisessig / Wasser = 4:1:5

Amin	R_F-Wert
Methylamin	0,37
Äthylamin	0,45
n-Propylamin	0,58
n-Butylamin	0,70
n-Amylamin	0,77
n-Heptylamin	0,85
1,2-Diaminoäthan	0,14
1,3-Diaminopropan	0,15
1,4-Diaminobutan	0,16
1,5-Diaminopentan	0,17
1,6-Diaminohexan	0,20

Eine Anzahl von α-Aminosäuren liegt im zweidimensionalen Chromatogramm auf Parabeln[72]:

Citrullin – α-Aminobuttersäure – Valin – Isoleucin – Leucin,
Glykokoll – Alanin – α-Aminobuttersäure – Norvalin – α-Amino-*n*-heptylsäure,
Serin – Threonin – Tyrosin.

BERTETTI[73] stellte fest, daß bei der Papierchromatographie der aromatischen Amine der R_F-Wert stark strukturabhängig ist:

Die ersten Versuche, auch quantitative Beziehungen zu finden, stammen von REICHL[74] einerseits und SCHAUER, BULIRSCH und DECKER[75] andererseits.

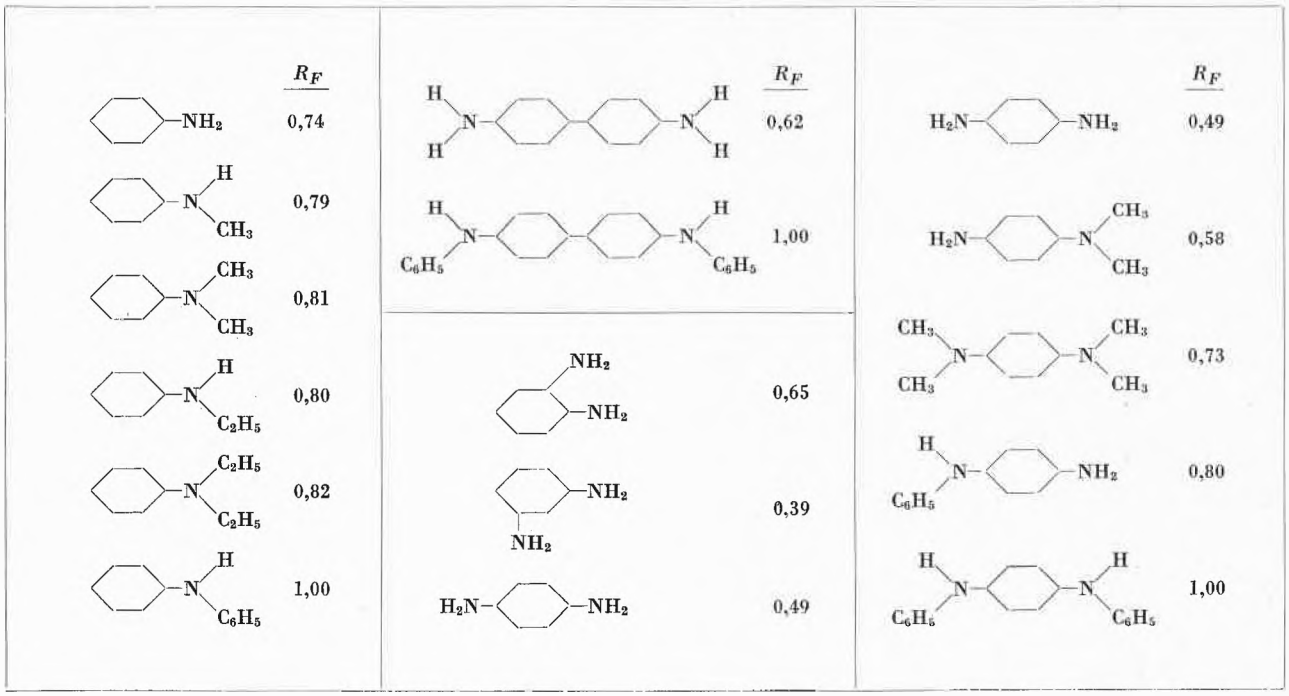
Nach SCHAUER, BULIRSCH und DECKER gilt zwischen dem R_F-Wert und dem R_M-Wert folgende einfache Beziehung:

$$R_F = \frac{10^{R_M}}{1 + 10^{R_M}}$$

Man kann also aus gefundenen R_M-Werten die R_F-Werte berechnen und umgekehrt aus dem R_M-Wert Rückschlüsse auf die Konstitution eines Stoffes in Analogie zu verwandten Stoffen ziehen. SCHAUER und BULIRSCH stellen wie REICHL bei der rechnerischen Ermittlung der R_M-Werte die beiden Begriffe der *Grundkonstante* und der *Gruppenkonstante* auf und zeigen zugleich – wie bei allen additiven Eigenschaften der Moleküle – die Notwendigkeit der Berücksichtigung gewisser Inkremente für bestimmte Bindungsformen.

Literatur siehe S. 194-5

Tab. 10



Bei der Berechnung der Gruppenkonstanten wurde so verfahren, daß die R_M-Werte zweier sich nur durch eine bestimmte Gruppe voneinander unterscheidender Substanzen subtrahiert wurden, z. B.:

R_M (Alanin) − R_M (Glycin) = Gruppenkonstante $-CH_2-$

Die Berechnung muß natürlich immer unter Berücksichtigung mehrerer Verbindungspaare erfolgen, wobei das Mittel aus den erhaltenen Werten genommen werden soll.

Die Grundkonstante wurde ähnlich ermittelt unter Rückführung auf den Grundkörper aus verschiedenen Verbindungen, wobei man nicht nur innerhalb streng homologer Reihen bleiben soll, etwa nur innerhalb einer Reihe von Carbonsäuren usw.

Für die Ringbindung, Verzweigung, Doppelbindung usw., die energetisch einem besonderen Zustand entsprechen, müssen die betreffenden Inkremente in Rechnung gestellt werden. Die aus den R_M-Werten berechneten und die gefundenen R_F-Werte stimmten in den meisten Fällen gut überein – auch bei REICHL –, desgleichen die aus dem R_F-Wert – also experimentell – ermittelten R_M-Werte und die aus den Teilkonstanten additiv errechneten.

Tab. 11. Gruppenkonstanten[74]

Fließmittel: Amylalkohol / 5-*n* Ameisensäure = 1 : 1 (v/v)
Papier: Whatman 1. *Methode:* absteigend

Grundkonstante	+ 0,97
Jedes C-Atom	+ 0,12
Kettenverzweigung . .	+ 0,25
Primäres OH	− 0,73
Sekundäres OH	− 0,50
Tertiäres OH	− 0,58
$-COOH$	− 0,63
$-NH_2$	− 1,65
$-CO-$	− 0,39

Tab. 12. Gruppenkonstanten[74]

Fließmittel: Essigester / Eisessig / Wasser = 3 : 1 : 1
Papier: Schleicher & Schüll Nr. 2043b. *Methode:* aufsteigend

Grundkonstante	+ 1,02
Jedes C-Atom	+ 0,21
Kettenverzweigung . .	− 0,29
Sekundäres OH	− 0,46
$-COOH$	− 0,68
$-NH_2$	− 1,36

Es ergeben sich also Möglichkeiten:

1. bei bekannter Substanz R_F-Werte vorauszuberechnen,
2. bei vorliegendem experimentellem Material an R_F-Werten Rückschlüsse auf die Konstanten der Substanz zu ziehen.

Diese Erfahrungen sind noch in den Anfängen begriffen, und es liegt noch nicht allzu viel Tatsachenmaterial dazu vor. Auch ist eine gewisse Kritik nicht von der Hand zu weisen im Hinblick auf die oft mangelnde Reproduzierbarkeit der R_F-Werte und ihre starke Abhängigkeit von äußeren Faktoren. Bei Benutzung streng gleichmäßiger Arbeitsbedingungen, die sich bis auf die Papiersorte und die äußeren Bedingungen erstrecken müßten, könnte man wahrscheinlich die Reproduzierbarkeit erhöhen.

Jedoch eröffnen diese Publikationen eine Anzahl neuer Möglichkeiten:

Es müßte mit einer gewissen Vorsicht möglich sein, ohne vorherige Reindarstellung einer Substanz Rückschlüsse auf ihre Konstitution zu ziehen, durch Bestimmung des R_F-Wertes und Vergleich mit bekannten Sub-

Literatur siehe S. 194–5

stanzen bzw. durch Ermittlung des R_M-Wertes aus dem R_F-Wert und Aufstellung einer mutmaßlichen Formel aus diesen.

Immerhin wird diese Möglichkeit der Konstitutionsermittlung immer neben anderen Methoden herlaufen müssen, infolge des großen Unsicherheitsfaktors.

Ein weiteres günstiges Moment läge in der Tatsache der minimalen zur Konstitutionsermittlung notwendigen Substanzmengen.

XVII. Quantitative Auswertung von Papierchromatogrammen

Obwohl die Papierchromatographie in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle als qualitative Nachweismethode benutzt wird, um Trennungen, Identifizierungen, Konstitutionsermittlungen durchzuführen, biologische Vorgänge zu verfolgen usw., kann gegebenenfalls auch ein Interesse daran bestehen, die Mengen der getrennten Stoffe wenigstens annähernd quantitativ zu erfassen. Dazu dient eine Reihe von Verfahren, die mit mehr oder weniger großer Genauigkeit arbeiten.

1. Visueller Vergleich mit Flecken bekannter Konzentration. Dieses Verfahren verlangt eine gewisse Übung sowie eine Anzahl von Chromatogrammen in verschiedenen Verdünnungen und wurde in den ersten Jahren der Papierchromatographie, d. h. etwa 1948 bis 1950, von POLSON[76], BERRY[77], DENT[78] u. a. angewandt.

Man arbeitet in der Art, daß man den Flecken der Lösung unbekannten Gehaltes zusammen mit einer Reihe von Flecken bekannter und ansteigender Konzentrationen aufsetzt und das Chromatogramm mit den für den betreffenden Stoff typischen Lösungsmitteln durchführt.

Die aufgetragenen Lösungsflecken sollen *1 bis 10 Mikroliter* betragen und *alle gleich groß sein.* Die steigenden Konzentrationen erzielt man durch steigende Konzentration der Lösungen bekannten Gehaltes oder durch mehrmaliges Auftragen mit dazwischen eingeschalteten Trocknungen. Man vergleicht Farbtiefe und Größe der Flecken. – Genauigkeit nur etwa ± 10%. Demzufolge kann die Methode in vielen Fällen nur zur annähernden Schätzung dienen.

2. Elutionstechnik. Diese Methode ist viel benutzt und gilt als die genaueste. Es ist dabei eine gewisse Adsorption der Stoffe an die Papierfaser je nach Natur der getrennten Substanzen in Rechnung zu stellen. Das Elutionsmittel kann daher in bestimmten Fällen die Substanz nicht restlos vom Filtrierpapier lösen.

Der Elution folgt dann meistens eine Anfärbung der Lösung mit farbgebenden Reagenzien und kolorimetrische Bestimmung, entweder mit Hilfe eines der im Handel befindlichen Kolorimeter oder in Zylindern gleicher Größe, etwa der HEHNER-Zylinder, gegen Lösungen bekannten Gehaltes. Meistens allerdings wird man heute absolut kolorimetrieren.

3. Messung der Fleckengröße. Nach der üblichen Durchführung des Chromatogramms umfährt man den Flecken mehrmals mit dem Planimeter und mißt so seine Fläche. Auch kann man durchsichtiges Millimeterpapier darauflegen und die Quadrate zählen.

Diese Methode beruht auf der Erfahrung von FOWLER[79], daß der Logarithmus des Fleckeninhaltes eine kontante Funktion der Fleckenlänge ist bei Benutzung von 5 mm breiten Papierstreifen bei Trennung von Zuckermengen zwischen 4 und 450 Mikrogramm.

$$\frac{\log c}{\log C} = \text{const.}$$

Allgemein kann man sagen, daß die Fleckengröße proportional dem Logarithmus des Gehaltes an Substanz ist.

Zum Vergleich nimmt man die Flecken bekannter Substanzmengen, etwa je 5 Mikroliter von Lösungen, die 1,25; 2,5; 5,0 und 10,0 Mikroliter der bekannten Substanzen enthalten. FISHER[80] gibt folgende Berechnung eines derartigen Verfahrens:

4 Flecken, davon 2 bekannt, 2 unbekannt, also:
s_1 und s_2 bekannt, u_1 und u_2 unbekannt.

$$s_1 / s_2 = \frac{u_1}{u_2} = k.$$

Wenn die entsprechenden Fleckenflächen

S_1 und S_2 sowie U_1 und U_2 sind, so gilt folgende Beziehung:

$$\log \frac{u_1}{s_1} = \frac{(U_1 + U_2) - (S_1 + S_2)}{(U_1 - U_2) + (S_1 - S_2)} \log \cdot k.$$

Man soll so ± 5% an Genauigkeit erzielen können.

4. Messungen der Extinktionen auf dem Papier. Die Auswertung kann z. B. unter Verwendung des ZEISSschen Extinktionsschreibers mit Zusatzgerät für die Papierchromatographie vorgenommen werden.

Bei Anwendung dieser Methode ergeben die dickeren und dünneren Stellen der Papierbahn, die sogenannten *Wolken*, eine gewisse Streuung des Nullwertes, den man erhält, indem man sich auf eine fleckenfreie Stelle des Chromatogramms bezieht. Diese Wolken verdanken einer unregelmäßigen Verfilzung der Papierbahn ihr Dasein. Der Papiermacher sagt: «Die Faser flockt.» Ganz lassen sie sich nie vermeiden. Bei sehr weichen Papieren, also solchen mit kurzer Mahldauer der Faser, sind sie stärker als bei harten Papieren, also solchen mit langer Mahldauer der Faser. Je kürzer die Faser, desto gleichmäßiger verfilzt sie.

Um diese Streuungen etwas auszugleichen und das Papier lichtdurchlässiger zu machen, tränkt man die Chromatogramme mit Glycerin, Paraffinöl, Bromnaphtalin, Plexisol* und Paraffinöl, gegebenenfalls auch mit Herbopanlack** oder ähnlichen Transparenzlacken für Papiere.

5. Retentionsanalyse. Ein quantitatives Verfahren ist auch die Retentionsanalyse, die zuerst von WIELAND eingeführt und späterhin vom WIELANDschen Arbeitskreis verbessert wurde.

Ältere Form[84]: Flecken der quantitativ zu erfassenden Aminosäuren von etwa 1 mg Gehalt (Trennung aus Gemisch durch Papierchromatographie oder Papierelektrophorese oder auch aufgesetzte Tüpfel auf einem Filtrierpapierstück von

* Plexisol: Röhm und Haas, Darmstadt.
** Herbopanlack: Hersteller Herbig-Haarhaus, Köln-Bickendorf.

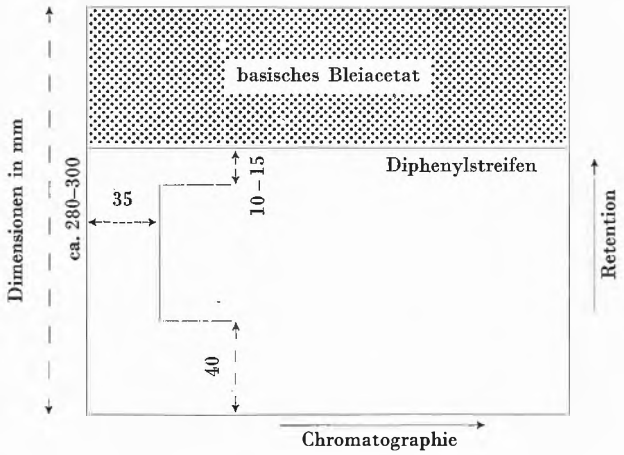
Literatur siehe S. 194-5

7 cm²) werden aufsteigend von Kupferacetat in Tetrahydrofuran überwandert. Darauf sprüht man mit einer 0,1 prozentigen Lösung von Rubeanwasserstoff in Aceton, das 10% Wasser enthält. Dort, wo das Kupfersalz mit den Aminosäuren innere Komplexsalze bildet, entstehen durch Verzögerung der Wanderung Frontlücken. Diese Methode verlangt ein hartes Papier, das scharfe Fließmittelfronten ergibt (Schleicher & Schüll Nr. 575).

Die ältere Form ist insofern nicht allgemein anwendbar, als sie eine gewisse Gleichmäßigkeit der Flecken in bezug auf Gehalt und Größe voraussetzt, da sonst größere Konzentrationen noch nicht ausreagiert haben, wenn kleinere längst zu Ende sind.

Neuere Form[82]*:* Die neuere Form sieht daher die Flekken nicht rundlich, sondern als Streifen oder Banden vor. Hiermit werden bessere Ergebnisse erzielt.

REICHL und LÖFFLER[83] bauten diese Methode zur sogenannten «Inversen Retention» aus.



Auf einem Streifen Filtrierpapier werden die zu untersuchenden Substanzen, hier organische Säuren, strichförmig aufgetragen. Man chromatographiert mit einem Fließmittelgemisch Essigester-Eisessig-Wasser = 70 : 15 : 15. Darauf trocknet man und knickt dann das Chromatogramm zusammen, daß die mit Substanzen beladene Hälfte und die nichtbehandelte Hälfte sich decken. Den Knick taucht man in Diphenyl, darauf die obere Seite in eine Bleiacetatlösung. Der Diphenylstreifen verhindert, daß das Bleiacetat sich auch über die Chromatogrammseite saugt.

Durch Trocknung im Trockenschrank wird das Diphenyl verjagt. Man formt dann zum Zylinder und chromatographiert aufsteigend, indem man senkrecht zur Chromatographierichtung Aceton-Wasser steigen läßt. Nach dem Trocknen kann man die Flecken mit Silbernitrat-Phenol sichtbar machen, ausschneiden, wägen. ERDEM und PRIJS[84] benutzten die WIELANDsche Retentionschromatographie zur quantitativen Erfassung von Cu^{2+} mit Hilfe eines Komplexbildners im Fließmittel.

Fließmittel: Tetrahydrofuran/Wasser = 90 : 10 + 0,1% Leucin
oder: Dioxan/Wasser = 70 : 30 + 0,1% Leucin
oder: Tetrahydrofuran/Isopropylalkohol/Wasser = 10 : 70 : 20.

Die Sichtbarmachung der Aminosäurefront geschah mit Ninhydrin. Diese Front lag natürlicherweise unterhalb der Fließmittelfront und zeigte Einbuchtungen, in denen sich das Cu quantitativ befand.

Bei angewandten Mengen von 6 bzw. 12 Mikrogramm Kupferacetat erhielten sie 2 bzw. 4 cm² Frontlücken.

XVIII. Präparative Papierchromatographie

Den Übergang von den in der Papierchromatographie erfaßten Gammamengen bzw. Mengen bis zu Milligrammen im Kreischromatogramm bis zu den relativ großen Mengen der Cellulosesäule gestattet zunächst einmal die Anwendung dickerer Papiere und Kartons sowie auf diesen das Auftragen in Banden. Während die normalen Papiere durchweg 80 bis 90 g, 120 g, 140 bis 150 g, im Höchstfall etwa 180 g Flächengewicht haben, beginnt der Karton bei etwa 200 g. Dicke und Flächengewicht werden so groß, daß naturgemäß das Erzeugnis nicht mehr so flexibel sein kann.

Die in der Papierchromatographie üblichen Kartons haben Flächengewichte von 600 bis etwa 800 g. Ein handgearbeiteter Karton vom Flächengewicht 2,5 kg wird von Schleicher & Schüll hergestellt und von einzelnen Laboratorien routinemäßig zu Untersuchungen benutzt.

Sorte	Oberfläche	Gewicht g/m²	Dicke mm	Saughöhe mm
2071	M	630–680	0,65 bis 0,70	65–75
2230	M	700–750	0,88 bis 0,93	160–170
2181	M	2400–2500	3,6 bis 4,2	90–110
2453b	M	155–165		

Das Auftragen auf diesem Karton ist eine Sache der Erfahrung.

Es geschieht am besten so, daß man auf einer Startlinie mehrere Male vorn und hinten Tropfen so auf Tropfen setzt, daß die Peripherie des nächsten auf dem Zentrum des ersten aufsitzt. Auch kann man durch Bohrung dünnere kreisrunde Stellen erzeugen und in diese die Substanz hineingeben. Mit Hilfe dieses Kartons gelang es z. B. WEYGAND, einige mg Folsäure zu isolieren[85].

Oft natürlich genügen diese Trennmöglichkeiten noch nicht, wenn relativ große Mengen zur Trennung gelangen und die im Papierchromatogramm gewonnenen Erfahrungen auf größere Mengen übertragen werden sollen.

Interessante Kombinationen von kleiner Säule und Rundfilterchromatogramm zeigten verschiedene Autoren.

Die Säule wird dabei zur Vortrennung und einer gewissen Vorreinigung benutzt.

SCHWERDTFEGER[86] benutzte ein kleines Glasrohr mit Watte, das innerhalb eines Exsikkators in dem Vorratsgefäß mit Fließmittel steht, während das Rundfilter zwischen Deckel und Unterteil des Exsikkators liegt. Eine Glaskapillare leitet das Fließmittel zu. Die Substanz ist im Watterohr eingebettet.

ERBRING und PATT[87] benutzen ein TSWETT-Röhrchen vom Ausmaß 10 × 200 mm, in das sie das zu analysierende Gemisch (Drogenpulver) zugleich mit Cellulosepulver einfüllen. Durch die Säule mittels eines Tropftrichters tropft das Fließmittel. Das Ganze ist mit einem oder mehreren Rundfiltern kombiniert. Es lassen sich bei flüssigen Untersuchungsmaterialien 2 ml, bei festen Substanzen bis zu 2 g trennen.

TÖPPEL[88] arbeitet ähnlich. Auch hier wird die zu untersuchende Substanz zusammen mit Cellulosepulver in ein Röhrchen gefüllt, das auf dem Zentrum des Rundfilters sitzt. Die

Literatur siehe S. 194-5

Wanderungsgeschwindigkeit wird bestimmt durch Röhrchenausmaße, Stopfdichte und Stopfhöhe. Der Durchmesser ist ist am besten 3 bis 4 mm. Höhe des Cellulosepulvers etwa 5 bis 10 mm. Das Röhrchen sitzt mit Hilfe eines durchbohrten Stopfens im Deckeltubus des Exsikkators.

Brockmann[89] benutzte einen Papierpack von 60 Schichten d. h. 15 zweimal rechtwinklig gefaltete Bogen 2043b, die in der Mitte zusammengepreßt und mit Pufferlösung durch eine im Deckel des Exsikkatortubus befindliche Pipette getränkt wurden. Der Exsikkatordeckel liegt auf einer Kristallisierschale, in der der Papierpack auf einem Porzellan-Wasserbadring ruht. Brockmann und Patt trennten so Rhodomycin A und B.

Giri und Parihar[90] zeigten ein gänzlich neues Verfahren, und zwar ein Durchflußchromatogramm mit Hilfe eines an den Rändern ausgezackten Rundfilterpacks von 4 bis 5 Filtern Whatman 3 vom Durchmesser 31,5 cm. Die zu analysierende Substanz wurde in der Mitte aufgesetzt. Die Rundfilter waren ausgezackt, das Ganze saß auf einem Trichter auf.

Der Apparat bestand aus: 2 Rundscheiben aus Glas A und B, 7 bis 8 mm dick, 28 cm im Durchmesser. In Scheibe A befand sich ein Zentrumsloch von 3,2 cm Durchmesser.

Der Papierpack wird vorher in einer der üblichen Arten entwickelt, erhält dann ebenfalls das Zentrumsloch vom Durchmesser 3,2 cm und wird zwischen die Glasscheiben gelegt und durch vier Klammern mit diesen zusammengedrückt. Das Ganze liegt auf dem Trichter so auf, daß die Zacken innen anliegen. Durch Auftropfen des Lösungsmittels eluiert man und fängt die Eluate in Röhrchen auf.

Diese Methoden leiten über zu den bereits früh in der Literatur beschriebenen Kombinationen von einzelnen Rundfiltern und Streifen, die allgemein als *Chromatopack*[91] und *Chromatopile* bekannt sind[92].

Beide haben Anwendung gefunden, sind jedoch kaum je Allgemeingut geworden. Ihre Beschaffenheit ist allgemein bekannt: Durch Klammern zusammengepreßte Stapel von Rundfiltern oder Packs von Papierstreifen, wobei die Schwierigkeit darin besteht, den Druck so gleichmäßig zu gestalten, daß das Ganze praktisch ein einheitlicher Block ist (250 Rundfilter, 10 davon beschickt). Der Chromatopile kann angepinselt werden mit einem Reagens, so daß man sieht, wo die Zonen sitzen.

Chromatopack: Man kann einen Streifen entwickeln und so die Lage der Substanzen auf allen Streifen ermitteln. Eine Möglichkeit, eine große Anzahl von Chromatogrammen gleichzeitig laufen zu lassen, bietet auch der Spannrahmen, der eine Anzahl von Chromatogrammen mit Abständen dazwischen aufnehmen kann und alle in ein gemeinsames Bad taucht.

Eine gänzlich neue Methode bot die schwedische Firma LKB-Produkter[93].

Ein Kunststoffkern, auf dem eine feste Rolle eines weichen Filtrierpapiers aufgerollt ist. Das Ganze in einer geeigneten Chromatographieapparatur, die das Auftropfen der zu trennenden Substanzen und des reinen Lösungsmittels ermöglicht und den Ablauf der Fraktionen. Der allgemeinen Einführung steht der sehr hohe Preis von etwa 180 DM für die Papiersäule entgegen und die Tatsache, daß sie nur einmal brauchbar ist.

Die zweifellos größte Verbreitung hat im Verlauf der Jahre die Säule mit *Papierpulver* gefunden, wobei letzterer Ausdruck bewußt gewählt wurde, da nicht immer nur Cellulosepulver eingefüllt wird, sondern auch modifizierte Cellulosen.

Als Säule dienen Rohre in den verschiedensten Abmessungen, je nach Umfang der beabsichtigten Arbeit, von ganz kleinen Abmessungen (etwa 2 × 30 mm) bis zu sehr großen Säulen von 1 m Länge und darüber.

Das Bemantelungsmaterial ist meistens Glas, hier und da auch Polyvinylchlorid oder Polyäthylen. Bei letzterem ist gelegentlich eine Instabilität des Rohrmaterials gegenüber gewissen Fließmittelkombinationen möglich.

Das Glasrohr kann durch Schliffe in Einzelelemente unterteilt sein.

Das Chromatographierohr ist fast immer mit dem Fraktionssammler verbunden, da man in den meisten Fällen ein sogenanntes «flüssiges Chromatogramm» statt des mühsamen Ausstoßens des Inhaltes und Zerschneiden in Zonen vorziehen wird. Man fängt eine Anzahl gleich großer Abläufe auf und arbeitet diese auf ihren Inhalt auf.

Pulvermaterial für die Säule: Im Interesse einer möglichst gleichmäßigen Einfüllbarkeit wird man ein Pulver vorziehen, das mehlig-grießlich ist und praktisch keine Fasereigenschaften mehr zeigt. Diese Forderung wird durch das Cellulosepulver Nr. 123 von Schleicher & Schüll – im säuregewaschenen Zustand Nr. 123a – praktisch erfüllt.

Die Einfüllung geschieht auf trockenem und auf nassem Wege. Letzterer bedeutet zugleich eine gewisse Reinigung des Pulvers, da in organischen Lösungsmitteln lösliche Extraktivstoffe praktisch immer vorhanden sind. Die Trockeneinfüllung kann mit Hilfe des Vibrators erfolgen, auch kann durch festes Stampfen mit einem Holzpistill, das u. U. zum Durchlassen der Luft durchlöchert ist, die Säule gepackt werden.

Nach Turba[94] schlämmt man bei kleinen Säulen am besten ein, bei großen füllt man trocken. Allgemeine Regeln lassen sich jedoch nicht aufstellen.

Als Füllmaterial gibt es auch ein etwas gröberes Linterspulver Nr. 124, das in seinen Daten nahe dem Whatman-Standard-Grade liegt.

Die Literatur erwähnt weiterhin Füllungen mit Oxycellulose, also durch Oxydation künstlich hergestellte Carboxylcellulose, Hydrocellulose und in neuester Zeit eine Reihe amerikanischer Erzeugnisse, über die kurz berichtet sei: Sober und Peterson[95] stellten modifizierte Cellulosepulver her, wobei sie als Rohstoff zuerst Whatman-Standard-Grade-Pulver, also ein Linters-Erzeugnis, benutzten, später gingen sie auf Holzzellstoffpulver über, nämlich das «Polycel», und, als dieses wegen Aufgabe der Fabrikation nicht mehr greifbar war, auf die Pulver der Solca-Floc-Gesellschaft, besonders das Pulver BW 200. Es ist erklärlich, daß die Holzzellstoffe leichter angreifbar waren als die Linterspulver.

In einer älteren Publikation[95] stellten sie ionenaustauschende Cellulosen her, und zwar:

1. einen Kationenaustauscher durch Behandlung der Cellulose zunächst mit Alkali und Reifenlassen des Produktes. Aus der entstandenen Alkalicellulose gewannen sie durch Umsatz mit Trichloressigsäure einen carboxylhaltigen Kationenaustauscher, von ihnen CM-Cellulose benannt.

Literatur siehe S. 194-5

2. Alkalicellulose mit 2-Chlor-N,N-diäthyläthylamin behandelt, ergab einen Anionenaustauscher, von ihnen DEAE-Polycel benannt.

Mit Hilfe dieser Pulver in der Säule und einem sauren Phosphatpuffer vom *p*H 6,5 als Fließmittel analysierten sie wäßrige Organextrakte.

Das Jahr 1956[96] brachte eine Weiterführung und Ergänzung dieser Arbeiten sowie eine Ausweitung auf das Gebiet der Proteinchemie.

Diese Weiterführung geschah vor allem aus dem Gesichtspunkt heraus, weil die höher substituierten Pulver zu leicht gelatinös wurden und dann schlechte Resultate ergaben.

Es wurden folgende Erzeugnisse hergestellt:

1. Anionenaustauscher:

DEAE SF aus verschiedenen Solca-Floc-Rohstoffen,
DEAE Polycel aus Polycel-Cellulose,
ECTEOLA SF aus Cellulosepulver Solca Floc.

2. Kationenaustauscher:

CMW aus Whatman-Pulver,
CMSF aus Solca-Floc-BW,
PW aus Whatman-Pulver.

Herstellung:

DEAE SF aus Alkalicellulose + 2-Chlortriäthylaminhydrochlorid,
ECTEOLA SF aus Alkalicellulose + Epichlorhydrin + Triäthanolamin,
CMW aus Alkalicellulose + Chloressigsäure,
PW aus Alkalicellulose + Phosphoroxychlorid.

Mit Hilfe der Säule und eines Fraktionssammlers sowie oben beschriebener Pulver gelangen ihnen Serumtrennungen. Drei verschiedene Seren wurden analysiert: ein Pferdeserum, ein menschliches Serum mit Thrombinzusatz und ein zweites menschliches Serum ohne Thrombinzusatz.

Beide Humanseren stammten von je drei Spendern.

Das komplexe Proteingemisch konnte bereits in einem Tag in einzelne Gruppen aufgetrennt werden, eine genauere Analyse dauerte 8 bis 9 Tage. Sie lieferte sehr verdünnte Fraktionen. Die γ-Globuline konnten vom Gesamtserum abgetrennt werden in elektrophoretisch homogene Fraktionen, die bei *p*H 8,6 verschieden schnell wanderten. Hierin geht das Verfahren also über die Elektrophorese hinaus. Das Albumin fand sich über die Hälfte des Serumchromatogramms verteilt, was wohl vor allem darauf zurückzuführen ist, daß sicher mindestens drei verschiedene Albumine vorlagen. Nach den Autoren ist anzunehmen, daß die Methode zur Trennung auch anderer Proteingemische brauchbar ist.

Angewandte Mengen bei der Säulenchromatographie

Die zu verarbeitenden Mengen werden sich naturgemäß weitgehend nach der Größe der Säulen und nach der Leistungsfähigkeit des Pulvers richten, d. h. nach seiner mehr oder weniger schnellen Verschleimung bzw. Verquellung. Nicht immer ist es möglich, die Erfahrungen des Papierchromatogramms sofort auf die Säule zu übertragen. Das liegt sicherlich großenteils daran, daß im ersten Falle eine Faser mit größerer oder geringerer Fibrillierung vorliegt, im letzteren ein Pulver praktisch ohne Faserstruktur, also ohne Längsausdehnung.

Vielleicht spielt auch das verschiedene Verhältnis Träger–Fließmittel–Substanzmenge eine Rolle.

Literatur

[1] R.Consden, A.H.Gordon und A.I.P.Martin, *Biochem. J. 38* (1944) 224.

[2] H. Weil und T. J. Williams, *Naturwiss. 40* (1953) 1.

[3] F. F. Runge, *Zur Farbenchemie.* Musterbilder für Freunde des Schönen und zum Gebrauch für Zeichner, Maler, Verziehrer, und Zeugdrucker, Berlin 1850. *Der Bildungstrieb der Stoffe.* Veranschaulicht in selbständig gewachsenen Bildern. Oranienburg 1855.

[4] *Farbenchemie,* 1. Teil: Die Kunst zu färben, gegründet auf das chemische Verhalten der Baumwollfaser zu den Salzen und Säuren. Lehrbuch der praktischen Baumwollfärberei. 1834. 2. Teil 1842. 3. Teil 1850.

[5] *Das Chemische Wappen.* Zum hundertjährigen Gedächtnis von F.F.Runges *Bildungstrieb der Stoffe,* Dassel 1955.

[6] Chr. F. Schoenbein, *Verh. Naturf. Ges. Basel 4* (1865) 224, *3* (1861) 249.

[7] Fr. Goppelsroeder, *Über Capillaranalyse und ihre verschiedenen Anwendungen, sowie über das Emporsteigen der Farbstoffe in den Pflanzen,* Wien 1901. – *Studien über die Anwendung der Capillaranalyse.* I. Bei Harnuntersuchungen. II. Bei vitalen Tinktionsversuchen. Basel 1904. – *Anregung zum Studium der auf Capillaritäts- und Adsorptionserscheinungen beruhenden Capillaranalyse,* Basel 1906. – *Capillaranalyse.* Beruhend auf Capillaritäts- und Adsorptionserscheinungen mit dem Schlußkapitel: Das Emporsteigen der Farbstoffe in den Pflanzen. Basel 1901. – Weitere Angaben siehe *Verzeichnis der Publikationen von Prof. Dr. Fr. Goppelsroeder 1861–1911.* Basel 1912.

[8] H. Platz, *Über Kapillaranalyse und ihre Anwendung im pharmazeutischen Laboratorium,* Verlag Dr. Willmar Schwabe, Leipzig 1922.

[9] H. Neugebauer, *Die Kapillar-Lumineszenzanalyse im pharmazeutischen Laboratorium,* Verlag Dr. Willmar Schwabe, Leipzig 1933.

[10] Dr. Willmar Schwabe, *Homöopathisches Arzneibuch,* Selbstverlag, Berlin 1950.

[11] R.E.Liesegang, *Kolloidchemische Technologie,* Dresden und Leipzig 1927. Kreuzkapillaranalyse, in *Naturwiss. 1943,* 348. Kreiskapillaranalyse, in *Kolloidchemische Technologie,* S. 209.

[12] G. Sommer, *Z. anal. Chem. 147* (1955) 241. L. Graig und O.Post, *Anal. Chem. 22* (1950) 1346. P. Decker und W. Riffart, *Chem.-Ztg. 74* (1950) 273.

[13] M. Milone, G. Cetini und B. Ricca, *Ann. Chim. 43* (1953) 652.

[14] F. Cramer, *Papierchromatographie,* 2. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1953.

[15] E. Terres und Mitarbeiter, *Brennstoffchemie 1955,* 78.

[16] F. Turba, *Chromatographische Methoden in der Proteinchemie,* S. 24, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1954.

[17] J.B.Schute, in H.Bräuniger, *Grundlagen und allgemeine Fragen der Papierchromatographie,* S. 10, Berlin 1955.

[18] V. Rabek, *Naturwiss. 42* (1955) 581.

[19] Ch. Wunderly, *Nature 173* (1954) 267.

[20] C.Schleicher & Schüll, Dassel, Literaturzusammenstellungen I bis V (1946 bis 1955). Selbstverlag.

[21] G. Dittmar, in *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie,* Bd. 7, S. 211, Urban & Schwarzenberg, München/Berlin 1956.

[22] *Biochemisches Taschenbuch,* herausgegeben von H.M.Rauen, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1956.

[23] P. Decker und W. Riffart, *Chem.-Ztg. 74* (1950) 273.

[24] H. Thaler und G. Sommer, *Z. Lebensmittel-Unters. Forsch. 97* (1953) 345.

[25] *Methoden der organischen Chemie,* Bd. I, 1. Teil, Abschnitt Papierchromatographie, von Th.Wieland, modifiziert.

[26] L.B.Rockland und M.S.Dunn, *Science 109* (1949) 539.

[27] G. Sommer, *Z. anal. Chem. 147* (1955) 241.

[28] G. Zimmermann, *Z. anal. Chem. 138* (1953) 321.

[29] J. DE WAEL und R. DIAZ CADAVIECO, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas 73* (1954) 333.
[30] S.N.TEWARI, *Naturwiss. 41* (1954) 229.
[31] A. GRÜNE, *Allg. Papierrdsch. 1956*, 677, 716.
[32] L. HORNER, W. EMRICH und A. KIRSCHNER, *Z. Elektrochem. 56* (1952) 987.
[33] A. GRÜNE, *Über chromatographische und elektrophoretische Filtrierpapiere*, C. Schleicher & Schüll, Dassel, Selbstverlag.
[34] H.G.CASSIDY, *Anal. Chem. 24* (1952) 1415.
[35] K.H.MEYER und H.MARCK, *Makromolekulare Chemie*, Leipzig 1950.
[36] V. WYNN, *Nature 164* (1949) 445.
[37] M.S.CATLETT, M.S.R.GIUFFRIA, A.T.MOORE und M.L.ROLLINS, *Textile Res. 21* (1951) 880.
[38] C. W. HUFFMAN, P. A. REBERS, D. R. SPRIESTERSBACH und F. SMITH, *Nature 175* (1955) 990.
[39] G.A.ADAMS und C.T.BISHOP, *Tappi 38* (1955) 672.
[40] A. HATANO und H. SOBUE, *Chem. Abstr. 1955*, 2065.
[41] H.W.GIERTZ, *Proc. Techn. Sect., Brit. Paper Board Maker's Assoc. 33* (1952) 487.
[42] C.E.DENT, *Biochem. J. 43* (1948) 169.
[43] A. STÖCKLI, *Helv. Chim. Acta 37* (1954) 1581.
[44] P. DECKER, W. RIFFART, G. OBERNEDER, *Naturwiss. 38* (1951) 288.
[45] F. REINDEL und W. HOPPE, *Naturwiss. 40* (1953) 245.
[46] W. MATTHIAS, *Naturwiss. 41* (1954) 17.
[47] E. SCHWERDTFEGER, *Naturwiss. 41* (1954) 18.
[48] P. SAVARY, *Bull. Soc. Chim. Biol. 36* (1954) 927.
[49] I.A.BROWN, *Anal. Chim. 25* (1953) 774.
[50] O. KNESSL und A. VLASTIBOROVA, *Chem. Listy 48* (1954) 212, Referat: *Z. anal. Chem. 146* (1955) 203.
[51] H.P.KAUFMANN und W.H.NITSCH, *Fette, Seifen, Anstrichmittel 56* (1954) 154.
[52] W. GRUCH, *Naturwiss. 41* (1954) 39.
[53] K. RÖTH, *Fette, Seifen, Anstrichmittel 57* (1955) 885.
[54] D. KRITCHEVSKY und M. CALVIN, *J. Amer. Chem. Soc. 72* (1950) 4330.
[55] F. MICHEEL und H. SCHWEPPE, *Microchim. Acta 1954*, 53. R. I. BOSCOTT, *Nature 159* (1947) 342. H.S.BURTON, *Chem. Ind. 1953*, 1229.
[56] J. ZIJP, *Chem. Weekbl. 1955*, 547.
[57] F. MICHEEL und P. ALBERS, *Microchim. Acta 1954*, 489.
[58] N.F.KEMBER und R.A.WELLS, *Nature 175* (1955) 512.
[59] W. LAUTSCH, G. MANECKE und W. BROSER, *Z. Naturforsch. 8B* (1953) 232.
[60] M. LEDERER, *Anal. Chim. Acta 12* (1955) 142.
[61] TH. WIELAND, *Angew. Chem. 64* (1952) 418.
[62] U. STRÖLE. *Z. anal. Chem. 144* (1955) 256.
[63] J. B. JEPSON und I. SMITH, *Nature 172* (1953) 1100. Referat: *Z. anal. Chem. 144* (1955) 118.
[64] J.N.BALSTON und B.E.TALBOT, *A Guide to Filter Paper and Cellulose Powder Chromatography*, London 1952.
[65] D.M.P.PHILLIPS, *Nature 162* (1948) 29.
[66] D. JERCHEL und W. JACOBS, *Angew. Chem. 66* (1954) 298.
[67] A.I.P.MARTIN, *Biochem. Soc. Symposia 3* (1949) 4.
[68] E.C.BATE-SMITH und R.G.WESTALL, *Biochim. Biophys. Acta 4* (1950) 427.
[69] M.A.JERMYN und F.A.ISHERWOOD, *Biochem. J. 48* (1951) 515.
[70] A.B.PARDEE, *J. Biol. Chem. 190* (1951) 757.
[71] J.M.BREMNER und R.H.KENTEN, *Biochem. J. 49* (1951) 651.
[72] A. POLSON, *Biochim. Biophys. Acta 3* (1949) 205. M. JUTISZ, *Bull. Soc. Chim. France 19* (1952) 822.
[73] J. BERTETTI, *Ann. Chim. 44* (1954) 313, 351, 495.
[74] E.R.REICHL, *Angew. Chem. 67* (1955) 726; *Mh. Chem. 86* (1955) 69.
[75] H.K.SCHAUER, R. BULIRSCH und P. DECKER, *Naturwiss. 42* (1955) 626.
[76] A. POLSON, *Biochim. Biophys. Acta 2* (1948) 575.
[77] H.K.BERRY und L. CAIN, *Arch. Biochem. 24* (1949) 179.
[78] C.E.DENT, *Biochem. J. 43* (1948) 169.
[79] H.D.FOWLER, *Nature 168* (1951) 1123.
[80] R.B.FISHER, D.S.PARSONS und G.A.MORRISON, *Nature 161* (1948) 764. R.B.FISHER, D. S. PARSONS und R. HOLMES, *Nature 164* (1949) 183.
[81] TH. WIELAND, *Angew. Chem. 60* (1948) 250.
[82] TH. WIELAND und L. WIRTH, *Angew. Chem. 63* (1951) 171.
[83] E.R.REICHL und J.B.LÖFFLER, *Microchim. Acta 1954*, 226.
[84] B. ERDEM, B. PRIJS, H. ERLENMEYER und H. SEILER, *Helv. Chim. Acta 38* (1955) 267, *39* (1956) 1218, 1232.
[85] F. WEYGAND und G. SCHAEFER, *Chem. Ber. 85* (1952) 307.
[86] E. SCHWERDTFEGER, *Naturwiss. 40* (1953) 201.
[87] H. ERBRING und P. PATT, *Naturwiss. 41* (1954) 216.
[88] O. TÖPPEL, *Angew. Chem. 66* (1954) 555.
[89] H. BROCKMANN und P. PATT, *Naturwiss. 40* (1953) 222.
[90] K.V.GIRI und D.B.PARIHAR, *Nature 175* (1955) 304.
[91] W.L.PORTER, *Anal. Chem. 23* (1951) 412.
[92] H.K.MITCHELL und F.A.HASKINS, *Science 110* (1949) 278.
[93] L.HAGDAHL, C.E.DANIELSON, *Nature 174* (1954) 1062.
[94] F. TURBA, *Chromatographische Methoden in der Proteinchemie*, S. 42, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1954.
[95] H.A.SOBER und E.A.PETERSON, *J. Amer. Chem. Soc. 1954*, 1711.
[96] H.A.SOBER und E.A.PETERSON, *J. Amer. Chem. Soc. 1956*, 751.

XIX. Papierelektrophorese

A. Geschichtliches

Entgegen der allgemein verbreiteten Meinung, daß die Papierelektrophorese eine später ausgearbeitete Abart der Papierchromatographie sei, sind die ersten Angaben über die Wanderung von Stoffen in Elektrolytlösungen mit Filtrierpapier als Trägersubstanz bereits im Jahre 1937 von KÖNIG[1] (portugiesische Publikation) und im Jahre 1939 von KÖNIG und GLOBUSITZKY[1] (siehe WUNDERLY) gemacht worden. In diesen Arbeiten wurde ein Gelbpigment aus Schlangengift isoliert, jedoch wurde die Arbeit relativ wenig beachtet.

1948 erschienen erstmalig neuere Arbeiten auf dem Gebiet der Papierelektrophorese, und das Gebiet wurde praktisch in mehreren Laboratorien unabhängig voneinander wieder entdeckt (HAUGAARD und KRONER 1948[2], WIELAND 1948[3], DURRUM 1949, GARRISON 1949).

Ab 1950 datiert die quantitative Auswertung der Papierelektrophorese, wenn man von den ersten Versuchen WIELANDS absehen will, papierelektrophoretisch getrennte Substanzen durch retentiometrische Bestimmung zu erfassen (1948)[4]. 1950 publizierten CREMER und TISELIUS[5], TURBA und ENENKEL[6], GRASSMANN und HANNIG[7] sowie DURRUM[8] die quantitative Auswertung papierelektrophoretisch getrennter Proteine, erstere mit Hilfe der Elutionstechnik, letztere durch photoelektrische Auswertung eines angefärbten und transparent gemachten Elektrophoresestreifens.

Die Nomenklatur des Verfahrens wurde verschieden gehandhabt. Man spricht heute am besten von einer *Papierelektrophorese*, wenn Wanderung von Kolloidteilchen im elektrischen Feld erfolgt, also vor allem in der Eiweißchemie, von *Ionophorese* bei der Wanderung kleinerer Ionen.

B. Allgemeines

Grundforderung für die Durchführbarkeit einer Papierelektrophorese ist, daß die zu prüfenden bzw. quantitativ zu bestimmenden Substanzen eine elektrische Ladung von Natur aus tragen oder daß diese ihnen durch einfache chemische Umsetzungen ohne Zerstörung der Substanzen zugeteilt werden kann. Es muß also ein Elektronenüberschuß oder ein Elektronenmangel vorliegen.

Literatur siehe S. 203

Es sind also u. a. elektrophoretisch trennbar:

Aminosäuren, Peptide, Proteine,
Zucker als Boratkomplexe,
Farbstoffe,
anorganische Kationen und Anionen,
Alkaloide,
Gerbstoffe,
Phenole,
Carbonsäuren
und noch einige andere Stoffgruppen.

Doch können auch ungeladene Moleküle oder amphotere Substanzen im isoelektrischen Zustand passiv im elektrischen Feld wandern, infolge von Endosmose. Man kann direkt eine Messung der Endosmose auf dieser passiven Wanderung aufbauen.

Nach BLOCK, DURRUM und ZWEIG[9] sind drei Faktoren bzw. Faktorenarten maßgeblich für den Verlauf eines elektrophoretischen Vorganges:

a) *Solche, die das Ion selbst angehen:* Vorzeichen und Höhe seiner Ladung, Molekülform, Dissoziationstendenz, amphoterer Charakter, falls vorhanden.
b) *Solche, die sich auf die Umgebung beziehen,* innerhalb deren das Ion studiert wird, also: Elektrolytkonzentration, Ionenstärke, dielektrische Eigenschaften, chemische Eigenschaften, *p*H-Wert, Temperatur, Viskosität, Gegenwart unpolarer Moleküle, welche Viskosität oder dielektrische Eigenschaften des Elektrolyten beeinflussen können.
c) *Charakter des angewandten elektrischen Feldes,* Intensität, Reinheit (d. h. Gegenwart von gegenläufigen Komponenten) und Verteilung längs der Wanderstrecke.

Sekundäre gegenseitige Einwirkung der Faktoren 1 und 2, entweder elektrostatisch oder durch VAN DER WAALSsche Kräfte, können weiterhin das experimentelle Geschehen beeinflussen. Elektroosmose, welche mit der elektrophoretischen Wanderung gleichsinnig oder entgegengesetzt gerichtet sein kann, entsteht durch die negative Ladung, welche das Filtrierpapier gegenüber der Pufferlösung annimmt. Da die Ladung des Papieres räumlich fixiert ist und nicht wandern kann, bewegt sich der Puffer kathodisch.

Störend wirkt hier und da die Adsorption des Papieres, über die später noch berichtet sei, die jedoch nach den bisherigen Erfahrungen kaum zu vermeiden ist. Man kann sogar behaupten, daß sie z. B. bei der Proteinelektrophorese des Serums, also bei derart großen Partikeln wie Proteine und dem adsorptionsfähigen Polysaccharid der Papierfaser, noch relativ gering ist.

C. Methoden der Papierelektrophorese

Das Gebiet kann eingeteilt werden in Verfahren und Apparaturen für die *diskontinuierliche* Elektrophorese, bei Normalspannung und bei erhöhter Spannung, und solche für *präparative* oder *kontinuierliche* Verfahren.

Gemeinsam ist allen Verfahren, daß die zu trennenden Substanzen innerhalb eines elektrischen Feldes auf einem Träger wandern, der im vorliegenden Falle immer Filtrierpapier ist, meist aus Baumwollfaser, in einzelnen Fällen aus anderem Material, im Extremfall auch ein Seidenfaden[10] oder Baumwollfaden sein kann, dann, wenn besonders geringe Stoffmengen zur Trennung gelangen sollen. Auch innerhalb einer Agar- oder Gelatineschicht[11] sowie in Stärke auf einer Glasplatte[12] kann man elektrophoretische Trennungen durchführen. Gemeinsam sind ebenfalls die Anwendung von Puffersystemen als Elektrolyt und die Wanderung der Stoffe unter Gleichstrom, der entweder aus einer Reihe von Akkumulatoren stammt oder aus dem Stromnetz, unter Umwandlung des Wechselstroms in Gleichstrom durch eine entsprechende Gleichrichterapparatur.

Die Wanderung geschieht innerhalb einer geschlossenen Kammer aus Glas oder Plexiglas. Die Streifen zwischen den beiden Polen sind entweder horizontal ausgespannt oder hängen zeltförmig über einen Steg. Gelegentlich ist Kühlung während der Elektrophorese vorgesehen, um Erwärmungen während des Stromdurchganges und damit erhöhten Widerstand sowie Störungen der Trennungen zu vermeiden, andere arbeiten mit einem gewissen Verdunstungseffekt, der dadurch begünstigt wird, daß man Filtrierpapier unter den Dekkel der Apparatur legt, welches das verdampfende Wasser aufsaugt[13].

Die Spannung ist meist 110 V, 220 V bis etwa 500 V, die Stromstärke im elektrischen Feld 0,5 bis 1 mA.

In einzelnen Apparaturen schwebt der Filtrierpapierstreifen frei horizontal und ist nur mit Hilfe seines natürlichen Haftvermögens infolge der Befeuchtung mit Pufferlösung an die Wandung des Elektrodenraumes angeklebt, in anderen ist er in der Mitte durch einen Glasstab gestützt, hängt zeltförmig herab und ist mit seinen Enden an einen feuchten Filtrierpapierstreifen angeklebt (bzw. zusätzlich an Haken befestigt), der zugleich für die Zuführung des Puffers aus den Elektrodenkammern sorgt. Ein System hat die Papierstreifen über Nylonfäden[14] liegen, wodurch ein Durchhängen, also die Ausbildung von stärker feuchten Zonen an der tiefsten Stelle und damit Diffusionserscheinungen innerhalb der getrennten Fraktionen, vermieden wird.

Drei verschiedene Typen von Apparaturen seien beschrieben:

a) GRASSMANN und HANNIG, Horizontalelektrophorese, das Gerät wird durch die Firma Bender & Hobein hergestellt und gehandelt.
b) Der Elektrorheophor nach MACHEBŒUF der Firma Pleuger in Brüssel.
c) Das Spinco-Gerät nach DURRUM der Firma Beckman Instr. GmbH in München.

a) Das Gerät nach GRASSMANN und HANNIG besteht aus einer oder mehreren Kunststoffkammern pro Stromquelle, deren jede einen Innenraum und zwei Elektrodenkammern trägt. Jede von letzteren ist noch in einen äußeren und einen inneren Elektrodenraum unterteilt. Die äußere enthält die Platinelektroden, die innere nimmt die Enden der Papierstreifen auf. Die zwischen den beiden Abteilungen befindliche Öffnung ist durch Glaswolle lose verstopft. Die Filtrierpapierstreifen werden von einer herausnehmbaren Kunststoffbrücke getragen, die Kammern sind durch Glasdeckel verschließbar.

Literatur siehe S. 203

b) Der Electrorheophor besteht aus einer Kammer aus durchsichtigem Plexiglas, die zwei herausnehmbare Elektrodenzellen aufweist, in denen durch Gummischlauchverbindung die Nivellierung des Puffers erreicht werden kann. Die Papierstreifen werden auf Rahmen mit 12 Nylonfäden aufgelegt, die Papierbreite kann bis zu 20 cm gehen, es kann aber auch zweckmäßig in bis zu 10 Streifen unterteilt werden.

c) Das Spincogerät kann 8 Papierstreifen von 30 × 3 cm aufnehmen. Statt dessen jedoch auch einen entsprechend großen Bogen, mit Hilfe dessen zweidimensional getrennt werden kann. Dieses Gerät hat in der Mitte zeltförmig aufgehängte Streifen. Die haubenförmige Kammer besteht aus Plexiglas und hat ein zusammenhängendes Pufferreservoir, das aus zwei Kammern mit Labyrinthsystem besteht.

D. Das Papier

Einzelne Papiersorten haben sich für die Elektrophorese besonders bewährt, z. B. das Papier Whatman 1 sowie Schleicher & Schüll 2043 a. Beide Papiere liegen in den Eigenschaften sehr nahe beieinander. Außerdem für Spezialarbeiten die Papiere OB und 20/150 der Firma Munktell, ebenfalls für Spezialarbeiten die Sorte 2043 b von C. Schleicher & Schüll sowie der Karton 2230 von C. Schleicher & Schüll.

Für routinemäßige Reihenuntersuchungen in den Kliniken benutzt man vor allem die erstgenannten dünneren Papiere von einem Flächengewicht von 80 bis 90 g, wie 2043 a und Whatman 1. Das hat verschiedene Gründe:

1. Ihre geringe Dicke läßt nur wenig Joule-Wärme aufkommen und sorgt für sofortige Ableitung dieser Wärme.
2. Sie sind leichter transparent zu machen als dickere Papiere. Die bei der Papierelektrophorese im Filterpapier auftretenden Haupt- und Nebenerscheinungen sind noch nicht hundertprozentig geklärt.

Slotta, Bril und Ballester[15] geben an, daß bei der Papierelektrophorese der Proteine auf jedes Proteinmolekül während der Elektrophorese vier Kräfte einwirken:

1. *Elektroosmotische,* die eine gleichmäßige Wanderung des Puffers und somit Verschiebung des Proteins von der Anode zur Kathode stören können. Sie werden durch den elektrischen Gegensatz zwischen der negativ geladenen Papierfaser und dem positiv geladenen Puffer verursacht. Da die fixierte negative Ladung des Papiers nicht wandern kann, wandert der Puffer kathodisch.

2. *Elektrophoretische,* die je nach Lage des isoelektrischen Punktes für jede Komponente verschieden sind und die Wanderung der Partikeln im elektrischen Feld bewirken.

3. *Der Sog oder die Pufferströmung,* die durch Verdunstung vom Papierstreifen eintritt; sie hat z. B. auf die Wanderung der Proteine einen deutlichen Einfluß und besteht von den Enden nach der Mitte zu. Die Autoren geben auch Zahlen über die Größe der Verdunstung an dem Papierstreifen:

Tab. 13

Stromdichte mA/cm Papierbreite	Verdampfung aus 1 cm²/Stunde
0	0,12 mg
0,25	0,63 mg
0,25	0,91 mg
0,50	2,57 mg
0,50	3,09 mg
1,00	8,33 mg

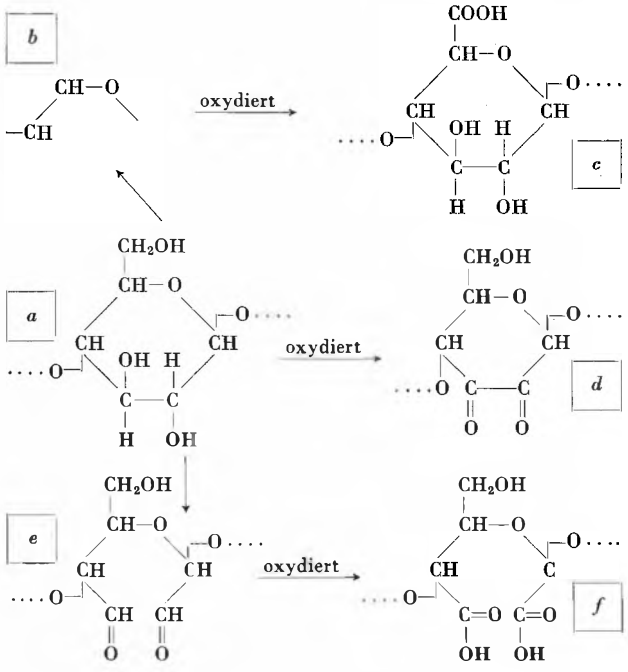
4. *Die Diffusion,* welche die getrennten Banden stark verbreitern kann.

Sog und Elektroosmose können der Elektrophorese parallel gerichtet sein, also die Wanderung begünstigen, meist jedoch verzögern sie die Wanderung. Im sauren Puffer ist die Elektroosmose stark hintangedrängt, entweder durch Absättigung der negativen Ladung des Papiers gegen H-Ionen, wenigstens soweit diese durch den Carboxylgruppengehalt verusacht wird, oder dadurch, daß die Ladung von Papier und Puffer gleichsinnig ist.

Die Entstehung der negativen Ladung im Papier ist insgesamt noch nicht hinreichend geklärt. Vielleicht kann man chemische und physikalische Ursachen dafür verantwortlich machen.

Durch die Erfolge der neueren Celluloseforschung ist uns bekannt, daß Cellulosen bereits im Rohzustand, jedoch immer nach chemischer Aufbereitung, so wie sie die Papierherstellung verlangt, geringe Mengen an Carboxylgruppen tragen, die bei Lintersrohstoffen etwa 1 COOH auf 500 Glucoseeinheiten betragen dürften.

In folgendem Formelschema seien die Oxydationsmöglichkeiten der Faser gezeigt:



Literatur siehe S. 203

Die Behandlung mit Überjodsäure führt zur Oxydationsmöglichkeit *e* und weiterhin zu *f*. Das gleiche findet mit großer Wahrscheinlichkeit bei der Behandlung der Faser mit den in der Papierindustrie üblichen Agenzien statt.

Daneben bestehen noch folgende Möglichkeiten mehr physikalischer Art:

1. Die immer bei Kapillaren zwischen der Kapillarwand und der im Kapillarinnern befindlichen Flüssigkeit entstehende Ladung mit verschiedenen Vorzeichen.
2. Adsorption negativer Ionen aus der Lösung durch die als Kolloid wirkende wassergequollene Papierfaser.

Ebensowenig konnte bislang die sicherlich teilweise damit verknüpfte Faseradsorption gegenüber den Proteinen, vor allem dem Albumin, hinreichend geklärt werden. Von letzterem bleibt immer ein Teil auf dem Papier liegen und muß bei den Globulinfraktionen in Rechnung gestellt werden.

Abgesehen von der durch die negative Ladung des Papiers verursachten Adsorption können u. U. noch andere Faktoren dafür verantwortlich gemacht werden:

1. Bildung einer Art SCHIFFscher Base zwischen den Endaldehydgruppen der Faser und etwaigen Aminogruppen der zu trennenden Stoffe. Bei Proteinen und ihren Bausteinen durchaus möglich[16].
2. Kolloidadsorption an der gequollenen Faser.
3. Bindung durch im Papier vorhandene Verunreinigungen, z. B. Schwermetallionen und freie Fettsäuren.
4. Wasserstoffbrückenbindung mit den OH-Gruppen der Cellulose.

Von uns und verschiedenen Autoren wurden Versuche durchgeführt, Papier so vorzubehandeln, daß die Adsorption vermieden oder zumindest stark reduziert wird.

TISELIUS (1953)[17] veresterte Papier mit Diazomethan, konnte jedoch trotzdem die Adsorption gegenüber Salmin nicht vollständig unterdrücken.

FLODIN[18] veresterte mit 2-Aminoäthylschwefelsäure und erhielt so ionenaustauschende Papiere. Gewisse Proteine, die auf normalem Papier stark adsorbiert wurden, konnten gut getrennt werden bei *p*H-Werten unter ihrem isoelektrischen Punkt.

JERMYN[19] tränkte Papier mit Überjodsäure und kondensierte die entstandenen Aldehydgruppen mit Hydrazinderivaten.

KALLEE[20] tränkte das Papier mit 0,1 bis 0,2 % Gelatine, Serumalbumin und Serumglobulin und stellte danach einen Rückgang der Adsorption beim Studium des jodierten Insulins fest.

MICHL[21] belud die Faser mit fein verteilten Pigmenten: $BaSO_4$, $SrSO_4$, ZnO, $Fe(OH)_3$, MgO, TiO_2. Er konnte keinen Rückgang der Faseradsorption feststellen, eine Beobachtung, die wir aus eigenen, unabhängig davon vorgenommenen Versuchen bestätigen können.

Auch auf mit Farbstoffen getränkten Papieren wurde von mehreren Autoren die Wanderung der Serumproteine studiert.

Wir selbst ließen dem Papier in einer Versuchsreihe folgende Behandlungen angedeihen:

1. Veresterung der Carboxylgruppen durch Diazomethan, d. h. das Diactin der Firma Riedel de Haën.
2. Bindung der Aldehydgruppen durch Formamid,
3. Extraktion des Papieres mit Äther zur Entfernung eventueller freier Fettsäuren,
4. Wäsche mit Säuren zur Entfernung von Schwermetallionen,
5. Wäsche mit Äthylendiamintetraessigsäure zur komplexen Bindung obiger Ionen,
6. Anacetylierung zur Blockierung der OH-Gruppen der Cellulose.

Im Falle der Blockierung der CHO-Gruppen konnten wir zwar einen starken Rückgang der Kupferzahl, d. h. der Reduktion von FEHLINGscher Lösung zu Cu_2O, beobachten, eine Verminderung der Adsorption konnte jedoch nicht festgestellt werden. Am günstigsten wirkte sich die Entfernung bzw. Bindung der Metallionen aus.

Hier und da wurden abwegige Papiere zur Papierelektrophorese herangezogen:

1. *Acetyliertes Papier.*
2. *PVC-Papier in Form des Selecta Rhovyl* von Schleicher & Schüll. Vor allem zur Trennung der Glucoproteide des Serums. Die Ergebnisse waren bislang noch nicht sehr günstig, vielleicht weil die Wanderung nur an der Oberfläche erfolgt. Der bei der Cellulosefaser infolge ihres lokkeren Baues relativ lange Wanderungsweg ist hier wahrscheinlich bei der glatten Faser zu kurz. Recht gute Ergebnisse zeigten sich dagegen bei der kontinuierlichen Elektrophorese[22].
3. *Glasfaserpapier:* BRIGGS, GARNER und SMITH[23] trennten Kohlehydrate in Boratpuffer bei 600 V in ½ bis 3 Stunden. Das Glaspapier wurde zwischen Polythenplatten gehalten; es lag auf einer Schaumgummiunterlage. Das Ganze wurde zwischen Glasplatten durch Holzklammern zusammengehalten. Bei Proteinen wurde die obere Platte durch eine solche ersetzt, auf der eine Schale aus Pyrexglas befestigt war. Damit war die Möglichkeit zum Durchfließen von kaltem Wasser und damit eine Kühlung möglich. – Aus Schweden wurde uns mitgeteilt, daß bei der Elektrophorese eines sehr empfindlichen Enzyms die Adsorption bei Glasfaserpapier der Produktion Schleicher & Schüll sehr viel niedriger war als bei Baumwoll- bzw. Cellulosepapier. Bei der Papierchromatographie fand überhaupt keine Adsorption statt. Der überschüssige Farbstoff ließ sich leicht wieder auswaschen[24].

Die Anwendung anderer als Cellulosepapiere ist vor allem bei der Bestimmung der Glucoproteide erwünscht, da die Überjodsäure-Oxydation bei der Identifizierung auch die Papierfaser zur Oxydation bringt und daher der Untergrund ebenfalls stark rosa gefärbt wird.

E. Auftragen des Serums

Auf den mit dem Puffer befeuchteten Papierstreifen bei dem man zweckmäßigerweise die Auftragslinie wieder etwas abtrocknet, um Diffusionen zu vermeiden. Man trägt nicht ganz bis zur Kante auf, um Diffusionserscheinungen an der Papierkante zu vermeiden. Am besten hält man einen Abstand von 5 mm zur Papierkante.

Man trägt meist 0,01 ml auf mit Hilfe einer Mikropipette oder beim Spincogerät mit Hilfe eines Spezialauftragsstempels, der geschützt ist.

Bei Benutzung größerer Volumina kann man nicht mehr durch Extinktionsmessung auf dem Papier, sondern nur durch Elution quantitativ bestimmen.

Literatur siehe S. 203

F. Pufferlösungen

Man variiert den *p*H-Wert und damit die Zusammensetzung je nach Natur der zu trennenden Stoffe.

Einige sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Tab. 14. Pufferlösungen[25]

Für Serumproteine:

1. Barbituratpuffer, *p*H = 8,6, Ionenstärke = 0,05
   1,84 g Diäthylbarbitursäure
   10,3 g Natriumbarbiturat
2. Barbituratpuffer, *p*H = 8,6, Ionenstärke = 0,075
   2,76 g Diäthylbarbitursäure
   14,45 g Natriumbarbiturat
3. Boratpuffer, *p*H = 8,6
   8,8 g Natriumborat
   4,65 g Borsäure
4. Boratpuffer, *p*H = 9
   7,63 g Natriumborat
   0,62 g Borsäure
5. Phosphatpuffer, *p*H = 7,4
   0,6 g Mononatriumphosphat-Monohydrat
   2,2 g Dinatriumphosphat, wasserfrei

Für Aminosäuren:

Phtalatpuffer *p*H = 5,9
5,10 g saures Kaliumphtalat
0,86 g NaOH

Für Zucker:

CLARKS Boratpuffer, *p*H = 10

Für Fibrinogene aus Plasma:

Phosphatpuffer, *p*H = 9,2

G. Dauer der Elektrophorese

Je nach Trennbarkeit und Wanderungsweg der Stoffe im elektrischen Feld verschieden. Bei Serumproteinen und Normalspannung meist bis 12 Stunden.

H. Quantitative Auswertung

Man nimmt nach der angemessenen Zeit die Streifen heraus, trocknet sie, meist 30 min bei 110 bis 120 °C oder unter der Infrarotlampe und färbt an. Färbungen für klinische Elektrophorese sind in Tab. 15 zusammengestellt.

Einige Autoren empfehlen für die bei Serumproteinen meist angewandte GRASSMANN-HANNIGsche Amidoschwarz-10 B-Färbung, eine Abänderung der Färbung, um starke Färbung des Untergrundes zu vermeiden. Nach Z. PUCAR[26] trocknet man den Papierstreifen bei 105 °C, rollt die Streifen zu je vier spiralenförmig zusammen und kocht sie 2 bis 3 min im bedeckten 250-ml-Becherglas in absolutem Methanol auf dem Wasserbad. Darauf legt man bei etwa 80 °C 4 min in die Farblösung. Zur besseren Sättigung läßt man noch einige Minuten auf einer Glasplatte liegen und entfärbt dann, indem man die Streifen etwa 80 min in 5prozentiger Essigsäure unter mehrmaligem Umschwenken bei etwa 80 °C auf dem Wasserbad beläßt. Die Waschflüssigkeit soll so oft gewechselt werden, bis die eiweißfreien Stellen des Papieres völlig entfärbt sind. GRASSMANN und HANNIG u. a. färben in methanolisch-essigsaurer Lösung an und entfärben auch in der gleichen Art. Das Protein bleibt gefärbt, da der Farbstoff an ihm wie an einer Wollfaser haftet, das Papier entfärbt sich wieder bis zu einer schwachen Restfarbe des Untergrundes, die entweder durch Proteinspuren im Papier oder durch eine gewisse substantive Anfärbbarkeit der Faser durch den Disazofarbstoff verursacht wird. PETERS und VUYLSTEKE[26a] empfehlen die Entfärbung bei 65 °C mit 1% Essigsäure, da dann das Papier heller wird.

Zur weiteren quantitativen Auswertung stehen drei Methoden zur Verfügung:

1. Die Elution und kolorimetrische Ermittlung des Gehaltes.
2. Die Reflektionsmethode.
3. Die Messung der Extinktionen auf dem transparent gemachten Papier.

1. Elutionsmethode. Den gefärbten oder ungefärbten Streifen schneidet man in Zonen, die den Fraktionen entsprechen. Bei ungefärbten Streifen muß ein Parallelstreifen zur Fixierung der Lage der Banden gefärbt werden.

Man eluiert mit dem jeweils zuständigen Lösungsmittel, z. B. bei der Proteinelektrophorese des Serums:

1-*n* NaOH in 50% Äthanol + 0,25% Komplexon.

Vorteil der Methode gegenüber der Messung auf dem Papier ist die Tatsache, daß die gemessenen Extinktionen dem BEERschen Gesetz folgen.

Auswertung: durch Kolorimetrie oder besser durch Spektrophotometer.

2. Reflektionsmethode: wird relativ selten benutzt.

3. Messung auf dem Papier: Zu diesem Zweck muß das Papier möglichst stark transparent gemacht werden.

Transparenzöle: Paraffinöl + Bromnaphtalin nach GRASSMANN und HANNIG[27].

Glycerin, Paraffinöl allein. Daneben der Herbopanlack nach BARROLLIER[28]. Dieser besteht aus zwei Komponenten und zeigt eine Nachpolymerisation, so daß er nach einigen Stunden erstarrt ist und nicht mehr benutzt werden kann. Man muß ihn also immer restlos verbrauchen. Vorteil: fester Lack, der Streifen braucht bei Aufbewahrung zwecks Dokumentation nicht entfettet zu werden.

Bei allen Tränkmitteln ist wichtig, daß der Brechungsindex möglichst nahe bei dem der Cellulosefaser = 1,51 liegt.

Zu beachten: Der Streifen muß absolut trocken sein, um Trübungen zu vermeiden, und die Luft muß völlig entweichen. Zwei Methoden führen zu diesem Ziel:

1. Tauchen mit nur einer Längsseite und Hochsaugenlassen des Tränkmittels durch Kapillarwirkung,
2. Tränkung im Vakuum, z. B. in dem von Bender & Hobein in den Handel gebrachten Spezialapparat.

Zur Extinktionsmessung ist heute bereits eine Anzahl von Geräten im Handel, die teilweise nur die Extinktionen messen, welche dann auf Millimeter-Papier graphisch dargestellt werden, wonach die Messung der von den einzelnen Fraktionen eingenommenen Flächen unter Berücksichtigung der GAUSSschen Fehlerkurven erfolgt sowie ihre anteilige Berechnung. Es gibt jedoch auch Geräte, welche die Kurven bereits automatisch aufzeichnen.

Literatur siehe S. 203

Die Messung der Extinktionen auf dem Papier bedingt eine Umwandlung des LAMBERT-BEERschen Gesetzes, das in seiner klassischen Form nur für gefärbte *Flüssigkeiten* Gültigkeit hat:

$$\text{Extinktion} = E = \ln \frac{\text{einfallende Lichtmenge}}{\text{ausfallende Lichtmenge}}$$

= Farbkonzentration in g/Liter × Schichtdicke × Konstante.

GRASSMANN und HANNIG[29] wandeln die Formel für den transparenten Streifen um, indem sie die Schichtdicke aus der Formel eluieren. Die Konzentration ist dann $C = \frac{a}{v}$, wobei v das Gesamtvolumen der Flüssigkeit und a die darin gelöste Gewichtsmenge darstellt.

Da man v auch durch $f \cdot d$ ersetzen kann (f = Küvettenfläche senkrecht zum durchfallenden Lichtstrahl, d = Schichtdicke), so resultiert:

$$E = k \cdot \frac{a}{v} \cdot d$$

$$= k \cdot \frac{a}{f \cdot d} \cdot d$$

$$= k \cdot \frac{a}{f}$$

$$= k \cdot c \cdot d.$$

Tab. 15. Färbeverfahren in der Papierelektrophorese

A. Proteine

1. *Bromphenolblau*

0,1 g Bromphenolblau
50 g Zinksulfat
50 ml Eisessig
mit dest. Wasser zu einem Liter aufgefüllt.
Arbeitsmethodik: 30 min das Pherogramm bei 110–120 °C trocknen
16 Stunden in das Farbbad einlegen
5 min mit 1–2prozentiger Essigsäure waschen
5 min mit 2prozentiger Essigsäure waschen
10 min mit 2prozentiger Essigsäure waschen
2 min mit einer Lösung waschen, die 2% Natriumacetat und 10% Essigsäure enthält.
Abpressen, trocknen während 10 min bei 120 °C. In bekannter Weise mit dem Transparenzöl tränken, 2 Stunden belassen, abpressen, Vornahme der Messung, Entölen.

2. *Amidoschwarz 10B*

Analoge amerikanische Marken:
Naphthalene Blue Black 12B. 200 (ICI)
Pontacyl Blue Black SX (Dupont)
Buffalo Black NBR (National Aniline)
Gesättigte Lösung in Methanol, das 10% Eisessig enthält. Darin anfärben, nach der Originalvorschrift kalt, 10 min trocknen.
Mit Methanol, das 10% Eisessig enthält, waschen, bis der Untergrund hellblau geworden ist.
Lufttrocknen.
Variationen: Nach PUCAR: Trocknung des Streifens bei 105 °C,
Kochen in absolutem Methanol während 2–3 min auf dem Wasserbad,
Färben während 4 min bei 80 °C,
Entfärben durch mehrmaliges Erwärmen auf 80 °C mit 5prozentiger wäßriger Essigsäure.
PETERS und VUYLSTEKE:
Färbung mit einer Lösung von:
5–6 g Amidoschwarz in 1 Liter Flüssigkeit aus 4 Vol. Methanol, 5 Vol. Wasser und 1 Vol. Eisessig bei Normaltemperatur.
Entfärbung durch Erwärmen mit 1prozentiger Essigsäure bei etwa 65 °C.

3. *Azocarmin G*

Gesättigte Lösung in 50prozentigem Methanol mit 10% Eisessig.
Arbeitsmethodik: 10 min in dieser Lösung färben, Entfärbung durch Behandlung mit Methanol während 5 min und Behandlung mit 10prozentiger Essigsäure während 5 min.

B. Lipide

1. *Ölrot O* (National Aniline) nach DURRUM 1952
Gesättigte Lösung in 16prozentigem Alkohol, die Lösung muß 16 Stunden bei Raumtemperatur stehen, wird dann filtriert und ist gebrauchsfertig.
Man färbt über Nacht an und wäscht kurz mit Wasser.

2. *Ölblau N* (National Aniline)
Die Zubereitung der Farblösung erfolgt wie oben. Anfärbung durch Einlegen in die Farblösung während 4 Stunden.

3. *Sudanschwarz*
60prozentiger Alkohol wird mit dem Farbstoff bei Siedetemperatur gesättigt. Man läßt abkühlen und filtriert zweimal.
Anfärbung durch Einlegen in die Lösung während 3 Stunden.
Wäsche: dreimal je 15 min in 100 ml 50prozentigem Alkohol.

C. Glucoproteide

Herstellung der Lösungen:

a) Perjodsäure: 1,2 g Perjodsäure werden in 30 ml dest. Wasser gelöst, dazu 15 ml einer 1/5-mol. Lösung von Natriumacetat gegeben und 100 ml Äthanol.
Die Lösung hält sich im Dunkeln mehrere Tage.

b) Reduktionslösung: 5 g KJ und 5 g Natriumthiosulfat werden in 100 ml dest. Wasser gelöst, unter Rühren gibt man dazu 150 ml Äthanol und 2,5 ml 2-*n* HCl.
Die Lösung muß immer frisch bereitet werden.

c) Fuchsin-Sulfitlösung: 2 g Fuchsinbase werden in 400 ml siedendem dest. Wasser gelöst, auf 50 °C abgekühlt und filtriert. Zum Filtrat gibt man 10 ml 2-*n* HCl und 4 g Kaliummetabisulfit. Man verstöpselt und läßt über Nacht kühl im Dunkeln stehen. Dann gibt man 1 g Entfärbungskohle zu, filtriert und gibt dann 10 ml oder mehr 2-*n* HCl hinzu, bis eine auf Glas getrocknete Probe nicht mehr rot wird.
Die Lösung muß verschlossen im Dunkeln stehen.

d) Sulfitwäsche: 100 ml dest. Wasser, 1 ml konz. HCl, dazu 0,4 g Kaliummetabisulfit.

Arbeitsmethodik: Man wäscht den Streifen zuerst in Äthanol, dann 5 min in der Perjodsäurelösung, dann mit 70prozentigem Äthanol. Darauf legt man ihn für 5–8 min in die Reduktionslösung und wäscht darauf erschöpfend in 70prozentigem Äthanol.
Dann legt man ihn für 25–45 min in die Fuchsinbisulfitlösung, wäscht darauf dreimal im Sulfitwaschwasser, entwässert durch Äthanol und trocknet auf einer Glasplatte.

Literatur siehe S. 203

Der transparent gemachte Streifen liegt zwischen zwei Glasplatten, die man zweckmäßigerweise vorher auch mit dem Transparenzmittel bestreicht. Er wird dann in das Auswertegerät eingelegt und millimeterweise an einem Spalt vorbeigeführt. Die Absorptionen werden durch ein Photoelement gemessen, das an ein Galvanometer angeschlossen ist. Die Messungen müssen in monochromatischem Licht erfolgen, bei Amidoschwarz 10B z. B. bei 578 mμ, bei Bromphenolblau desgleichen, bei Azokarmin und Ninhydrin bei 546 mμ.

J. Anwendungen

In der Klinik spielt vor allem die übliche Serumelektrophorese des Albumins und der Globuline eine Rolle, die heute bereits bekanntlich eine Routinemethode in den verschiedensten Kliniken geworden ist, da sich herausgestellt hat, daß bei gewissen Krankheitsbildern der Leber, des Blutes und des Herzens Veränderungen im Globulingehalt eintreten, vor allem das γ-Globulin wird erhöht, auf Kosten des Albumins. Da jedoch die Proteine im Blut noch andere Bestandteile binden, z. B. Lipoide und Kohlehydrate, ging das weitere Interesse dahin, auch diese Bestandteile zu erfassen, es wurde die sogenannte «Triaselektrophorese» eingeführt. Die Lipoide sitzen vor allem an der α_1 und β_1-Fraktion der Globuline, die proteingebundenen Zucker hauptsächlich am Albumin und der α_1-Globulinfraktion.

Die weiter vorn bereits behandelten Färbeverfahren für Protein, Lipoide und Kohlehydrate (Tab. 15) ermöglichen auch die Erkennung von Schwankungen des Blutlipoidgehaltes, wie sie z. B. bei Stoffwechselerkrankungen vorkommen, und des Glucoproteidgehaltes, bei entzündlichen Erkrankungen. Als proteingebundene Kohlehydrate haben sich z. B. Mannose, Galaktose und Acetylglucosamin nachweisen lassen.

Der Begriff der «Triasfärbung» wurde zuerst von WUNDERLY und PILLER[30] geprägt und ist heute allgemein eingeführt. Die Methode besteht darin, daß man drei Elektrophoresestreifen mit den jeweils zuständigen, bereits erwähnten Farbstoffen anfärbt, bei der Glucoproteidfärbung stört dabei die Tatsache, daß auch die Papierfaser durch Perjodsäure oxydativ unter Bildung von Aldehydgruppen geschädigt wird, sie färbt sich rosa an.

Versuche, das Papier durch PVC-Papier oder durch Glasfaserpapier zu ersetzen, sind bereits mehrfach gemacht worden. Sie sind jedoch noch in den Anfängen begriffen.

Die Auswertung der Streifen für die Triaselektrophorese erfolgt meistens durch Transparenzmessung.

Eine Reihe anderer klinisch interessanter Körperflüssigkeiten wurde bereits zu routinemäßigen und forschenden Untersuchungen herangezogen:

Liquor cerebrospinalis
Kammerwasser des Auges
Magensaft
Harn
Kantharidenblasenflüssigkeit

Bei Liquor ist infolge seines minimalen Proteingehaltes, der etwa nur $^1/_{80}$ des Serumproteingehaltes beträgt, eine Einengung unerläßlich, die auf die verschiedensten Arten erfolgt:

a) Dialyse gegen Kollidon[31].
b) Dialyse gegen Dextran[31].
c) BÜCHER, MATZELT und PETTE[32]. Durch Acetonfällung bei niedrigen Temperaturen im Kühlraum, dadurch wird die zur Elektrophorese notwendige Konzentration von etwa 2 bis 5% erreicht.
d) Ultrafiltration nach EVERBECK[33], d. h. Filtration durch eiweißdichtes Ultrafeinfilter unter Anwendung von Unterdruck.
e) ESSER, HEINZLER und WILD[34]. Kombination von Dialyse und Eindickung unter Anwendung eines Ultrafilters.
f) Einengung durch Kollodiumhülse nach MIES[35]. Es wird mit Hilfe eines Reagenzglases und einer 4prozentigen Kollodiumlösung eine Nitrocellulosehülse hergestellt, die zur Dialyse benutzt wird.

Interessante Arbeiten auf dem Gebiet der Fermente liegen bereits in größerer Anzahl vor (siehe Tab. 16)

Kohlehydrate lassen sich als Borsäurekomplexe trennen, d. h. in Boratpuffern, was bereits eine Anzahl von Arbeiten beweisen. Bei einfachen Zuckern scheint dabei die Konfiguration eine Rolle zu spielen, es ließ sich mit anodischer Wanderungsrichtung folgende Reihenfolge beobachten[36]: Maltose – Xylose – Ribose – Glucose + Fruktose – Arabinose – Galaktose.

Auch Glycerin, Glykol und Mannit, weiterhin Protocatechualdehyd, Pyrogallol und Tannin ließen sich bei bestimmter Boratkonzentration trennen[37].

Nukleinsäuren wurden mit und ohne Markierung durch ^{32}P getrennt. Es liegen Arbeiten vor von KANNGIESSER[38], WIELAND und BAUER[39], DIMROTH und Mitarbeiter[40] sowie MAURER und Mitarbeiter[41].

Tab. 16. Einige Arbeiten auf dem Gebiet der Fermente

Art des Ferments	Ursprung	Autor	Literaturstelle
Amylase, Proteinase, Phosphatase .	Pilzkulturen	WALLENFELS	*Biochem. Z. 321* (1950) 189
		WALLENFELS und PECHMANN	*Angew. Chem. 63* (1951) 44
Insulin (roh)	Bauchspeicheldrüse	STEIGERWALD und SCHÜTTE	*Klin. Wschr. 31* (1953) 385
Pepsin, Kathepsin, Lab	Magen	NORPOTH, SURMANN und CLÖSGES	*Klin. Wschr. 31* (1953) 1005
Luciferin	*Cypridina*	TSUGI, CHASE und HARVEY	*Fed. Proc. 13* (1954) 311
Amylase, Invertase, Maltase, Transfructosidase, Transglucosidase . .	*Aspergillus oryzae*	PAZUR	*Fed. Proc. 13* (1954) 272

Literatur siehe S. 203

Auch Ribo- und Desoxyribonukleinsäuren wurden getrennt, da sie verschiedene Wanderungsgeschwindigkeit im elektrischen Feld aufweisen.

Irving und Irving bearbeiteten Nukleoproteide aus Cytoplasma und Zellkernen von Rattenlebern. Auch Hefenukleinsäuren wurden bereits mehrfach bearbeitet.

Aminosäuren sind bei geeigneter Pufferauswahl leicht im elektrischen Feld trennbar, desgleichen Alkaloide, z. B. liegen Arbeiten vor von Deckers und Schreiber[42].

Scholz und Hagedorn[43] untersuchten alkaloidhaltige Drogenextrakte, auch Burma und andere lieferten Publikationen[44]. Die Papierelektrophorese anorganischer Kationen wurde von Lederer mit dem Spezialausdruck *Ionophorese*, als einer Wanderung kleiner Ionen, belegt.

Es liegen Arbeiten über eine Anzahl von Schwermetallionen als freie oder auch komplexe Ionen vor sowie über seltene Erden. Sansoni und Klement trennten die verschiedensten Phosphate papierelektrophoretisch.

Es könnten noch eine große Anzahl von Beispielen angegeben werden. Wunderly gibt in seinem Buch *Die Papierelektrophorese* eine große Anzahl wertvoller Hinweise auf Literaturstellen[45]. Weitere sind in den Literaturzusammenstellungen von C. Schleicher & Schüll zu finden[46].

K. Papierelektrophorese mit erhöhter Spannung

Der Wunsch, die langen Zeiten der Elektrophorese zu erniedrigen, führte dazu, Spezialgeräte mit erhöhter Spannung zu bauen, in denen Trennungen in z. T. erheblich kürzerer Zeit durchgeführt werden können. Infolge der erhöhten Entwicklung von Joule-Wärme bei stärkerem Stromdurchgang ist bei fast allen Systemen auf Kühlung großer Wert gelegt, die bei den älteren Geräten meist durch organische Flüssigkeiten erzeugt wird, bei den Geräten neuerer Bauart durch strömendes Wasser oder durch strömende Sole.

Die Spannung ist stark erhöht, bei Wieland[47] z. B. bis zu 2500 Volt zwischen den Elektrodengefäßen, bei Westphal[48] bis zu 10000 Volt.

Wieland gibt folgende Zahlen für die von Wieland und Pfleiderer ausgearbeitete Apparatur[47] an:

Spannung zwischen den Elektrodenräumen: 2500 Volt
Spannungsgefälle 60 Volt/cm
*p*H des Puffers 6,5 (100 ml Pyridin, 10 ml Eisessig, 890 ml Wasser)
Stromstärke 2,5 mA/cm Streifenbreite

Spannung zwischen den Elektrodenräumen: 1400 Volt
Spannungsgefälle 20 Volt/cm
*p*H des Puffers 8,6 = 0,075 mol Veronalpuffer
Stromstärke 80 bis 100 mA/cm Streifenbreite

Durch die starke Verkürzung der Elektrophoresezeit wird die Diffusion innerhalb der getrennten Banden stark verringert und die Möglichkeit gegeben, Trennungen auch empfindlicher Substanzen in relativ kurzer Zeit durchzuführen. — Die Temperatur steigt bei richtiger Kühlung nicht über + 5° C.

L. Präparative Elektrophorese

Nach mehreren Verfahren gelingt auch die elektrophoretische Trennung größerer Stoffmengen im mikropräparativen Maßstab.

Die Überleitung von den üblichen Dimensionen des dünnen Papierstreifens auf größere Mengen wird geboten durch die Benutzung größerer Bogen in dazu geeigneter Apparatur, etwa derjenigen von Durrum, dem sogenannten Spincogerät der Firma Beckman.

Auch die Benutzung dickerer Papiere und Kartons ist bereits häufiger empfohlen worden.

Beispiel: Schultze und Biel[49]: Benutzt wurden fertig gelieferte Streifen Nr. 2230 von Schleicher & Schüll, 8 × 30 cm, die bei einer Dicke von 2 mm im feuchten Zustande etwa 100 mg pro Karton aufnehmen können = 1 ml Flüssigkeit.
Arbeitsbedingungen: Michaelis-Puffer vom *p*H 8,6, etwas abgewandelt, von einer Ionenstärke 0,05. Angelegte Spannung an den Elektroden: 300 Volt. Spannungsabfall von den Elektroden bis zum Streifenende: 80 Volt. Feldstärke: 9 Volt/cm. – Temperatur: 6 °C in Kühlraum mit umlaufendem Kühlwasser. Weiteres siehe Originalliteratur.

Zur Bearbeitung größerer Flüssigkeitsmengen bis zu 4 ml eignet sich die präparative Elektrophoreseapparatur nach Bockemüller und Rebling, die mit einer präparativen Elektrophoresesäule aus Plexiglas arbeitet, 220 V Netzspannung über Gleichrichterapparatur und 30 bis 70 mA, die einem Stromdurchgang von etwa 4 bis 9 mA pro cm^2 entsprechen. Als Trägermaterial dient im Starmix zerkleinertes 2043 b, also ein noch faseriges Material von Papiernatur, pulverförmige Cellulosen eignen sich weniger.

Zur Auftrennung relativ großer Flüssigkeitsmengen eignen sich vor allem die kontinuierlich arbeitenden Geräte, wie sie z. B. von Durrum einerseits sowie von Grassmann und Hannig andererseits entwickelt wurden und von den Firmen Shandon sowie Bender & Hobein in den Handel gebracht werden.

Das Prinzip ist bei beiden Gerätetypen ungefähr das gleiche: Ein vertikal hängender Papierbogen geeigneter Größe mit Zacken zum Abtropfen am unteren Ende wird von oben nach unten von Puffer durchströmt und steht unter dem Einfluß zweier Elektroden an den Seiten des Gerätes. Der Bogen taucht oben in das Puffergefäß ein. An einem definierten Punkt des Papierbogens wird das zu trennende Gemisch durch Kapillare kontinuierlich zugeführt und unter der Einwirkung des Stromes in seine Komponenten zerlegt.

Die einzelnen Fraktionen tropfen mit dem Puffer in die den einzelnen Zacken zugeordneten Auffanggefäße, wo sie aufgearbeitet werden können. Der getrocknete und angefärbte Papierbogen ist gewissermaßen «Wegweiser». Er zeigt die Wanderungsrichtung der einzelnen Fraktionen an und das bzw. die betreffenden Auffangrohre, in dem sich die Komponenten befinden.

Eine gewisse natürliche Grenze ist der Wanderung durch die naturgegebene Verlangsamung infolge der Porenverstopfung gegeben, für die es noch keine hinreichende Erklärung gibt. Dieser «Brücken- oder Ge-

Literatur siehe S. 203

wölbeeffekt» beruht vielleicht auf einer Kapillarverstopfung durch Gasblasen oder feinste Schleimpartikeln.

Die Elphorgeräte werden heute in zwei verschiedenen Typen gebaut, die sich durch ihre Größe unterscheiden, das Elphor-V-Gerät und das Elphor-Va-Gerät.

Papiere für die Elphorgeräte nach GRASSMANN *und* HANNIG

Elphor H	Schleicher & Schüll Nr.	2043a Mgl
Elphor V	Schleicher & Schüll Nr.	2040a M
		2040b M
		2043a Mgl
		604 L/90
Elphor Va	Schleicher & Schüll Nr.	2040a M
		2040b M
		604 L/90

Eine Abwandlung dieser Apparatur, die sich bei geringerer Anzahl von Zacken bzw. Auffanggefäßen besonders zur Trennung von Huminsäuren als geeignet erwies, arbeitet mit einem sehr weichen Karton Nr. 2453b von Schleicher & Schüll. Das Gerät wurde von LAUER in Heidelberg entwickelt. Es wird von der Firma Dr. Virus in Bonn vertrieben.

Literatur

[1] CH. WUNDERLY, *Die Papierelektrophorese*, Aarau/Frankfurt am Main 1954.
[2] G. HAUGAARD und TH. D. KRONER, *J. Amer. Chem. Soc. 70* (1948) 2135.
[3] TH. WIELAND und E. FISCHER, *Naturwiss. 35* (1948) 29.
[4] TH. WIELAND, *Angew. Chem. 60* (1948) 250.
[5] H.-D. CREMER und H. TISELIUS, *Biochem. Z. 320* (1950) 273.
[6] F. TURBA und H. J. ENENKEL, *Naturwiss. 37* (1950) 93.
[7] W. GRASSMANN und K. HANNIG, *Naturwiss. 37* (1950) 397.
[8] E. DURRUM, *J. Amer. Chem. Soc. 72* (1950) 2943.
[9] R. J. BLOCK, E. L. DURRUM und G. ZWEIG, *A Manual of Paper Chromatography and Paper Electrophoresis*, New York 1955.
[10] H. G. NOLLER, *Klin. Wschr. 1954*, 588.
[11] J. KUNKEL und R. SLATER, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 80* (1952) 42. A. GORDON, B. KEIL und K. SEBESTA, *Nature 164* (1949) 499. Q. PENISTON, H. AGAR, J. MCCARTHY, *Anal. Chem. 23* (1951) 994. A. GORDON und P. REICHART, *Biochem. J. 48* (1951) 569. P. GRABAR und C. WILLIAMS, *Biochim. Biophys. Acta 10* (1953) 193. P. GRABAR, *Bull. Soc. Chim. Biol. 36* (1954) 65.
[12] E. NIKKILÄ, E. HAATHI und R. PESOLA, *Acta Chem. Scand. 7* (1953) 1222.
[13] M. MACHEBŒUF, J. M. DUBERT, P. REBEYROTTE, *Bull. Soc. Chim. Biol. 35* (1953) 346.
[14] Kammer nach MACHEBŒUF, Hersteller: Firma Pleuger, Brüssel (Belgien).
[15] K. H. SLOTTA, S. BRIL und A. BALLESTER, *Z. physiol. Chem. 296* (1954) 141.
[16] A. R. PATTON, E. M. FOREMAN und P. C. WILSON, *Science 110* (1949) 593.
[17] A. TISELIUS und P. FLODIN, *Advances Protein Chem. 8* (1953) 461.
[18] P. FLODIN, siehe [17]
[19] M. A. JERMYN und R. THOMAS, *Nature 170* (1953) 728.
[20] E. KALLEE, *Z. Naturforsch. 7B* (1952) 661.
[21] H. MICHL, *Mh. Chem. 83* (1952) 210, 737.
[22] H. STEGEMANN, *Naturwiss. 43* (1956) 518.
[23] D. R. BRIGGS, E. F. GARNER und F. SMITH, *Anal. Chem. 28* (1956) 1333.
[24] Ciba Symposium: *Paper Electrophoresis*, S. 60-2, Verlag Churchill, London 1956.
[25] R. J. BLOCK, E. L. DURRUM und G. ZWEIG, *A Manual of Paper Chromatography and Paper Electrophoresis*, S. 406-7. New York 1955.
[26] Z. PUCAR, *Z. physiol. Chem. 296* (1954) 62.
[27] W. GRASSMANN, K. HANNIG, M. KNEDEL, *Dtsch. med. Wschr. 76* (1951) 333; *Naturwiss. 37* (1950) 496.
[28] J. BARROLLIER, *Naturwiss. 42* (1955) 126.
[29] W. GRASSMANN und K. HANNIG, *Klin. Wschr. 1954*, 838.
[30] CH. WUNDERLY und S. PILLER, *Klin. Wschr. 1954*, 425.
[31] A. DITTMER, *Papierelektrophorese*, S. 57, Jena 1956.
[32] TH. BÜCHER, D. MATZELT und D. PETTE, *Klin. Wschr. 30* (1952) 325.
[33] H. EVERBECK, *Klin. Wschr. 1950*, 692.
[34] H. ESSER, F. HEINZLER und H. WILD, *Klin. Wschr. 30* (1952) 228.
[35] H.-J. MIES, *Klin. Wschr. 31* (1953) 159.
[36] J. BÖSEKEN, *Advances Carbohydrate Chem. 4* (1949) 189.
[37] H. MICHL, *Mh. Chem. 82* (1951) 489., *83* (1952) 1.
[38] W. KANNGIESSER, *Naturwiss. 38* (1951) 503.
[39] TH. WIELAND und L. BAUER, *Angew. Chem. 63* (1951) 511.
[40] K. DIMROTH, L. JAENICKE und I. VOLLBRECHTSHAUSEN, *Z. physiol. Chem. 289* (1952) 71.
[41] M. DEIMEL und W. MAURER, *Naturwiss. 39* (1952) 488.
[42] W. DECKERS und J. SCHREIBER, *Naturwiss. 40* (1953) 553.
[43] E. SCHOLZ und P. HAGEDORN, *Dtsch. Apotheker-Ztg. 3* (1953) 81.
[44] D. BURMA, *Naturwiss. 41* (1954) 19.
[45] CH. WUNDERLY, *Die Papierelektrophorese*, Aarau/Frankfurt am Main 1954.
[46] C. Schleicher & Schüll, Dassel, Literaturzusammenstellung I bis V (1946 bis 1955), Selbstverlag.
[47] TH. WIELAND und G. PFLEIDERER, *Angew. Chem. 67* (1955) 257.
[48] G. WERNER und O. WESTPHAL, *Angew. Chem. 67* (1955) 251. G. WERNER, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas 74* (1955) 613.
[49] H. E. SCHULTZE und H. BIEL, *Behringwerk-Mitteilungen*, Heft 30. Verlag N. G. Elwert, Marburg an der Lahn.

Schluß folgt

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Verbesserte titrimetrische Bestimmung von Bor in Eisenmetallen*

Schon ein sehr geringer Gehalt an Bor kann die Eigenschaften von Stählen und Gußeisen erheblich verändern; deshalb ist auch die Anwesenheit dieses Elementes in Roheisen von Bedeutung. Bereits im Jahre 1921 hatte R. WALTER[1] eine günstige Wirkung sehr geringer Borgehalte auf die Härtbarkeit von Stahl festgestellt. Aber erst seit 1939 beschäftigte man sich gründlicher mit dem günstigen Einfluß eines Borzusatzes zu Stählen[2]. Durch zahlreiche Arbeiten wurde in der Folge ermittelt, daß ein Borgehalt die Eigenschaften von Einsatz- und Vergütungsstählen wesentlich verbessern kann. Die Größenordnung eines solchen Zusatzes geht daraus hervor, daß nach geltenden Normen ein Stahl dann in die Kategorie der «*borhaltigen Stähle*» einzuordnen ist, wenn er einen

* Eingegangen am 20. Juni 1957.

[1] R. WALTER, U.S. Pat. Nr. 1159388 (16. Dezember 1924).

[2] Zur Entwicklung des Borstähle vgl. A. KOHN, *Rev. Métallurgie 56* (1949) 859.

Mindestgehalt von 0,0005% Bor aufweist. Nach verschiedenen Literaturangaben[3] soll bis zu Borgehalten von etwa 0,0008% die höchste Steigerung der Härtbarkeit zu erreichen sein. Stähle mit höheren Borgehalten, etwa über 0,0015%, sollen Verformungsschwierigkeiten durch Warmbrüche ergeben. Diese Werte sind allerdings umstritten, und es wurden auch Mindestgehalte an Bor von 0,008% für eine eindeutige Verbesserung der Härtbarkeit gefordert[4]. Nach anderen Angaben[5] erhöhen 0,001 bis 0,002% Bor beträchtlich diese Eigenschaft. Für die Beschleunigung der Kohlenstoff-Diffusion, insbesondere bei Einsatzstählen, wurden Borzusätze bis zu 0,5% empfohlen[6]. Für diese Verschiedenheiten scheinen die Bedingungen des Härtens von entscheidendem Einfluß zu sein.

Bor ist kein Carbidbildner; es fördert vielmehr das Kornwachstum des Austenits und setzt in ähnlicher Weise wie Molybdän und Nickel die kritische Abkühlungsgeschwindigkeit herab. Mit einem sehr geringen Zusatz an Bor vermag man deshalb wesentliche Anteile an Legierungselementen einzusparen. Dazu wurde für manche Stähle ein Borgehalt von 0,0030 bis 0,0048 als günstig angegeben[7]. So lassen sich durch 0,0012% Bor 1,33% Nickel, 0,13% Chrom und 0,04% Molybdän einsparen. Es ist dazu aber ein Mangangehalt von mindestens 0,6% erforderlich[3]. Über die Wirkungsweise des Bors wurde eine ganze Reihe von Theorien veröffentlicht[2].

Die Bearbeitbarkeit von Borstählen ist im allgemeinen besser als die der üblichen legierten Stähle, da sie weniger Legierungskomponenten enthalten und die erforderliche thermische Behandlung deshalb einfacher ist. Bezüglich der Kriechfestigkeit von Borstählen bei hohen Temperaturen wurden zwar auch ungünstige Ergebnisse bekanntgegeben[2], doch hat sich verschiedentlich ein Borgehalt von 0,1 bis 0,2% zur Erhöhung der Warmfestigkeit als vorteilhaft gezeigt.

Bor in *Gußeisen* ist gleichfalls von Bedeutung. Bei Schalenhartguß erzielt man mit Borzusätzen von 0,025 und 0,05% sowohl eine Steigerung der Oberflächenhärte als auch eine Gefügeverfeinerung vom Rand zum Kern hin[8]. Die Korrosionsbeständigkeit von Gußeisen soll durch einen Zusatz von Bor gleichfalls erhöht werden. Ein vorzugsweise gegenüber der Wirkung von Rauchgasen beständiges Gußeisen soll zweckmäßig 0,05 bis 0,08% Bor enthalten[9].

Diese wenigen Beispiele zeigen bereits die große Bedeutung, die ein geringer Borgehalt von Eisenmetallen besitzt. Es ist dabei aber insbesondere zu beachten, daß Bor ein *Sprödelement* ist und daß ein etwas höherer Gehalt auf Eisenmetalle einen sehr ungünstigen, versprödenden Einfluß ausüben kann.

Aus allen diesen Gründen ist es wichtig, den Borgehalt von Rohstoffen, Zwischen- und Fertigprodukten so genau wie möglich zu kennen. Überdies müssen auch sehr geringe Gehalte schnell und mit großer Genauigkeit erfaßt werden können. Es ist daher begreiflich, daß eine ganze Anzahl entsprechender Analysenmethoden besteht.

So wurden bereits früher titimetrische, gravimetrische und colorimetrische Methoden angegeben[10]. Als Bericht Nr. 226 des Chemikerausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute wurde von H.G. Short[11] eine Übersicht über maßanalytische, colorimetrische und spektralanalytische Bestimmungsverfahren gegeben. Echelles-Spektrographen wurden gleichfalls zur Bestimmung geringer Borgehalte in Stahl herangezogen[12]. Vielfach wird jedoch als Standardverfahren für die Bestimmung des Bors eine Methode angesehen[11], die darin besteht[13], daß die Probe in einer möglichst kleinen Menge Säure gelöst wird, daß man dann Methanol zusetzt und in einem Strom von Methanoldampf destilliert; hierbei wird das Bor als Methylborat übergetrieben. Nachdem man das Destillat alkalisch gemacht und das Methanol verflüchtigt hat, wird das Bor in Gegenwart von Mannit titriert.

Diese vielfach angewendete Methode haben wir nun dahingehend verbessert, daß wir bei der Titration mit Natronlauge nicht mit einem Indikator, sondern vielmehr mit einem *p*H-Meter arbeiten. Man erreicht damit nicht nur eine Erhöhung der Genauigkeit, sondern auch eine solche der Erfassungsgrenze um etwa eine halbe bis eine ganze Zehnerpotenz.

Die Anwendung des *p*H-Meters verbessert die Methode deswegen, weil mit einem Indikator der Farbumschlag nicht mit der gleichen Genauigkeit bestimmt werden kann. Überdies läßt die Änderung der Azidität nach der Zugabe von Mannit den zu erwartenden Verbrauch an Titrierflüssigkeit abschätzen, so daß auch bei niedrigeren Borgehalten ein Übertitrieren vermieden wird. Das benutzte *p*H-Meter soll auf mindestens 0,02 Einheiten ablesbar sein; dies ist insbesondere bei tiefen Borgehalten von Bedeutung. Zweckmäßig wird die Flüssigkeit während des Titrierens mit einem Magnetrührer gut durchmischt. Damit gelangen keine störenden Luftblasen in die Lösung und deswegen auch keine Kohlensäure; bei genügend rascher Arbeitsweise kann deshalb auf ein kohlensäurefreies Schutzgas verzichtet werden.

Bei Stählen mit niedrigem Borgehalt sind mit einer Einwaage von 10 g und Verwendung einer Mikrobürette noch 0,00025% Bor erfaßbar; die Analysengenauigkeit

[3] Vgl. E. Theis, *Stahl u. Eisen 74* (1954) 412, 455; ebenso K. J. Irvine, F. B. Pickering, W. C. Heselwood und M. Atkins, *J. Iron Steel Inst. 186* (1957) 54.

[4] IRSID, *Rev. Métallurgie 47* (1950) 70.

[5] G. Delbart und A. Kohn, *Rev. Métallurgie 51* (1954) 337.

[6] DBP Amm. E 2137 (20. August 1943; 20. November 1952), *Stahlwerke Bochum AG, Bochum* (W. Eilender, H. Arend und H.-A. Becker).

[7] R. Scherer und K. Bungardt, *Rev. Métallurgie 50* (1953) 73.

[8] H. Herbert, *Gießerei 39* (1952) 391.

[9] Franz. Pat. 1089531 (3. Juli 1953, 6. Oktober 1954), *Compagnie de Pont-à-Mousson.*

[10] M. Jean, *Précis d'Analyse Chimique des Aciers et des Fontes*, S. 528 ff., Paris 1949.

[11] H.G. Short, *Arch. Eisenhüttenwesen 26* (1955) 209.

[12] W.G. Kirchgesser und N.A. Finkelstein, *Anal. Chem. 25* (1953) 1034.

[13] J.L. Hague und H.A. Bright, *J. Res. Nat. Bur. Stand. 21* (1938) 125.

beträgt dabei ± 0,0001%. Die Erfassungsgrenze läßt sich dabei noch durch eine vergrößerte Einwaage erweitern. Man titriert dabei auf einen *p*H-Wert von 7,5, wobei Abweichungen bis etwa 7,6 zulässig sind, wenn man nur vor und nach der Zugabe von Mannit den gleichen Wert erreicht.

Unter Berücksichtigung früherer Angaben[14] kommen wir damit zu folgender *Arbeitsvorschrift:*

10 g Probegut (je nach Borgehalt mehr oder weniger) werden in 60 cm³ HCl (2 : 1) unter dem Rückflußkühler vorsichtig gelöst. Nach dem Lösen oxydiert man unter fortwährendem Kühlen mit 30 cm³ Wasserstoffsuperoxyd 15prozentig. Das H_2O_2 darf nicht durch den Kühler zugegeben werden und wird anschließend unter dem Rückflußkühler verkocht.

Nach Zufügen von 10 g Zinkchlorid wird der Kolben an die Destillationsapparatur angeschlossen und das Wasser bis zum Erreichen einer Siedetemperatur von 120 °C abdestilliert. Das Destillat wird in einer Lösung von 2 g NaOH in 10 cm³ Wasser aufgefangen, wobei die Vorlage während des ganzen Versuches mit Eis gekühlt wird.

Nachdem die Siedetemperatur 120 °C erreicht hat, wird der Rückstand im Gefäß von außen her mit Preßluft auf 70 °C abgekühlt. Dann werden 40 cm³ Methanol zugegeben und wieder destilliert, bis die Temperatur auf 110 °C gestiegen ist. Man kühlt wieder auf 70 °C ab und wiederholt das Ganze noch zweimal mit je 30 cm³ Methanol.

Man prüft das Destillat mit Lackmuspapier und gibt, falls nötig, Lauge bis zur alkalischen Reaktion zu. Nun wird auf dem Wasserbad eingedampft. Dabei muß ein Sieden peinlichst vermieden werden, da Bor sich auch aus alkalischer Lösung mit Alkohol verflüchtigen kann. Ist aller Alkohol abgedunstet, so wird zum Binden der Kohlensäure die Lösung mit 20 cm³ heißgesättigter Bariumhydroxyd-Lösung versetzt. Es wird nun bis fast zur Trockene eingedampft und dann mit 30 cm³ heißem, kohlensäurefreiem Wasser verdünnt. Man gibt nun ganz wenig Natriumsuperoxyd zu und läßt noch einige Minuten auf dem Wasserbad stehen. Anschließend wird durch ein Schwarzbandfilter unter Verwendung von Trichter und Becher aus Polyäthylen filtriert. Das Nachwaschen muß mit kohlensäurefreiem Wasser erfolgen.

Das Filtrat wird mit verdünnter Salzsäure auf *p*H = 7,50 neutralisiert und in ein 100-ml-Becherglas gespült. Einige Tropfen Naphtolphtalein erleichtern dabei das Einstellen, da die Lösung bei diesem *p*H-Wert eine bräunlichgrüne Färbung annimmt. Der *p*H-Wert dieser Lösung wird nun mit einem entsprechenden Meßgerät geprüft; er soll 7,50 betragen. Man fügt dann 5 g säurefreies Mannit zu und titriert mit 0,02-*n* NaOH unter Verwendung einer Mikrobürette auf *p*H = 7,50 zurück. Die zu titrierende Lösung soll nicht mehr als 1 mg Bor enthalten, im Minimum jedoch 0,02 mg. 1 cm³ 0,02-*n* NaOH entspricht 0,216 mg Bor.

Bei *hochlegierten Stählen* muß nach dem Lösen und Oxydieren die gutgekühlte Lösung filtriert werden. Der Rückstand wird mit dem Filter im Platintiegel mit $NaKCO_3$ aufgeschlossen. Der Aufschluß wird mit wenig Wasser in einer Platinschale ausgelaugt und unter gutem Kühlen mit Salzsäure angesäuert, filtriert und zu dem ersten Filtrat gegeben. Dann kann in üblicher Weise destilliert werden. *Silikathaltiges Probegut* wird direkt im Platintiegel mit $NaKCO_3$ aufgeschlossen. Beim Ansäuern soll der Überschuß an konzentrierter Salzsäure 5 cm³ betragen.

Die alkalischen Lösungen dürfen immer nur mit borfreiem Glas oder mit Polyäthylen in Berührung kommen.

ROLF BRÜHLMANN und LUIGI PIATTI
Laboratorien der Gebrüder Sulzer, Aktiengesellschaft, Winterthur

[14] Chemikerausschuß der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute e. V., *Analyse der Metalle*, Bd. 1: *Schiedsverfahren*, S. 106, Berlin 1942.

Chronique Chronik Cronaca

60e anniversaire de M. le professeur R. Flatt

M. le professeur R. FLATT, directeur du Laboratoire de Chimie minérale et analytique de l'Université de Lausanne, a fêté son 60e anniversaire le 1er juillet. Diplômé ingénieur-chimiste E.P.F., ancien élève et assistant du professeur W. D. TREADWELL, le professeur FLATT obtint le grade de docteur à l'Ecole Polytechnique Fédérale en 1923 sur présentation de sa thèse intitulée *Solubilité et hydratation*. Il travaille ensuite pendant deux ans dans une usine de produits pharmaceutiques à Lyon. De 1925 à 1939, il occupe le poste de professeur de Chimie minérale et analytique à l'Ecole supérieure de Chimie à Mulhouse. Dès 1934 il enseigne également à l'Université de Bâle à titre de privat-docent. En 1939, il est nommé professeur extraordinaire à l'Université de Berne et chargé de l'enseignement de la chimie analytique et de la technologie chimique. Enfin, en 1944, il est appelé, en qualité de professeur ordinaire, à l'Université de Lausanne.

Le professeur FLATT s'est surtout occupé de l'étude des équilibres hétérogènes. Un grand nombre des diagrammes de solubilité qu'il a établis sont en relation avec des problèmes pratiques de l'industrie chimique. Il a ainsi publié, ces dernières années, une vingtaine de mémoires sur le système quinaire Ca^{++}–NH_4^+–H^+–PO_4^{---}–NO_3^-–H_2O qui concernent la préparation d'engrais phosphatés. Le professeur FLATT a également étudié des systèmes donnant des phases solides constituées de cristaux mixtes, et on lui doit une technique de travail particulière permettant d'obtenir des solutions saturées en équilibre avec des cristaux homogènes. Enfin, le professeur FLATT est l'auteur de divers travaux de chimie analytique, entre autres sur le dosage des halogènes et sur l'analyse chromométrique des aciers, et d'un *Précis d'analyse qualitative.*

Prof. Dr. T. Reichstein 60jährig

Am 20. Juli feiert Prof. Dr. TADEUS REICHSTEIN, Ordinarius für organische Chemie an der Universität Basel, seinen sechzigsten Geburtstag. Der Jubilar ist durch seine Arbeiten über die Isolierung und Konstitutionsermittlung natürlicher Wirkstoffe in der ganzen Welt berühmt geworden.

Nach Abschluß seiner Studien an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich im Jahre 1922 mit einer Dissertation, die unter der Leitung von Professor H. STAUDINGER entstanden war, begann Professor REICHSTEIN seine Tätigkeit mit einer Untersuchung der Aromastoffe des gerösteten Kaffees, deren Resultate größtenteils unveröffentlicht sind. Diese Studien führten ihn in die Chemie des Furans und in der Folge zur Synthese des Vitamins C (Ascorbinsäure), die 1933 gelang. Es war die erste Totalsynthese eines Vitamins. Vitamin C wird im Prinzip heute noch nach diesem Verfahren industriell hergestellt. Es schlossen sich zahlreiche weitere Arbeiten über Kohlenhydrate an. Im Jahre 1934 begann Professor REICHSTEIN die Untersuchung der Hormone der Nebennierenrinde, die ihn heute noch beschäftigt. Schon bald nach Beginn gelang es ihm, aus dem komplizierten Gemisch verwandter Stoffe, die sich als Steroidderivate erwiesen, sechs neue Substanzen von starker biologischer Wirksamkeit zu isolieren und ihre Konstitution aufzuklären. Die Kristallisation und Aufklärung des

siebenten Hormons, des Aldosterons, gelang erst vor wenigen Jahren. Die Studien über Gallensäuren und verwandte Stoffe stehen mit diesen Arbeiten in engster Beziehung. In Anerkennung dieser meisterhaften Untersuchungen konnte Professor REICHSTEIN neben Ehrendoktoraten und dem Marcel-Benoist-Preis (1948) im Jahre 1950 als höchste wissenschaftliche Ehrung den Nobelpreis für Medizin und Physiologie entgegennehmen. Professor REICHSTEIN beschäftigte sich auch mit pflanzlichen Wirkstoffen, besonders mit den glykosidischen Herzgiften, die heute im Mittelpunkt seines Interesses stehen. Allein über dieses Gebiet sind heute schon über 180 Abhandlungen erschienen. Die Arbeiten des Jubilars, die größtenteils in den *Helvetica Chimica Acta* veröffentlicht worden sind, zeichnen sich durch methodische Gründlichkeit und Sorgfalt aus, die sein ausgesprochenes experimentelles Geschick widerspiegeln.

Herr Professor REICHSTEIN hatte sich im Jahre 1929 an der ETH in Zürich habilitiert. Die Ernennung zum Titularprofessor erfolgte 1934 und diejenige zum Extraordinarius 1937. Im Oktober 1938 berief ihn die Universität Basel auf den Lehrstuhl für pharmazeutische Chemie. Nach dem Tode von Professor P. RUGGLI übernahm er im Herbst 1946 das Ordinariat für organische Chemie, das er noch heute innehat. Der Neubau der organisch-chemischen Instituts ist seiner Initiative zu verdanken.

Prof. Dr. A. Guyer 60jährig

Am 29. Juli kann *Prof. Dr. A. Guyer*, Ordinarius für anorganisch-chemische Technologie an der ETH, seinen sechzigsten Geburtstag feiern. Professor GUYER studierte an der ETH und doktorierte daselbst bei Professor WINTERSTEIN. Von 1923 an wirkte er als Chemiker beim Verein für chemische und metallurgische Produktion in Aussig an der Elbe und bei den Tschechoslowakischen Stickstoffwerken in Mährisch-Ostrau. Letztere leitete er als Direktor, bis er 1931 einem Ruf als Professor für technische Chemie anorganischer Richtung an der ETH als Nachfolger von Prof. Dr. E. BOSSHARD folgte. In den 26 Jahren seiner Lehrtätigkeit hat er das technisch-chemische Laboratorium der ETH den neueren Anforderungen entsprechend ausgebaut und diesem insbesondere die Einrichtungen zum Unterricht in chemischer Verfahrenstechnik angegliedert. Zurzeit steht Professor GUYER der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft als Präsident vor.

Schweizerischer Chemiker-Verband. Am 22. Juni hielt der Schweizerische Chemiker-Verband in Attisholz seine Sommertagung ab, die dem Thema «Cellulosefabrikation» gewidmet war. Der Präsident, Dr. MAX LÜTHI, konnte eine zahlreiche Teilnehmerschar begrüßen. Der Direktor der Cellulosefabrik, Dr. U. SIEBER, entbot den Willkommgruß der Firma. In Kurzvorträgen gaben drei Chemiker der Firma, Dr. H. BUCHER, Dr. M. RUTISHAUSER und dipl. Chem. M. DUBACH, einen Überblick über die wesentlichen Probleme der Cellulosefabrikation. Ein in Attisholz gedrehter Kurzfilm demonstrierte in ausgezeichneter Weise den ganzen Verarbeitungsprozeß und erläuterte die Fabrikbesichtigung, die dem wissenschaftlichen Teil der Tagung folgte.

Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung. Dem 5. Jahresbericht des Schweizerischen Nationalfonds ist zu entnehmen, daß im Jahre 1956 221 Stipendien mit einem Gesamtbetrag von 4656109 Franken gewährt wurden. Davon gingen an die einzelnen Forschungsgebiete folgende Beträge: Physik 947100 Fr., Linguistik 849328 Fr., Biologie 744040 Fr., Medizin 633390 Fr., Chemie und physikalische Chemie 343930 Fr., Geschichte 303963 Fr., Geologie, Mineralogie, Paläontologie 241487 Fr., Kunstwissenschaften 123866 Fr. Die Aufwendungen seit 1952 belaufen sich auf 14627167 Fr., wovon 8 Prozent für Publikationen ausgegeben wurden.

Eidgenössische Technische Hochschule. Die Konferenz der Professoren der ETH wählte zum neuen Rektor der ETH für die Amtsdauer 1957/59 Prof. Dr. ALBERT FREY-WYSSLING, Ordinarius für allgemeine Botanik und Pflanzenphysiologie.

Universität Zürich. Der Regierungsrat des Kantons Zürich hat das Rücktrittsgesuch von Prof. Dr. H. WÄFFLER, Dozent an der philosophischen Fakultät II der Universität genehmigt. Professor WÄFFLER folgt einem Ruf der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften nach Mainz.

Akademische Ehrung. Die Universität Turin hat anläßlich der Turiner internationalen medizinisch-chirurgischen Tagung sieben Wissenschaftern den Ehrendoktortitel verliehen; darunter an Prof. Dr. ARTHUR STOLL, Präsident der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie.

Prof. Dr. John Eggert, Ordinarius für Photographie an der ETH Zürich, wurde von der Deutschen Bunsengesellschaft für physikalische Chemie anläßlich ihrer diesjährigen Hauptversammlung zum Ehrenmitglied ernannt.

Prof. Dr. B. Helferich 70jährig. Am 10. Juni konnte Professor Helferich, Präsident der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Ordinarius für organische Chemie an der Universität Bonn, seinen 70. Geburtstag feiern. Er hat sich durch seine zahlreichen Arbeiten auf dem Gebiete der Kohlehydrate und der glykosidspaltenden Fermente einen Namen gemacht. Nach dem Kriege gehörte er zu den Gründern der jetzigen Gesellschaft Deutscher Chemiker, deren Vorstand er seit 1952 angehört.

Prof. Dr. Dr. h. c. E. Hägglund 70jährig. Professor HÄGGLUND, Leiter des Instituts für Holzforschung, konnte in Stockholm am 15. Juni seinen 70. Geburtstag feiern. Seine grundlegenden Arbeiten auf dem Gebiete des Holzaufschlusses und der Holzverzuckerung haben die chemische und technische Holzforschung außerordentlich befruchtet. Seine Bücher über die Holzchemie, die Sulfitablauge und den Natronzellstoff gehören zu den Standardwerken.

Professor Johannes Stark †. Am 21. Juni starb der deutsche Nobelpreisträger Professor STARK, der ehemalige Präsident der deutschen Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, im Alter von 83 Jahren auf seinem Gut bei Traunstein. Professor STARK entdeckte 1905 den Doppler-Effekt an Kanalstrahlen und acht Jahre später den nach ihm benannten Stark-Effekt.

Communications Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes Comunicazioni

Neue Mitglieder

Aeschbach Ernst Dr., c/o Cotopa Ltd., Calverley Lane, Horsforth near Leeds/England

Brühwiler Hans, dipl. Ing.-Chem., Rietstraße 29 a, Erlenbach ZH

Moser Wilhelm Heinrich, dipl. Ing.-Chem., Gönhardweg 2, Aarau

Perrin Charles, Dr. sc. nat., Bremgartnerstraße 80, Dietikon ZH

Zimmermann Willy Dr., Sternengasse 23, Basel

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

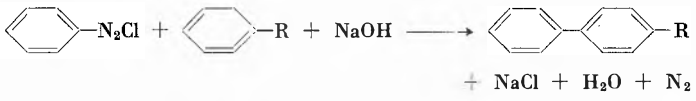
Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Basler Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 9. Mai 1957

D. H. HEY (Kings College, London), *The reaction of free radicals with aromatic compounds*

GOMBERG entdeckte im Jahre 1924, daß beim langsamen Zugeben von Natronlauge zu einer Mischung von wäßriger Diazoniumsalzlösung mit einem aromatischen Kohlenwasserstoff ein arylierter Kohlenwasserstoff entsteht:

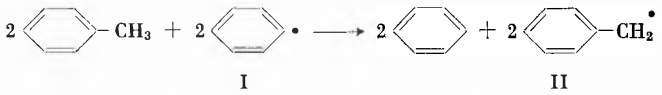


Dabei wurde ausschließlich das *para*-substituierte Reaktionsprodukt isoliert, selbst in den Fällen, in denen der Substituent R am Kohlenwasserstoff *meta*-dirigierend war.

Bei dieser Umsetzung handelt es sich um eine Radikalreaktion. In neuerer Zeit sind Reaktionen dieses Typs mit modernen Methoden, wie quantitativer Isomerenbestimmung, Infrarotspektroskopie und Gaschromatographie, bearbeitet worden. Es ergab sich, daß neben *para*- auch *ortho*- und *meta*-Substitutionsprodukte entstehen, wobei jeweils das *ortho*-Produkt überwiegt. Durch die Substituenten wird das Isomerenverhältnis viel weniger beeinflußt als bei elektrophilen aromatischen Substitutionen, was eine typische Erscheinung für eine Radikalreaktion ist. Das Isomerenverhältnis ist bei der Gomberg-Reaktion ungefähr dasselbe wie z. B. bei der Reaktion von Kohlenwasserstoffen mit Nitrosoacetaniliden oder mit Benzoylperoxyd. Die erhaltenen Resultate waren von WHELAND auf Grund von Berechnungen schon zehn Jahre früher im Prinzip vorausgesagt worden.

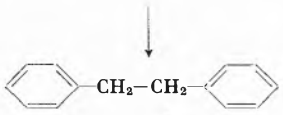
Die Reaktionsgeschwindigkeit ist, im Gegensatz zur elektrophilen Substitution, wenig vom Substituenten am Kohlenwasserstoff abhängig. Allgemein ist sie umgekehrt parallel zum Dipolmoment des Substituenten.

Beim Toluol beobachtet man neben der Kernsubstitution einen Angriff der Seitenkette:



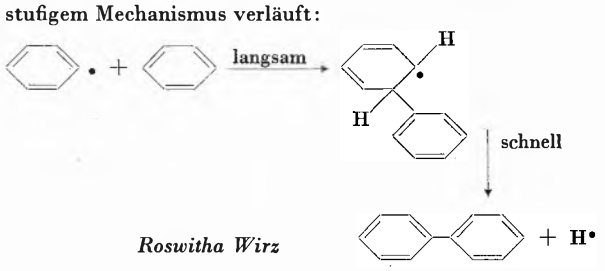
I II

Da das Radikal II stabiler ist als das Phenylradikal I, wird vorwiegend Seitenkettensubstitutionsprodukt gebildet. Bei den substituierten Benzolen wird die Seitenkette in folgender Reihe zunehmend angegriffen:



tertiär-Butyl < Methyl < Äthyl < Isopropyl

Neuere Versuche haben gezeigt, daß bei der Reaktion eines Diazoniumsalzes mit Tritiumbenzol im Vergleich zum gewöhnlichen Benzol kein kinetischer Isotopeneffekt auftritt. Daraus läßt sich schließen, daß die Reaktion nach folgendem zweistufigem Mechanismus verläuft:



Roswitha Wirz

Die Abteilung für Chemie der ETH im Studienjahr 1955/56

Aus dem Jahresbericht der ETH

Die zu Beginn des *Studienjahres 1955/56* begangene Zentenarfeier der ETH bot auch der Abteilung für Chemie Gelegenheit, ihren Ehemaligen die neu errichteten Institute zu zeigen und sie in Fortbildungskursen über die neueren Entwicklungen auf den verschiedenen Forschungsgebieten zu orientieren. Weitere Angaben über die Entwicklung der Abteilung in dem daran anschließenden Studienjahr sind dem Jahresbericht der ETH zu entnehmen.

Die *Gesamtzahl* der Chemiestudierenden (ohne Fachhörer) betrug 304. Die Zahl der neu aufgenommenen Studierenden zeigt im Vergleich zum Vorjahr die wesentliche Steigerung von 55 auf 92, womit man sich wieder einer als normal anzusehenden Frequenz der Abteilung nähert. Die in der Gesamtzahl inbegriffenen 73 Ausländer machen einen bedeutend höheren Prozentsatz aus als an den übrigen Abteilungen der ETH.

Das *Diplom* als Ingenieur-Chemiker konnte an 50 Absolventen erteilt werden; ferner entfällt ein Teil der 19 Diplome für Naturwissenschafter auf Chemiker. Die Tatsache, daß die Zahl der 54 zum Doktor der technischen Wissenschaften promovierten Ingenieur-Chemiker höher ist als jene der Diplomanden, erscheint als Folge der starken Frequenzschwankungen in den letzten Jahren.

Für ausgezeichnete Promotionsarbeiten wurden den folgenden Chemikern *Preise* mit der silbernen Medaille der ETH zuerkannt: DUILIO ARIGONI (Über konfigurative Beziehungen bei Steroid- und Terpenverbindungen), HALFDAN BAADSGAARD (On the Electrochemistry and Related Physicochemical Properties of the Cyanide Complexes of Wolfram), WERNER DREIER (Beitrag zur Kenntnis der Filtrationsvorgänge) und JEAN-JACQUES PETERLI (Über den Einfluß von Heteroatomen und Heteroringen auf die färberischen Eigenschaften von Anthrachinonderivaten).

Aus den zahlreichen *Stipendienfonds* der ETH wurden auch an Studierende und Doktoranden der Abteilung für Chemie namhafte Beiträge ausgerichtet. Die ausschließlich für Doktoranden auf dem Gebiete der Chemie bestimmte *Georg-Lunge-Stiftung* konnte 53 Bewerbern Stipendien im Gesamtbetrag von 6150 Franken erteilen, wozu noch der Erlaß der Fachhörergebühren kommt. Weitere Beiträge wurden für Studienaufenthalte und -reisen im Ausland sowie an Assistenten und wissenschaftliche Mitarbeiter zur Teilnahme an Kongressen geleistet.

Eine Erweiterung des *Lehrkörpers* erfolgte durch die Errichtung einer ordentlichen Professur für *Biochemie*, an welche auf 1. Oktober 1956 Dr. phil. C. MARTIUS, bisher Professor in Würzburg, berufen worden ist. Über Habilitationen und Beförderungen im Lehrkörper ist an dieser Stelle fortlaufend berichtet worden.

Im *Normalstudienplan* der chemischen Abteilung erfolgten keine wesentlichen Änderungen, hingegen ist das *Diplomprüfungsregulativ* in dem Sinne abgeändert worden, daß statt der bisherigen vier nunmehr fünf praktische Diplomarbeiten auszuführen sind, und zwar in den Laboratorien für anorganische, organische, physikalische, anorganisch-technische und organisch-technische Chemie.

Am 1. Oktober 1956 hat das in einem Neubau untergebrachte neue biochemische Institut seinen Betrieb aufgenommen. An dessen Erstellung und apparative Ausrüstung sind von der Basler chemischen Industrie namhafte Beiträge geleistet worden. Im Zuge der Renovation des Altbaues des Chemiegebäudes ist eine weitere Reihe von Laboratorien umgebaut und den neuen Anforderungen angepaßt worden.

Im Rahmen des direkten *Austausches von Dozenten* zwischen der ETH und dem Imperial College of Science and Technology in London haben die Professoren H. DEUEL und H. GÜNTHARD in England Vorträge gehalten. Am lebhaften internationalen *Studentenaustausch* für Ferienpraxis, der hauptsächlich mit England, Schweden und Deutschland gepflogen wurde, beteiligten sich 29 Chemiestudierende der ETH und 14 aus dem Ausland. — Die Frequenztabellen des Berichtes gestatten den Schluß, daß der Tiefstand der Frequenz auch an der Abteilung für Chemie überwunden sei. Es dürften allerdings noch etwa fünf Jahre vergehen, bis sich diese Zunahme auf die in die Praxis übertretenden Chemiker auswirken wird. *A. Bieler*

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Rheology, Theory and Applications, Vol. I. Von F. R. EIRICH. XIV + 761 Seiten. Academic Press Inc., Publishers, New York 1956. Gebunden $ 20.00. – Das Fließverhalten der Materie spielt zum Verständnis der Eigenschaften von Flüssigkeiten und festen Körpern, insbesondere von Kunststoffen, organischen Schmiermitteln, Kunstfasern usw., eine sehr große Rolle. Deshalb war eine zusammenfassende Darstellung dieses Gebietes eine verdienstvolle Aufgabe, die sich der Verfasser in dem vorliegenden Werk zum Ziel gesetzt hat. Das Werk umfaßt drei Bände, von denen der erste nun vorliegt. Er behandelt in 17 Kapiteln die Phänomene der Makro-Rheologie, die plastische Verformung, das Kraft-Dehnungs-Verhalten von Metallen im plastischen Bereich, die mechanischen Eigenschaften von Kristallen und die rheologischen Eigenschaften unter Hochdruck. Anschließend werden die verschiedenen Theorien der Viskosität, der elastischen Verformung und die Dynamik des visko-elastischen Verhaltens behandelt. Das Viskositätsverhalten von Polymeren in fester Form und in konzentrierter Lösung, die statistisch-mechanische Theorie von irreversiblen Prozessen in Lösungen von Makromolekülen, die Viskosität von kolloidalen Suspensionen und makromolekularen Lösungen werden eingehend beschrieben. Die letzten Kapitel behandeln die Strömungs- und Zugsdoppelbrechung und die Nicht-Newtonsche Strömung von Flüssigkeiten und festen Körpern und schließlich die akustischen Eigenschaften des flüssigen Zustandes. – Das Buch stellt an den Leser ziemlich hohe Anforderungen, insbesondere in bezug auf mathematische Grundlagen, vermag ihm aber viel Interessantes und Neues zu bieten. – Die weiteren Bände sollen die speziellen Gebiete, vor allem in bezug auf das Fließverhalten der Gläser, der Elastomeren, der Cellulosederivate und der Fasern, behandeln. Damit wäre eine erschöpfende Behandlung des wichtigen Gebietes der Rheologie erreicht, die zweifellos eine wertvolle Bereicherung der einschlägigen Literatur darstellt. *H. Hopff*

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Instrumental Analysis. Von P. DELAHAY. XIV + 384 Seiten. The Macmillan Company, New York 1957. Gebunden $ 7.90.

Die Ätherischen Öle. Von E. GILDEMEISTER und FR. HOFFMANN. XXIII + 500 Seiten. Akademie-Verlag, Berlin 1957. Gebunden DM 33.50.

Gelatine – Leim – Klebstoff – Patentberichte, 1. Jahrgang, Nr. 1–12 (1956). Verlag Agentur für Patentberichterstattung, R. HINTERWALDNER, München 1956.

Biochemie. Einführung in ihre Dynamik. Von E. BALDWIN. 356 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1957. Gebunden DM 26.40.

A Guide to the Literature of Chemistry. Von E. J. CRANE, A. M. PATTERSON und E. B. MARR. 2. Auflage. XV + 397 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1957. Gebunden $ 9.50.

Physical Chemistry. Von E. A. MOELWYN-HUGHES. VII + 1295 Seiten. Pergamon Press, London/New York/Paris 1957. Gebunden £ 3/10/0.

Project Engineering of Process Plants. Von RASE und BARROW. XII + 692 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1957. Gebunden $ 14.25.

Chimie Organique Générale. Von J. VÈNE. 350 Seiten. Masson & Cie, Paris 1957. Gebunden 4100 ffr.

Drug Resistance of Microorganisms. Von R. J. SCHNITZER und E. GRUNBERG. XIV + 395 Seiten. Academic Press Inc., New York 1957. Gebunden $ 10.00.

Abstracts of the Literature on Semiconducting and Luminescent Materials and Their Applications, Volume III (Ausgabe 1955, Battelle Memorial Institute). Herausgegeben von E. PASKELL. VIII + 322 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1957. Gebunden $ 10.00.

The Chemistry of Organometallic Compounds. Von G. ROCHOW, T. HURD und N. LEWIS. VIII + 344 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1957. Gebunden $ 8.50.

La Chimie Nucléaire et ses applications. Von M. HAÏSSINSKY. 652 Seiten. Masson & Cie, Paris 1957. Gebunden 5600 ffr.

Mises au Point de Chimie Analytique Pur et Appliquée et d'Analyse Bromatologique. Herausgegeben von J. A. GAUTIER. 212 Seiten. Masson & Cie, Paris 1957. Geheftet 2400 ffr.

Lehrbuch der organischen Chemie. Von L. F. FIESER und MARY FIESER. 3. Auflage. XX + 1268 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1957. Gebunden DM 56.–.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Die schweizerischen Exporte chemischer Erzeugnisse zeigen für die Monate April und Mai 1957 folgendes Resultat:

Warengruppe	April 1957	Mai 1957	Januar bis Mai 1956	Januar bis Mai 1957
	Exportwerte in 1000 Franken			
a) Apotheker- und Drogeriewaren	46 033	51 019	200 609	243 754
b) Chemikalien*	14 837	16 120	73 550	79 313
c) Farbwaren	28 277	29 963	115 114	138 584
d) Technische Fette, Öle usw.**	2 780	3 014	13 540	14 300
Total	91 927	100 116	402 813	475 951
Zum Vergleich 1956	77 349	79 901		

Die gesamtschweizerische Ausfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen, zeigt folgendes Bild, wobei zu Vergleichszwecken die Korrespondenzperiode des Jahres 1956 angeführt wird.

Exportgruppen	Januar bis Mai 1957	Januar bis Mai 1956
	in 1000 Franken	
a) Maschinenindustrie	600 430	545 179
b) Uhrenindustrie	448 436	611 454
c) Chemische Industrie	475 951	402 813
d) Textilindustrie	431 719	393 855
e) Übrige Industrien	765 476	433 052
Total	2 722 012	2 386 353

Die schweizerischen Einfuhren chemischer Erzeugnisse ergaben in den Monaten April und Mai 1957 folgendes Resultat:

Warengruppe	April 1957	Mai 1957	Januar bis Mai 1956	Januar bis Mai 1957
	Importwerte in 1000 Franken			
a) Apotheker- und Drogeriewaren	9119	10131	43556	54670
b) Chemikalien*	30467	30278	122126	150694
c) Farbwaren	4995	6324	22967	28037
d) Technische Fette, Öle usw.**	9240	6886	35062	50303
Total	53821	53619	223711	283704

* ohne Zollpositionen 1065b, 1084a/b
** ohne Zollpositionen 1126–1128a

Frankreich: Ende Mai 1957 wurde das schweizerisch-französische Handelsabkommen vom 29. Oktober 1955, welches am 30. Juni 1957 abläuft, um ein Jahr – d. h. bis 30. Juni 1958 – verlängert. Die derzeitige schwierige Devisenlage Frankreichs hat es verunmöglicht, Kontingentserhöhungen durchzusetzen, wie dies z. B. für einzelne Chemiepositionen sehr erwünscht gewesen wäre. Ende Mai sahen sich die französischen Behörden zudem veranlaßt, die Depotleistung, welche der Importeur bei Einreichung des Einfuhrgesuches zu leisten hat, von 25% auf 50% zu erhöhen. Am 18. Juni schließlich hat der französische Ministerrat die völlige Exliberalisierung des Warenverkehrs angeordnet.

Benelux-Staaten: Am 1. Mai 1957 wurde mit den Benelux-Staaten ein Abkommen unterzeichnet, welches das bisherige bilaterale Waren- und Zahlungsabkommen ersetzt. Diese gemeinsame Vereinbarung war mit Rücksicht auf die nunmehr fortgeschrittene Wirtschaftsgemeinschaft unter den drei Staaten und in Anbetracht ihres Beschlusses, fortan nach außen eine gemeinsame Handelspolitik zu treiben, notwendig geworden. Das neue Abkommen bedeutet praktisch für Erzeugnisse der chemischen Industrie den Verzicht auf die Handhabung mengenmäßiger Beschränkungen.

Spanien: Im Rahmen der gemischten Kommission wurden am 17. April 1957 die bisher geltenden Warenkontingente für die Dauer des Jahres 1957 verlängert. Die Erhöhung der Chemiepositionen, wie sie seit langem postuliert worden ist, war leider auch dieses Mal nicht möglich, und es konnte nur eine Sondervereinbarung für die Lieferung von Erzeugnissen der chemischen Industrie auf Kreditbasis, und zwar im Betrag von 5 Millionen Franken, vereinbart werden.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Organische Zwischenprodukte

1. Synthese von Carotinoiden

F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel:

317112 (53). 8-(2′,6′,6′-Trimethyl-cyclohexen-1′-yl)-2,6-dimethyl-octatrien-(2,4,6)-al-(1). Kondensation eines Acetals von 4-Trimethylcyclohexenyl-2-methylbuten-(2)-al-(1) mit einem Vinyläther und alsdann mit einem Propenyläther, Hydrolyse des erhaltenen 8-Trimethylcyclohexenyl-2,6-dimethyl-octen-(6)-diäther-(3,5)-acetals-(1) und Abspaltung von Alkohol.

317447 (52). Polyene der Formel

$$R{-}CH(OH){-}C(CH_3){=}CH{-}C{\equiv}C{-}CH{=}C(CH_3){-}CH(OH){-}R$$

worin R einen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet. Man oxydiert 2,7-Dimethyl-octadien-(2,6)-in-(4)-diol-(1,8) und setzt das erhaltene 1,8-Dial mit einer von RH abgeleiteten metallorganischen Verbindung um.

318187 (53). 8-(2′,6′,6′-Trimethyl-cyclohexen-1′-yl)-2,6-dimethyl-octatrien-(2,4,6)-al-(1). Anlagerung eines Propenyläthers an ein Acetal von 6-Trimethylcyclohexenyl-4-methyl-hexadien-(2,4)-al-(1), Hydrolyse des gebildeten 8-Trimethylcyclohexenyl-2,6-dimethyl-octadien-(2,4)-äther-(3)-acetals-(1) und Abspaltung von Alkohol.

318817 (53). 8-(2′,6′,6′-Trimethyl-cyclohexen-1′-yl)-2,6-dimethyl-octatrien-(2,4,6)-al-(1). Man kondensiert 4-Trimethylcyclohexenyl-2-methyl-buten-(2)-al-(1) mit einem Halogenessigester, unterwirft das Kondensationsprodukt einer Wasserabspaltung und Esterreduktion, oxydiert das gebildete 6-Trimethylcyclohexenyl-4-methyl-hexadien-(2,4)-ol-(1) zum 1-Aldehyd, kondensiert mit einem α-Halogen-propionsäureester, unterwirft das Kondensationsprodukt einer Wasserabspaltung und Esterreduktion und oxydiert das erhaltene 8-Trimethylcyclohexenyl-2,6-dimethyl-octatrien-(2,4,6)-ol-(1).

319225 (53). 4,9-Dimethyl-dodecatetraen-(2,4,8,10)-in-(6)-dial-(1,12) und das entsprechende Dodecapentaen-(2,4,6,8,10). Man kondensiert ein Diacetal von 2,7-Dimethyl-octadien-(2,6)-in-(4)-dial-(1,8) oder des entsprechenden Octatriens-(2,4,6) in Gegenwart eines sauren Kondensationsmittels mit zwei Mol eines Vinyläthers, behandelt mit Säure zwecks Hydrolyse und Abspaltung von Alkohol.

319576 (53). 2,6,11,15-Tetramethyl-hexadecahexaen-(2,4,6,10,12,14)-in-(8)-dial-(1,16). Man kondensiert ein Diacetal von 4,9-Dimethyl-dodecatetraen-(2,4,8,10)-in-(6)-dial-(1,12) in Gegenwart eines sauren Kondensationsmittels mit einem Propenyläther und behandelt das erhaltene 2,6,11,15-Tetramethyl-hexadecatetraen-(4,6,10,12)-in-(8)-diäther-(3,14)-diacetal-(1,16) mit sauer reagierenden Stoffen.

2. Synthese von Steroiden, insbesondere der Nebennierenrindenhormonreihe

Research Corporation, New York:

316154 (P 53). 14-Methyl- und 1,14-Dimethyl-2-keto-6,7-dioxy-2,3,4,5,6,7,8,12,13,14-decahydro-phenanthren. Erhitzen von 14-Methyl- oder 1,14-Dimethyl-2-keto-2,3,4,5,8,12,13,14-octahydro-phenanthren mit Silberacetat und Jod in Gegenwart einer niederen Fettsäure und Hydrolyse.

319580 (P 53). $\Delta^{4,9(11)}$-3-Keto-16,17-dioxy-D-homo-steroide. Man setzt ein $\Delta^{5,9(11)}$-3-Keto-4-oxa-D-homo-steroid mit geschützten Oxygruppen in 16- und 17-Stellung mit einem Methylmagnesiumhalogenid um und behandelt mit einer Säure und darauf mit NaOH.

American Cyanamid Company, New York:

316155 (P 53). 17α,21-Dioxy-3,11,20-triketo-5-pregnen 3,20-dialkylenketale. Oxydation der entsprechende 11α-Oxyverbindung.

The Upjohn Company, Kalamazoo (USA):

316282 (P 51). 21-Alkoxyoxalyl-11-oxy-progesteron-alkalimetallenolate. Einwirkung eine Alkalialkoholates und eines Oxalsäurediesters auf 11-Oxy-progesteron.

316283 (P 52). 17,20-Oxido-3,11 α,20-triacyloxy-pregnane. Einwirkung von organischen Persäuren auf $\Delta^{17(20)}$-3,11α,20-Triacyloxy-pregnene.

316405 (P 52). 20-Keto-steroide. Oxydative Spaltung der Doppelbindung von $\Delta^{20(22)}$-22-tert. Amino-bisnorcholanen.

318439 (P 51). 3-Oxy-20-keto-steroide. Reduktion von 3,20-Diketo-steroiden mit Alkalimetallborhydriden.

318811 (P 51). $\Delta^{20(22)}$-22-tert. Amino-bisnorcholene. Einwirkung von sekundären Aminen auf entsprechende 22-Aldehyde.

318816 (P 52). 4,5-Ungesättigte 3-Keto-steroide. Selektive Hydrierung von $\Delta^{4,6}$-3-Keto-steroid-dienen mit Paladiumkatalysatoren.

319224 (P 52). 3-Keto-4-bisnorcholen-22-al. Man ozonisiert die 22-Doppelbindung von 4,22-Ergostadien-3-on und zerlegt das erhaltene Ozonid reduktiv.

319934 (P 52). 4-Chlor- und 4-Brom-17α-oxy-3-keto-pregnane. Halogenierung mit Chlor oder Brom in Gegenwart von N,N-Dialkylcarbonsäureamiden.

319935 (P 52). Chlorierung von 3-Keto-steroiden in α-Stellung zur Ketogruppe mittels organischer Hypochlorite.

Merck & Co. Inc., Rahway (USA):

317110 (P 50). Selektive Reduktion von 11-Keto-steroiden mit weiteren reduzierbaren Substituenten zu den entsprechenden 11-Oxysteroiden mittels Alkalimetallbor-hydriden.

319222 (P 52). 17α-Acyloxy-20-keto-steroide. Acylierung der entsprechenden 17α-Oxyverbindungen mit Anhydriden von niederen Fettsäuren.

319933 (P 51). Δ^{8}- und $\Delta^{9(11)}$-7-Keto-steroide. Erhitzen von Dioxy- bzw. Monoepoxy-steroiden, wie man sie durch Oxydation von $\Delta^{7,9(11)}$-Steroiden erhält, vorzugsweise in Gegenwart von sauren Katalysatoren.

Ciba AG, Basel:

317879 (52). Propionate von Furosten-(20 : 22)-26-olen. Isomerisierung von Verbindungen der Spirostanreihe durch Erhitzen mit Propionsäureanhydrid unter normalemDruck

317880 (52). $\Delta^{8(9)}$-11-Keto-steroide. Einwirkung von sauren Mitteln auf $\Delta^{7(8)}$-11-Keto-steroide.

Monsanto Chemical Company, St. Louis (USA):

317887 (53). 1-Oxy-4-keto-2-alkoxy-4a-methyl-1,4,4a,5,8,8a-hexahydro-naphtalin. Reduktion der entsprechenden 1,4-Diketoverbindung mit Zink und Essigsäure.

Chas, Pfizer & Co., Inc., Brooklyn:

318182 (P 51). Steroide, welche in 17-Stellung die Seitenkette CH_3—C=O tragen. Man ozonisiert Steroide mit der Seitenkette H_3C—CH—CH=CH-Alkyl, spaltet die Ozonide reduktiv, führt die erhaltenen 22-Aldehyde mit Acylierungsmitteln in die Enolester über und oxydiert diese.

318186 (P 52). Δ^{8}-11-Keto-14-oxy-steroide. Umsetzung von Δ^{8}-Steroid-11,14-peroxyden mit Alkali.

Olin Mathieson Chemical Corporation, New York:

318813 (P 52). Einführung von 11α-Oxygruppen in Steroide mit Hilfe von *Aspergillus*-Enzymen.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

319221 (P 52). Δ^{4}-16,17-Oxido-pregnen-3,20-diketone. Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf $\Delta^{4,16}$-Pregnadien-3,20-diketone in alkalischem Medium.

N. V. Organon, Oss (Niederlande):

319936 (P 52). 3-Keto-11 α-oxy-Δ^{4}-äthiocholensäure. Partielle Verseifung eines 3α,11β-Diacyloxy-äthiocholansäureesters, Oxydation der erhaltenen 3-Oxyverbindung zur 3-Ketoverbindung, Bildung einer Doppelbindung in 4,5-Stellung durch Halogenierung und Halogenwasserstoffabspaltung, Verseifung.

3. *Farbstoffzwischenprodukte*

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein:

316156 (P 52). Gelbe, oxydierbare Anthrachinonderivate, die in 1- und 4-Stellung durch stickstoff- und sauerstoffhaltige Reste substituiert sind. Umsetzung von Anthrachinon-1(N),2-isoxazolen mit salpetriger Säure in Gegenwart einer weiteren Säure.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main-Höchst:

316743 (P 51). Antidiazotate von in der Sulfonamidgruppe durch mindestens einen nichtaromatischen Rest substituierten Aminobenzolsulfonamiden. Man behandelt die entsprechenden Diazoverbindungen mit Alkalihydroxyd in der Hitze.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

317457 (P 52). 2-(1',4'-Diamino-anthrachinonyl-2')-1,3,4-oxdiazole. Nitrierung der 1'-Monoaminoverbindungen und Reduktion.

319226 (P 52). 2-Chlor-anthrachinon-3,5,7- und -3,6,8-trisulfonsäure. Sulfonierung von 2-Chlor-anthrachinon-3,7- bzw. -3,6-disulfonsäure mit Schwefeltrioxyd in Gegenwart von Quecksilbersalzen.

Imperial Chemical Industries Ltd., London:

317116 (P 51). In 3- und 4-Stellung substituierte 2-Imino-5-amino-isopyrrole. Umsetzung von in 1- und 2-Stellung disubstituiertem 1,2-Dicyan-äthylen mit wasserfreiem Ammoniak.

318821 (P 52). Dinitrile der Formel R_1—C(CN)=C(CN)—R_2, worin R_1 und R_2 Kohlenwasserstoffreste bedeuten. Erhitzen von R_1—CH (CN)—C(CN, OR_3)—R_2, wobei R_3 Acyl bedeutet.

Petrochemicals Ltd., London:

317449 (53). Triangulen-chinon-dicarbonsäuren. Man führt 2-Carboxy-phenyl-dixylyl-methane durch Ringschluß in Dimethyl-9-xylyl-anthrone über, oxydiert diese zu 9-Phenyl-oxanthranol-tetracarbonsäuren, reduziert, zyklisiert die erhaltenen 9-Phenyl-9,10-dihydro-anthracentetracarbonsäuren und spaltet Wasser ab.

Ciba AG, Basel:

317461 (53). 1-(Acylaminosulfonyl-aryl)-pyrazolone. Zyklisierung von Acylaminosulfonyl-arylhydrazinen mit zum Pyrazolonringschluß geeigneten Mitteln (insbesondere Diketen und Acetessigsäurederivaten).

J. R. Geigy AG, Basel:

318195 und **318196** (53). Aromatische o-Oxydiazoverbindungen; Zwischenprodukte für metallisierbare Azofarbstoffe. Mineralsaure Lösungen von aromatischen Diazoniumverbindungen, welche in *o*-Stellung zur Diazoniumgruppe einen negativierenden Substituenten (z. B. Nitro) tragen, werden so weit neutralisiert, bis der genannte Substituent durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird.

Sandoz AG, Basel:

318825 (53). 2-Sulfoacetylamino-5-oxy-naphtalin-7-sulfonsäure. Einwirkung von schwefliger Säure oder Sulfiden auf 2-Halogenacetylamino-5-oxy-naphtalin-7-sulfonsäure.

319233 (53). Oxy-naphtalin-mono- und -disulfonsäuren, welche außerdem durch einen Rest der Formel –NH–CO–CH_2–SO_2–R, wobei R einen Kohlenwasserstoffrest bedeutet, substituiert sind. Umsetzung von entsprechend substituierten Halogenacetylaminonaphtalinen mit Sulfinsäuren, R–SO_2H.

4. *Heterozyklische Verbindungen*

a) Triazinverbindungen

Ciba AG, Basel:

316408 (52). Polymerisierbare amidartige Triazinverbindungen. Umsetzung von Methylolverbindungen von Aminotriazinen mit Nitrilen von ungesättigten Säuren in Gegenwart von sauren Kondensationsmitteln.

316740 (P 52). Gemisch aus Thioammelin und einem Dithioammelidmetallsalz. Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf ein Dicyanguanidinmetallsalz bei 60 bis 200°.

316741 (P 52). Thioammelin. Umsetzung von Dicyanguanidin unterhalb 20° in Lösung mit einer Dialkyldithiophosphorsäure.

316742 (P 52). Amino-isomelamin. Umsetzung von Dicyanguanidin mit Hydrazin.

317893 (P 52). 2-Thiocyan-4,6-diamino-*s*-triazin. Aus Dicyanguanidin und Thiocyansäure.

318443 (P 52). Oxy-isomelamin. Umsetzung von Dicyanguanidin mit Hydroxylamin.

American Cyanamid Company, New York:

317458/9 (P 52). Melamin. Man läßt SO_2, NH_3 und CO_2 bzw. Harnstoff bei erhöhtem Druck und einer Temperatur von bis zu 550° aufeinander einwirken.

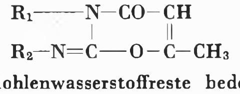
b) Andere heterozyklische Verbindungen

The Wellcome Foundation Ltd., London:

316157 (53). 2-Amino-4-oxy-5-alkoxybenzyl-pyrimidine. Kondensation von Guanidin mit im Phenylrest durch Alkoxy substituierten α-Formyl-hydrozimtsäureestern.

The Distillers Company Ltd., Edinburgh:

316158 (P 52). Oxazinone der Formel



worin R_1 und R_2 Kohlenwasserstoffreste bedeuten. Umsetzung von Diketen mit substituierten Isothioharnstoffen der Formel R_1NH–C(SR_3)=N–R_2 (R_3 = Alkyl oder Aralkyl).

Socété des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

317117 (P 53). Arylsulfonsäureester von N-Oxyalkylphenothiazinen.

The Upjohn Company, New York:

317456 und **318812** (P 52). 5-Benzyloxy-indole, die gegebenenfalls in 2-Stellung durch Alkyl substituiert sind; Zwischenprodukte für Oxytryptamine. Kondensation von 5-Benzyloxy-2-nitro-benzaldehyden mit 1-Nitro-alkanen (318812) und reduktive Zyklisierung der erhaltenen 5-Benzyloxy-β,2-dinitro-styrole mit einer organischen Säure und Eisenpulver.

Sandoz AG, Basel:

317884 und **319575** (53). Trialkoxy-tetrahydrofurane. Behandlung von 2,5-Dialkoxy-dihydrofuranen mit Chlor- oder Bromwasserstoff in einem Alkohol bzw. Einwirkung von Chlor oder Brom auf Furan in einem Alkohol.

317894 (53). 2-Thenyl-(1'-alkyl-piperidyl-4')-amine. Umsetzung von 2-Thenylhalogeniden mit 1-Methyl- oder 1-Äthyl-4-aminopiperidin.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

317899 (P 52). Heterozyklische Äthersulfone. Man setzt Chinone, die in *o*-Stellung zu einem Sauerstoffatom zur Addition befähigt sind, mit Sulfinsäuren um, die am organischen Rest einen anionisch ablösbaren Rest tragen, und zyklisiert die erhaltenen Dioxyarylsulfone.

C. H. Boehringer Sohn, Ingelheim am Rhein:

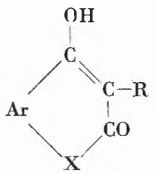
318191 (P 52). 5-Amino-uracil-4-sulfonsäure und N-Substitutionsprodukte. Umsetzung von 5-Nitro-uracil oder seinen an einem oder beiden Ringstickstoffatomen mit Kohlenwasserstoffresten substituierten Derivaten mit Dithionit in stark alkalischem Medium.

F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel:

318822 (P 52). 1-Benzyl-2-methyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-isochinolin und seine im Benzolkern substituierten Derivate. Man setzt N-Methyl-β-cyclohexen-(1)-yl-äthylamin mit im Kern gegebenenfalls substituiertem Phenylacetaldehyd um und zyklisiert die erhaltene ungesättigte tertiäre Base mit Mineralsäure.

J. R. Geigy AG, Basel:

319232 (53). 4-Oxy-cumarin und Substitutionsprodukte und analoge 1-Thioverbindungen der Formel



(Ar = *o*-Arylenrest, R = Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffrest, X = Sauerstoff oder Schwefel)

Man erhitzt Malonsäureester der Formel $R–CH(CO–X–AR)_2$ mit $AlCl_3$ auf mindestens 170°.

5. *Verschiedenes*

Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken AG (Gampel), Basel:

316149 (52). Zyklische Endovinylenverbindungen. Acylierung von α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen in Gegenwart von starken Säuren und Einwirkung einer ungesättigten dienophilen Verbindung auf den erhaltenen 1,3-Dienol-ester ohne Isolierung desselben unter gleichzeitiger Abspaltung der Acyloxygruppe.

Adolf Christian Josef Opfermann, Bergisch-Gladbach:

316159 (P 51). N-Acylierte Aminocarbonsäuren. Umsetzung von Lactonen mit Carbonsäureamiden.

Ciba AG, Basel:

316404 (52). Polymerisierbare amidartige Verbindungen. Umsetzung von Harnstoff oder Derivaten desselben mit Formaldehyd und Nitrilen von ungesättigten Carbonsäuren.

Stamicarbon N. V., Heerlen (Niederlande):

316732 (P 52). Di-(*p*-tolyl)-methan- und 1,1-Di-(*p*-tolyl)-äthanhydroperoxyd.

319938 (P 52). *p*-Toluylsäure. Man zerlegt Di-*p*-tolyl-methanhydroperoxyd durch Erhitzen in saurem Medium und oxydiert den gebildeten *p*-Tolualdehyd.

319944 (P 52). Gemisch von Phenol und Acetophenon bzw. von Kernsubstitutionsprodukten davon. Zerlegen von gegebenenfalls kernsubstituiertem 1,1-Diphenyl-äthanhydroperoxyd durch Erhitzen in saurem Medium.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG, Wuppertal-Elberfeld:

316733 (P 52). 2,5-Dichlor-terephtalsäure. Einwirkung von Chlorgas und Formaldehyd auf Benzol in Gegenwart von Wasser und Zinkchlorid und Hydrolyse des erhaltenen chlorhaltigen Produktes.

317111 (P 51). Methylen-bis-carbonsäureamide. Umsetzung von 2 Mol Nitril mit 1 Mol Aldehyd in Gegenwart von Säure und Wasserstoff in der Gasphase.

317451 (P 52). Aminosäuren der Formel

$$NH_2–CH(R)–NH–CO–CH_2–CH_2–NH–CH_2–CH_2–COOH \quad (R = H \text{ oder } CH_3)$$

Erhitzen entsprechender Lactame in alkalischer Lösung.

Eastman Kodak Company, Rochester (USA):

317115 (P 51). 2-Methyl-hepten-(2)-on-(6). Man setzt Aceton um mit einem Metallkomplex, hergestellt aus einem Ketal von 5-Halogenpentanon-(2) und einem reaktionsfähigen Metall, spaltet aus dem erhaltenen Carbinol Wasser ab und hydrolysiert die Ketalgruppe.

F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel:

317453 (P 52). 2,3-Dimethyl-hepten-(2)-on-(6). Man setzt 2,3-Dimethyl-buten-(3)-ol-(2) mit Diketen um und erhitzt das Kondensationsprodukt zwecks Decarboxylierung und Umlagerung.

318193 (P 52). N-Methyl-β-cyclohexen-1-yl-äthylamin. Man führt β-Cyclohexen-1-yl-äthylamin mit einem Alkyl- oder Aryl-phenylketon in die entsprechende SCHIFFsche Base über, methyliert und behandelt mit Alkali.

Union Carbide and Carbon Corporation, New York:

317463 (P 52), N,N-Dialkyl-äthylendiamine. Hydrierung von N,N-Dialkyl-aminoacetonitrilen mittels Raney-Nickel.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein:

317882/3 (P 52). Oxime. Man wandelt gesättigte sekundäre aliphatische oder cycloaliphatische Mononitrokohlenwasserstoffe in ihre wasserlöslichen Salze um und behandelt diese in Gegenwart überschüssiger Mineralsäure mit Thioschwefelsäure oder Thiosulfaten bzw. mit Salzen der unterschwefligen Säure.

Imperial Chemical Industries Ltd., London:

317896 (P 52). 2,2'-Dioxy-3,3'-dialkyl-5,5'-dimethyl-diphenylmethane.

Rohm & Haas Company, Philadelphia:

318184 (P 52). Ureidoalkyl-vinyl-äther. Umsetzung von Cyanaten mit gegebenfalls in der Aminogruppe substituierten Äthern der Formel $CH_2=CH–O–alkyl–NH_2$.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

318189 (P 53). Aminoalkyltitanate. Umsetzung von Alkyltitanaten mit Aminoalkoholen.

Chinoin Gyógyszer- és Vegyészeti Termékek Gyára R.T., Ujpest (Ungarn):

318192 (P 52). 1-Phenyl-2-acylamino-1,3-propandiol und seine im Phenylrest substituierten Derivate. Umsetzung der Aminodiole in wässerigem oder wässerig-alkoholischem Medium bei alkalischer Reaktion mit Carbonsäureestern.

318197 (P 52). 1-Phenyl-2-amino-1,3-propandiol und seine in der Aminogruppe bzw. im Phenylrest substituierten Derivate. Man behandelt entsprechende 1-Phenyl-2-halogen-1,3-propandiol-diäther mit Ammoniak oder Aminen.

Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, Mailand:

318444 (P 52). Tetraäthylenpentamin: Zwischenprodukt für Ionenaustauscher. Kondensation von Äthylendiamin mit einem Salz von 2,2'-Dichlor-diäthylamin.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

313819 (P 52). Monosemicarbazone der Phtalaldehyde.

American Cyanamid Company, New York:

319937 (53). Guanidinsulfat. Umsetzung von Harnstoff mit SO_2 bei 170–200° und 3,5 Atmosphären Druck.

W. Hemmeler

Mitteilungen aus Handel und Industrie

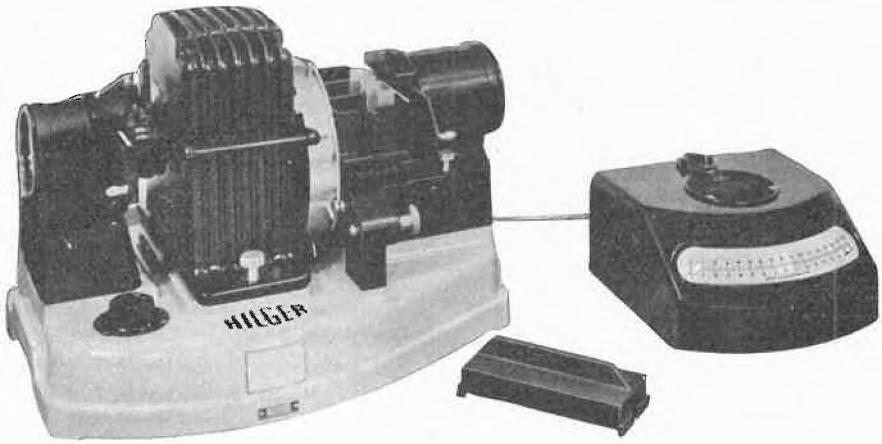
Welche Ansprüche soll man an ein modernes Kolorimeter stellen?

Sagen wir es sofort: Kolorimeter ist eine unrichtige Bezeichnung. Da das Gerät nicht Farbe, sondern Absorption mißt – auch dann, wenn zur Erhöhung der Empfindlichkeit einzelne Teile des Spektrums mittels Farbfiltern ausfiltriert werden –, ist der richtige Name: Absorptiometer. Ein solches Gerät soll robust und gut zugänglich sein. Da nicht zu vermeiden ist, daß etwa Flüssigkeit verschüttet wird, sollten die Teile, welche verunreinigt werden können, möglichst gegen chemische Angriffe immun sein. Das ganze Gerät soll aber, zwecks Reinigung, mit wenigen Handgriffen demontiert werden können. Dies erleichtert außerdem etwa notwendige Reparaturen.

Die Möglichkeit, verschiedene Lichtquellen (Glühlampe, Hg-Lampe, Na-Lampe usw.) zu verwenden, erweitert das Anwendungsgebiet des Gerätes außerordentlich.

Die Verwendung zu Fluoreszenzmessungen, Trübungs- und Streuungsmessungen sollte durch geeignete Zusatzteile möglich sein. Außerdem soll die Ablesung der Absorption in % und in Extinktion mit einer möglichst großen Skala und großer Genauigkeit gewährleistet sein.

Dies ist nur mit einer Nullmethode und einer mit der Meßblende solidarischen Skala möglich.



Auf dem Hilger-Spekker-Absorptiometer ist die 60 cm lange Skala auf der Meßtrommel aufgetragen. Die Blende, welche die Form einer logarithmischen Spirale hat, ist in diese Trommel *direkt* eingeschnitten. Sie sind also an einem Stück, und Spiel oder Verstellungen sind unmöglich.

Auch der übrige Aufbau des Gerätes entspricht den höchsten Anforderungen.

Neue Farbstoffe und Musterkarten

*Chlorantinlichtorange RLL** gibt auf Baumwolle, Kunstseide und Zellwolle im Garn und Stück sehr gut lichtechte Färbungen, die sich durch eine Nachbehandlung mit Lyofix SB konz. und Lyofix EW oder Coprantex B in den Naßechtheiten wesentlich verbessern lassen. Die Färbungen sind neutral und alkalisch weiß ätzbar und gegen Kunstharzappreturen beständig. Der Farbstoff ist für die Apparate- und Foulardfärberei geeignet und im Hochtemperaturfärbeverfahren anwendbar. Er färbt streifige Viscosekunstseide gleichmäßig, deckt tote Baumwolle, färbt Baumwolle-Viscosekunstseide fasergleich und reserviert kleinere Effekte aus Acetatkunstseide.

*Cibanongelb F2GL**, das als Mikropulver für Färbung, Pulver und Teig mikrodispers in den Handel kommt, liefert auf Baumwolle, Kunstseide und Zellwolle sehr gut lichtechte Färbungen von ausgezeichneten Allgemeinechtheiten. Sie sind sodakoch-, chlor- und superoxydbleichecht und gegen Kunstharzausrüstungen beständig. Hauptverfahren CII, in Kombination mit CI-Farbstoffen auch nach Verfahren CI anwendbar. Cibanongelb F2GL wird vor allem für Waschartikel, Buntbleichwaren und Innendekorationsartikel empfohlen.

Deorlingelb G und 3R, Deorlinbrillantrot R und 4G, Deorlinblau BR sind neue Vertreter des Deorlinsortimentes zum Färben von Polyacrylnitrilfasern. Sie geben vorzügliche wasser-, meerwasserwasch- und schweißechte Färbungen von guter Lichtechtheit. Die beiden Rotmarken zeichnen sich durch besondere Leuchtkraft aus.

Dicrylan TL ist ein thermoklebendes Kaschierungsmittel auf Kunstharzbasis, ausgezeichnet durch hohe Klebkraft, gute Waschechtheit und einen weichen, elastischen Griff der Kaschierungen. Es dient zur Herstellung von Kaschierungen aller Art, z. B. von Krageneinlagestoffen, Double-Face-Artikeln (wie Nylon auf Baumwolle, Metallfolien auf Geweben usw.) sowie zur Herstellung von Aufbügeletiketten, Einfaßbändern, Flickstücken.

*Sapamin NJ** ist ein nichtionogenes, sehr wirksames Weichmachungs- und Avivagemittel für die verschiedensten Textilmaterialien, insbesondere synthetische Fasern, Acetat- und Triacetatkunstseide, in allen Verarbeitungsstadien.

Es beeinflußt die Lichtechtheit der Färbungen nicht und ist dank seines nichtionogenen Charakters mit vielen Chemikalien und Appreturen verträglich. Sapamin NJ hat antistatische Eigenschaften.

Ultravon JU ist ein nichtionogenes, hoch wirksames Netz-, Wasch-, Reinigungs- und Dispergiermittel, welches seiner spezifischen Eigenschaften wegen den vielfältigen Erfordernissen der Textilveredlung besonders entspricht. Seine ausgezeichneten Beständigkeiten ermöglichen den Einsatz auch in vielen anderen Industriezweigen.

* Originalprodukt der Ciba.

CHIMIA

Volumen 11 Fasc. 8 1957 Pag. 213–264

Papierchromatographie und Papierelektrophorese

Von Dr. A. GRÜNE

C. Schleicher & Schüll, Dassel

Schluß

XX. Anwendungsgebiete der Papierchromatographie

1. Aminosäuren, Peptide, Proteine

Allgemeines

Die Trennung der Aminosäuren eines Wollhydrolysates und ihre Identifizierung war die erste papierchromatographische Arbeit in ihrer heutigen Form[1]. Es ist daher nicht verwunderlich, daß gerade auf dem Gebiet der Aminosäuren die größte Zahl der Publikationen erschienen ist.

Allgemein gesehen, werden die α-Aminosäuren meistens in Form von Hydrolysaten irgendwelcher natürlicher Eiweißstoffe vorliegen, also zu Beginn der Arbeit nicht in reiner Form, sondern begleitet von durch den Hydrolysiervorgang entstehenden Salzen, eventuell auch sonstigen Begleitstoffen.

Hydrolysiermethoden für Proteine

a) Hydrolyse mit Hilfe von Salzsäure[2]. Eine Probe des zu analysierenden Proteins in der Größenordnung von 1,6 mg N wird unter Rückfluß in 10 ml 6-*n* HCl 20 Stunden lang gekocht, die überschüssige Salzsäure im Vakuum bei 35 °C oder gegebenenfalls auch auf dem Wasserbad abgedampft. Der trockene Rückstand wird 24 Stunden über Natronkalk oder noch längere Zeit im Vakuum aufbewahrt. Dann nimmt man die Substanz in warmem Wasser auf, filtriert, dampft wieder zur Trockne und löst schließlich in genau 1 ml 10 % Isopropanol. Dieser Alkohol hat sehr geringe Veresterungstendenz, und es besteht wenig Gefahr, daß die Aminosäuren durch Esterbildung gebunden werden.

b) Salzsäure/Ameisensäure[3]. Gemisch 1 : 1 von 6-*n* HCl und 90 % HCOOH (v/v).

c) Schwefelsäure[4]. 10 mg Protein werden mit 10 ml 8-*n* Schwefelsäure 20 bis 24 Stunden unter Rückfluß gekocht. Heiße gesättigte Bariumhydroxydlösung wird zum Hydrolysat gefügt, bis zum *p*H 11 oder höher. Anschließend wird durch Vakuumdestillation das vorhandene Ammoniak entfernt, worauf das Barium durch einen geringeren Überschuß von 1-*n* Schwefelsäure gefällt wird. Das ausgefallene Bariumsulfat zentrifugiert man ab und wäscht es sorgfältig mit heißem Wasser. Die mit dem Filtrat vereinigten Waschwässer dampft man zur Trockne und nimmt den trockenen Rückstand mit 10 % Isopropanol auf.

d) Trifluoressigsäure. Wurde ausprobiert an Casein, Lactalbumin, Weizengluten[5]. – Kochen unter Rückfluß 48 Stunden lang mit 80% Trifluoressigsäure. Danach den Überschuß der organischen Substanz mit Äther extrahieren. Die wäßrige Schicht zur Trockne dampfen, mit 1% wäßrigem Isopropanol aufnehmen.

e) Bariumhydroxyd[6]. Vor allem zur Schonung des Tryptophans, das bei saurer Hydrolyse zerstört wird. – Eine Proteinprobe mit 1,6 mg N wird 18 bis 20 Stunden im Ölbad bei 125 °C mit 10 ml 14prozentiger Bariumhydroxydlösung gekocht. Man fällt darauf das Ba mit einem geringen Überschuß von 1-*n* Schwefelsäure, zentrifugiert und wäscht das Bariumsulfat sorgfältig mit heißem Wasser, das einen Tropfen Essigsäure enthält. Das Filtrat wird im Vakuum abgedampft und der Rückstand im Vakuumexsikkator über Chlorcalcium völlig getrocknet. Für sehr geringe Proteinmengen werden 5 bis 20 mg Protein (0,75 bis 3 mg N) in einem 7 mm weiten Glasrohr mit 1 ml reiner 20prozentiger HCl unter Stickstoffatmosphäre in einem zugeschmolzenen Rohr hydrolysiert. Bei S-haltigen Proteinen benutzt man besser ein Gemisch gleicher Teile 20prozentiger HCl und 90prozentiger HCOOH.

Aminosäuren und Peptide aus Geweben gewinnt man, indem man die Proteine durch Fällung mit Trichloressigsäure, Wolframsäure, Eisenhydroxyd, Zinksulfat, Bariumhydroxyd usw. entfernt.

Nach DENT[7] kann man Gewebeschnitte auch mit Alkohol extrahieren, in dem sich wohl die Aminosäuren, nicht aber die Proteine lösen.

AWAPARA[8] extrahiert Gewebehomogenisate mit Alkohol und gibt dazu die dreifache Menge Chloroform, wodurch Proteine und Lipoide gelöst werden. Man trennt ab, in der wäßrigen Schicht befinden sich die Aminosäuren.

Größere Mengen von Begleitsubstanzen stören die Trennung von α-Aminosäuren, müssen daher entfernt werden. Störungen ergeben sich besonders bei niedrigen R_F-Werten mit Phenol als Fließmittel. Man wird daher auf vorstehende Art gewonnene Aminosäurengemische zweckmäßigerweise entsalzen.

Methoden der Entsalzung

a) Ionenaustauschreaktionen[9]. Kationen kann man in der Säule mit Duolit C3 oder Amberlite IR-120 entfernen. Man wäscht mit Wasser, bis die Anionen und nicht ionoiden Stoffe entfernt sind. Die Aminosäuren und (schwächeren) Kationen werden mit *n*- oder 2-*n*-Ammoniak extrahiert, der Überschuß des Ammoniaks im Vakuum entfernt, der Rest in Wasser aufgenommen und über Anionenaustauscher IRA-410 gegeben. Infolge der Ampholytnatur der Aminosäuren werden diese vom Anionenaustauscher absorbiert; die Kationen gehen ebenfalls hindurch. Arginin und Lysin, die relativ stark basisch sind, gehen teilweise durch, also verloren.

Man zieht aus dem Harz die Aminosäuren durch *n*-HCl aus.

Nach verschiedenen Autoren sind andere Harze besser geeignet: Nalcit SAR[10] soll besonders geringe Aminosäureverluste ergeben (96% werden wieder gewonnen). Auch hier gehen jedoch Arginin und Lysin verloren. Man bereitet zunächst die Hydroxylform des Harzes durch abwechselnde Behandlung mit *n*-HCl und *n*-NaOH, dann mit 1-*n* NaOH (carbonatfrei) in 70 % Äthanol, dann mit 70 % Äthanol, bis die Säule neutralisiert ist.

Literatur siehe S. 221

Darauf gibt man durch die neutralisierte Säule die Lösung der Aminosäuren in 70% Äthanol. Man eluiert mit HCl und gibt das Eluat dann über die Bicarbonatform des Austauschers. Letzteren erhält man durch Behandeln der Chloridform mit gesättigtem Natriumbicarbonat und mehrtägiges Trocknen an der Luft.

b) Elektrolytische Entsalzung. Nach STEIN und MOORE[11] ergibt diese Methode ziemlich starke Verluste, Leucin, Isoleucin, Phenylalanin, Glutaminsäure und Alanin erleiden durchschnittlich 5% Verlust, Thyrosin, Methionin, Prolin, Histidin 10 bis 30%, Arginin wird zu über 50% in Ornithin umgewandelt, wobei Kühlung diese Zersetzungserscheinungen etwas hemmt. Außerdem sollen Hydrierungen vorkommen:

$$R \cdot CH = CH \cdot COOH \rightarrow R \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$$

Umwandlungen von Indoxylsulfat in Indigo und Jodabspaltungen beim Dijodtyrosin.

Benutzte Substanzmengen

Für die Papierchromatographie der Aminosäuren lassen sich allgemein gültige Regeln nicht aufstellen, da wie bei jeder anderen Trennung die Länge des Wanderungsweges und die sonstigen Bedingungen variieren. Man wird die angewendeten Mengen so wählen, daß die untere Nachweisbarkeitsgrenze überschritten ist, die ja vor allem von der Reaktionsschärfe des Sprühreagens abhängt. BLOCK, DURRUM und ZWEIG[12] bringen eine Tabelle der Nachweisbarkeitsgrenze nach verschiedenen Autoren. Da die Tropfengröße in relativ geringen Grenzen festliegt, wird man die Konzentration der Lösung oder bei verdünnteren Lösungen die Zahl der einzelnen Auftragungen mit zwischengeschalteter Trocknung variieren. Nach vorigen Autoren und für quantitative Trennungen dürfen 2,5 Mikroliter Auftrag bei einer Konzentration von 1 bis 10 Millimol meist genügen. Bei größeren Bogen und langem Wanderungsweg wird man bis zu 5 Mikroliter auftragen (siehe Tab. 17).

Fließmittel

Einige klassische Fließmittelgemische werden für die Trennung von α-Aminosäuren bevorzugt:

A. Phenol. Meist mit Wasser im Gewichtsverhältnis 80 : 20, als gesättigte Lösung von Wasser in Phenol. Die früher in der Literatur oft vorgeschlagenen Reinigungsmethoden der Destillation über Aluminiumspäne und Natriumbicarbonat sind heute weitgehend nicht mehr notwendig, da die von den chemischen Fabriken gelieferten Produkte meistens rein genug sind.

Phenol zeigt am stärksten von allen Fließmitteln die Erscheinung der braunen bis rosa Fließmittelfronten. Man kann sie vermeiden durch Zugabe von 0,1 g NaCN zum «Sättigungsphenol» (am Boden der Kammer) oder von 0,1 g Cupron oder einem anderen Komplexon zum «Entwicklungsphenol».

Bei dem hier nicht notwendigen Zusatz von Ammoniak zum Entwicklungsphenol (gutes Trennmittel z. B. für Zucker) wird die gefärbte Front besonders stark. Sie entsteht durch die Bildung von Oxydationsprodukten unter dem katalytischen Einfluß von immer im Papier vorhandenen Eisen- und Kupferionen. Sie stört nur dann, wenn Flecken mit einem R_F-Wert von über 0,9 in sie hineinreichen.

Tab. 17. Mindestmengen, die durch Papierchromatographie identifizierbar sind

Arbeitsbedingungen: zweidimensionales Chromatogramm, Phenol-Collidin oder Lutidin, Identifizierung durch Ninhydrin

Stoff	DENT (1948) γ	PRATT (1948) γ	AUCLAIR γ
α-Alanin	2	0,2	0,06
β-Alanin	5	0,2	0,22
Allothreonin	6		
α-Amino-n-Buttersäure	4	0,2	0,12
α-Aminoisobuttersäure	4		
γ-Aminobuttersäure	5		
ε-Aminohexansäure	5	0,5	
α-Amino-ε-oxycapronsäure	10		
α-Aminooctansäure	6		
δ-Aminopentansäure	5		
α-Aminophenylessigsäure	8		
Arginin	15	4	4
Asparagin	5	1	0,8
Asparaginsäure	5	1	0,8
Carnosin	15		
Citrullin	5	0,5	
Cystathion	8		
Cysteinsäure	1	8	0,2
Cystein	0		
Dijodtyrosin	40		
β,β-Dimethylcystein	0		
Djenkolsäure	5		
Äthanolamin	5		
Äthanolaminphosphat	10		
Glutaminsäure	3	0,1	
Glutamin	5	2	0,4
Tryptophan	20	3	2
Tyrosin	15	3	1
Valin	3	0,2	0,15
Glutathion	10	10	
Glycin	1	0,1	0,05
Histidin	20	25	7,5
Homocysteinsäure	10		
Oxylysin	15		
Oxyprolin	15	1	1,0
Lanthionin	6		
Leucin	10	0,5	0,25
Isoleucin	10	0,5	0,25
Lysin	15	3	1,5
Methionin	10	1	
Methioninsulfon	10	5	
Methioninsulfoxyd	5	1	0,5
α-Methyl-α-amino-n-buttersäure	10		
Methylhistidin	20		
Norleucin	30		
Norvalin	5	0,5	
Ornithin	10	3	
Phenylalanin	10	5	1,25
Prolin	8	1	1,5
Serin	2	0,3	0,08
Serinphosphat	10		
Taurin	3	1	0,2
Threonin	10	2	0,2
Thyroxin	60		

Literatur siehe S. 221

Phenol wird auch gepuffert benutzt:

100 g Phenol mit 20 ml Wasser, das enthält:

6,3 % Natriumcitrat
3,7 % KH_2PO_4
0,5 % Ascorbinsäure

Man benutzt die untere Schicht als Fließmittel.

B. Butanol/Eisessig/Wasser. Zwei Volumverhältnisse sind am meisten gebräuchlich:

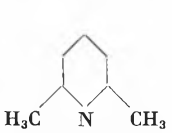
1. 40 ml *n*-Butanol
   10 ml $CH_3 \cdot COOH$
   50 ml H_2O

Man schüttelt gut durch, möglichst bei einer Temperatur unterhalb der Temperatur des Chromatographierraumes, läßt absitzen und benutzt die obere organische Schicht. Das Fließmittel neigt zur Entmischung und beginnt nach etwa 24 Stunden zu verestern, wodurch sich die R_F-Werte ändern (Versuche siehe vorn). Der Versuch muß ergeben, ob man besser sofort zu arbeiten beginnt oder den Eintritt des Estergleichgewichtes abwartet. Statt *n*-Butanol wird oft Isobutanol empfohlen, das langsamer verestert. Auch kann man das *n*-Butanol teilweise bereits durch Butylacetat ersetzen.

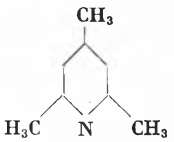
2. *n*-Butanol/Eisessig/Wasser = 80 : 20 : 20 (v/v). Dieses Gemisch hat den Vorteil, daß man keine Phasen abtrennen muß wie bei dem klassischen, zuerst von PARTRIDGE zur Zuckertrennung empfohlenen Gemisch 4 : 1 : 5. Man kann es also sofort benutzen.

C. Organische Basen im Gemisch mit Wasser. Eventuell mit anderen Zusätzen, wie Alkohol, Puffer usw.

2,6-Lutidin



2,4,6-Collidin



Eine große Anzahl von Fließmitteln braucht hier nicht mehr erwähnt zu werden, die alle mehr oder weniger brauchbar sind.

Papiere

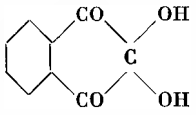
Die Dichtigkeit des Papieres bzw. der Mahlgrad seiner Faser richtet sich immer nach den Ausmaßen der benutzten Apparatur, der Viskosität und Trennschärfe des Fließmittelgemisches, der Lage der R_F-Werte zueinander und der angewendeten Technik, bzw. alle diese Faktoren werden aufeinander abgestimmt.

Identifizierung

Die Identifizierung geschieht durch Sprühen mit der Lösung des Reagens oder auch durch Baden in der Reagenslösung. Letztere Methode verlangt, daß die Flecken im Fließmittel des Reagens nicht löslich sind, doch wird sie oft vorgezogen, da die Sprühung das Reagens oft nicht völlig gleichmäßig, sondern in Tropfenform verteilt.

Meist benutzte Reagenzien:

a) Ninhydrin = Triketohydrindenhydrat:



Anwendung auf verschiedene Arten

α) 5 g Ninhydrin + 0,5 g $SnCl_2$ werden in einer Mischung aus 500 ml Äthylenglykolmonomethyläther, 250 ml *n*-NaOH und 250 ml 2-*n* Essigsäure gelöst. Mehrere Wochen haltbar.

β) Stammlösung: 2 g Ninhydrin, in 50 ml Wasser unter Erwärmen gelöst. Dazu 80 mg Zinnchlorür in 50 ml Wasser. 24 Stunden im Dunkeln stehen lassen, filtrieren.

Gebrauchslösung: 25 ml dieser Stammlösung mit 50 ml Wasser verdünnen, dazu 450 ml Isopropanol.

γ) 0,2 % Ninhydrin in 95prozentigem Alkohol.

δ) 0,1 % Ninhydrin in wassergesättigtem *n*-Butanol, mit einigen Tropfen Eisessig.

Man sprüht oder badet das Chromatogramm und trocknet dann eine Stunde bei 110°C oder 24 Stunden bei Raumtemperatur. Letztere Methode läßt die Flecken zwar langsam, aber nach und nach sowie farblich etwas modifiziert herauskommen. An der Zeit des Erscheinens sowie der Färbung, zusammen mit der Lage im Chromatogramm, kann man bereits eine Anzahl von Identifizierungen vornehmen.

Tab. 18. Ninhydrinfärbungen der Aminosäuren nach DENT

Purpur	Alanin, α-Amino-*n*-Buttersäure, α-Amino-Isobuttersäure, α-Amino-ε-Capronsäure, α-Aminocaprylsäure, α-Aminophenylessigsäure, Arginin, Cystathionin, Glutaminsäure, Glutamin, Glutathion, Lanthionin, Leucin, Isoleucin, Methionin, Norleucin, Norvalin, Ornithin, Phenylalanin, Serin, Threonin, Tryptophan, Valin
Blaustichig-purpur	Asparaginsäure
Grünstichig-purpur	Dijodtyrosin, Histamin, Histidin, Methylhistidin, Monojodtyrosin, Phenylalanin, Tyrosin
Dunkelpurpur . .	Oxylysin, Lysin
Orangebraun . . .	Asparagin
Olivbraun	Tyroxin
Zitronengelb . . .	Prolin
Bräunlichgelb . .	Oxyprolin
Blaustichiggelb . .	Carnosin

JEPSON und SMITH[13] empfehlen das sogenannte *Mehrfachtauchverfahren* statt des Sprühens. Nach ihnen soll man oft gute Identifizierungen der Aminosäuren erzielen, wenn man nacheinander in Ninhydrin oder Isatin, EHRLICHS Reagens, SAKAGUCHI-Reagens und Diazoreagens taucht.

ε) Die Ninhydrinreaktion verblaßt nach einiger Zeit; man kann sie durch Komplexbildung mit Metallsalzen stabilisieren.

WIELAND und KAWERAU[14] sprühen mit den alkoholischen Lösungen von Zn-, Cd-, Co- oder Cu-Salzen nach.

Literatur siehe S. 221

Tab. 19. Komplexsalz-Ninhydrinfärbungen der Aminosäuren nach WIELAND *und* KAWERAU

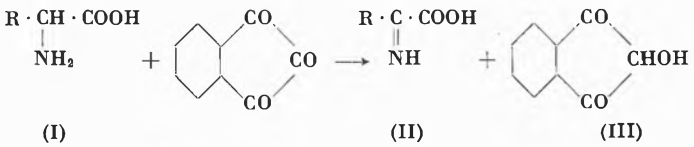
Aminosäure	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}
Prolin	gelb	gelb	braun	ockergelb
Oxyprolin . . .	grau	gelb	hellbraun	–
Alanin, Glycin, Serin, Threonin . .	ziegelrot	portweinfarben	kastanienbraun	lachsfarben
Phenylalanin . .	rot	ockerrot	braun	ockerrot
Tryptophan . .	rot	orange	braun	ockerrot
Andere Aminosäuren . .	rot	portweinfarben	kastanienbraun	lachsfarben

BARROLLIER[15] empfiehlt als Reagens ein Gemisch, das sofort komplexbildend wirkt:

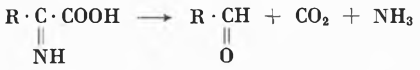
75	mg	$CdCl_2$
6	ml	Wasser
0,3	ml	Eisessig
100	ml	Aceton
2	g	Ninhydrin

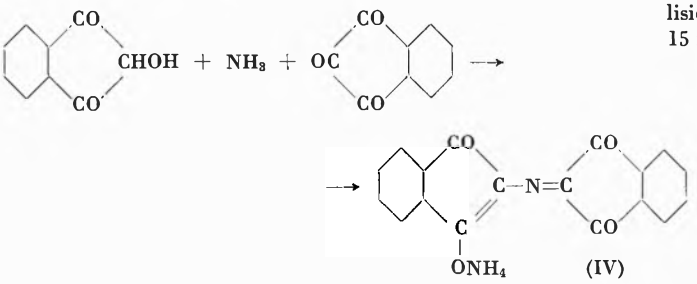
Man taucht das Chromatogramm in die Lösung und erzielt nach 24 Stunden die maximale Färbung.

Über die Deutung der Ninhydrinreaktion und die Bildung des blauen Farbstoffs herrscht zurzeit folgende Anschauung[16]: Das Triketon (I) dehydriert die Aminosäure zur Iminosäure (II) und geht dabei selbst in den entsprechenden sekundären Alkohol, Hydrindanthin (III) über. Die Iminosäure zerfällt in den nächstniederen Aldehyd, Kohlendioxyd und Ammoniak, das mit dem noch vorhandenen Ninhydrin als Farbstoff (IV) reagiert:



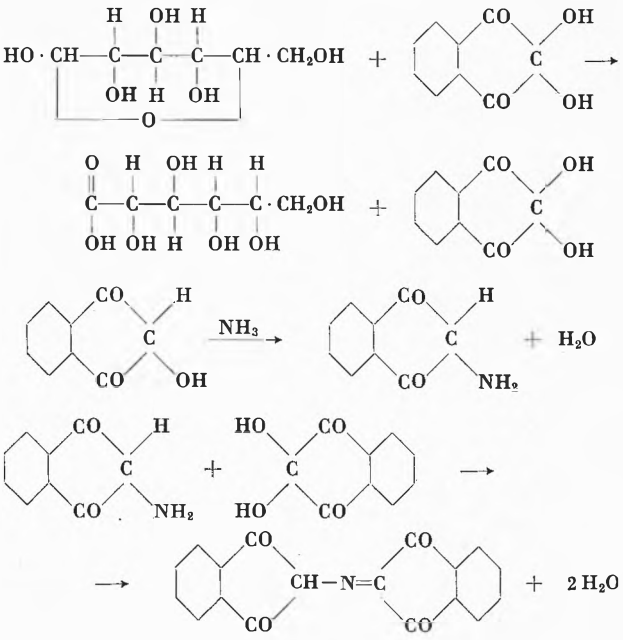
(I) (II) (III)





(IV)

Die Reaktion ist also nichts anderes als ein Reduktion des Ninhydrins durch die Aminosäure unter Bildung einer Iminosäure, die in den nächstniederen Aldehyd, Kohlendioxyd und Ammoniak zerfällt. Letzteres reagiert dann mit Ninhydrin und seinem Reduktionsprodukt unter Bildung eines indigoähnlichen Farbstoffs. Unter diesen Umständen ist es klar, daß die Reaktion durch Ammoniak bei Gegenwart reduzierender Substanzen gestört werden kann. Als reduzierende Substanzen können Spuren niederer Kohlehydrate, die sich immer im Papier finden, dienen:



b) Benzidinreagens nach REINDEL und HOPPE[17]

Tauchen des getrockneten Chromatogramms in einem Gemisch gleicher Teile 95prozentigen Alkohols und 100prozentigen Acetons, das auf 100 ml 10 Tropfen Eisessig enthält. Abtupfen mit Filtrierpapier. Verbringen für 2 min in eine Atmosphäre von Chlordioxyd (aus Kaliumchlorat und Salzsäure). Schließlich tauchen in eine Lösung von 1% Benzidin in 10prozentiger Essigsäure. Nach der Entwicklung der Farbe den Überschuß des Reagenses durch Baden in 95prozentigem Alkohol entfernen.

Die Aminosäuren zeigen ein sehr haltbares Blau.

c) Isatinreagens nach SMITH[18]

Man trocknet das Chromatogramm im kalten Luftstrom, zieht es dann durch eine 0,2prozentige Lösung von kristallisiertem Isatin in Aceton, trocknet 2 min bei 105 °C oder 15 min bei 65 °C. Farbreaktionen:

Prolin, Oxyprolin	sehr schnell blau
Cystin, Tyrosin	blau
Asparaginsäure und Glutaminsäure	zuerst rosa, dann blau
Tryptophan	rosarot

Da Aminosäuren in Aceton unlöslich sind, kann kein Verlaufen der Flecken während des Sprühens eintreten.

d) Folinreagens nach MÜTING[19]

verbessert von K. V. GIRI und A. NAGABLUSHANAN[20]

0,3 g Naphtochinon-4-sulfosaures Natrium werden in 10 ml Wasser gelöst, mit Aceton auf 300 ml aufgefüllt, das Chromatogramm wird in die Lösung getaucht und anschließend 3 bis 5 min auf 80 bis 90 °C erhitzt, worauf alle Aminosäuren rosarot werden. Darauf badet man 1 bis 1½ min in einer Lösung von 2 ml wäßriger 5-*n* NaOH, die mit 95prozentigem Alkohol auf 100 ml aufgefüllt ist. Schließlich wird bei Zimmertemperatur getrocknet.

Literatur siehe S. 221

Tab. 20. Farbreaktionen der Aminosäuren mit Naphtochinon-4-sulfonsaurem Na

Farben der Aminosäuren:	
grünblau	Leucin, Glutamin, Glycin
hellgrün	Isoleucin, Phenylalanin
blaugrün	Valin, Methionin
grau	Tyrosin
braun	Tryptophan, β-Aminobuttersäure, α-Aminobuttersäure, γ-Aminobuttersäure, β-Alanin
orange	Prolin, Oxyprolin
grün	Alanin, Glutaminsäure, Threonin, Serin
hellblau	Asparaginsäure, Arginin, Lysin, Ornithin
violett	Histidin
dunkelblau	Cystin, Cystein
Farben der Peptide:	
blaugrün	Alanylglycin
gelbgrün	Glycylglycin, Glycyltryptophan, Glycylleucin
grün	Triglycin
hellgrün	Leucyldiglycin
braun	Glutathion

e) SAKAGUCHI-Reagens für Arginin und Tyrosin[21]

Arginin: 1. 0,01prozentige Lösung von α-Naphtol in einer 5prozentigen Lösung von Harnstoff in Äthanol. Vor Gebrauch löst man 5% KOH in der α-Naphtollösung. – 2. 0,7 ml Brom in 100 ml 5prozentiger NaOH lösen.

Arginin und seine Peptide sowie Guanidylderivate erscheinen rot auf weißem Grund.

f) α-Nitroso-β-Naphtol für Tyrosin[22]

Sprühen mit einer Lösung von 0,1% α-Nitroso-β-Naphtol. Mit Warmluft trocknen. Mit 10prozentiger wäßriger Salpetersäure sprühen. 3 min auf 100°C erhitzen.

Tyrosin erscheint rot auf blaßgelbem Grund (spezifisch).

g) PAULYS Reagens[23]

Spricht auf Phenole, Amine und alle sonstigen Substanzen an, die kupplungsfähige Ringsysteme besitzen.

50 g Sulfanilsäure werden in 250 ml 10prozentigem KOH gelöst, abgekühlt und nach dem Abkühlen mit 200 ml 10prozentiger Natriumnitritlösung versetzt. Dann läßt man aus einem Scheidetrichter in eisgekühlte Salzsäure (80 ml konz. HCl und 40 ml Wasser) eintropfen. – Das ausgefallene Diazoniumsalz absaugen, mit Eiswasser waschen, mit Alkohol und Äther trocken waschen. An der Luft trocknen. Vor dem Besprühen 0,1 g Diazoniumsalz in 20 ml 10prozentiger Sodalösung lösen.

h) EHRLICHS Reagens[24]

1 oder 2 g *p*-Dimethylaminobenzaldehyd in 100 ml 20prozentiger Salzsäure lösen, sprühen, bei 60°C entwickeln (siehe Tab. 21).

Allgemeine Erfahrungen bei der Trennung von α-Aminosäuren

Das eindimensionale Verfahren bringt bei komplizierteren Aminosäuregemischen nur selten eine völlige Auftrennung zustande, sondern zumeist nur eine Vortrennung. Oft wird nur eine einzige Aminosäure scharf abgetrennt, die Flecken der übrigen gehen ineinander über. Man kann die Methode trennschärfer gestalten durch die Benutzung verschieden gepufferter Papierstreifen mit verschiedenen Lösungsmitteln. Auch kann man das Durchlaufchromatogramm anwenden, wobei natürlich, wie immer, die Gefahr besteht, daß einzelne schnell wandernde Komponenten abfließen und nicht mit erfaßt werden.

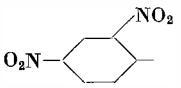
In vielen Fällen wird man zum zweidimensionalen Chromatogramm greifen, um klare Trennungen zu erzielen. Als Routineverfahren zur vollständigen Analyse komplizierter Gemische, z. B. Proteinhydrolysate, empfiehlt DENT[26] folgende Reihenfolge von Operationen:

1. Eindimensionale Methode mit Phenol (grober Test, Bestimmung der notwendigen Menge an Lösung).
2. Eindimensionale Methode mit Collidin, Prüfung mit PAULYS Reagens auf Histidin.
3. Zweidimensionale Methode mit einer Richtung Phenol, zweite Richtung Collidin, wobei nahezu alle Aminosäuren erfaßt werden.
4. Wie 3, jedoch nach Behandlung des Substanzgemisches mit H_2O_2 (Oxydation von Cystin zu Methionin).
5. Wie 3, jedoch nach 24stündiger Hydrolyse mit 6-*n* HCl. Dabei werden die Peptide erfaßt.
6. Leitchromatogramme mit reinen Test-Aminosäuren zur Markierung der Lage.

DENT[26] gab bereits ziemlich früh eine «Landkarte» eines zweidimensionalen Chromatogramms mit über 60 Aminosäuren, anhand deren man sich über die Lage unbekannter Flecken orientieren kann.

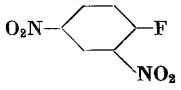
DNP-Aminosäuren

Hier und da benutzt man substituierte Aminosäuren zur Trennung, vor allem die DNP-Aminosäuren, d. h. die in der Aminogruppe durch den Rest



substituierten.

Diese Reaktion dient vor allem dem Zweck der *Endgruppenbestimmung* sowohl in Proteinen wie auch in *Peptiden*. Der Umsatz erfolgt mit Dinitrofluorbenzol:



10 mg der Probe, die in wenigen ml einer 10prozentigen Natriumbicarbonatlösung gelöst ist, werden mit dem doppelten Volumen einer 10prozentigen 2,4-Dinitrofluorbenzollösung in Äthanol gemischt und 3 Stunden geschüttelt. Darauf dampft man den Überschuß an Äthanol im Vakuum ab. Das überschüssige Reagens wird mit Äther extrahiert. Dann wird angesäuert.

Nach totaler Hydrolyse trägt die Endaminogruppe den DNP-Rest. Die Papierchromatographie von DNP-Aminosäuren verlangt gepufferte Papiere. Man kann sie

Literatur siehe S. 221

Tab. 21. Einige spezifische Farbreaktionen auf α-Aminosäuren

Aminosäure oder -Derivate	Spezifische Reaktion	Farbe	Bemerkungen
Arginin und monosubstituierte Guanidinderivate	SAKAGUCHI-Reaktion: α-Naphtol-Hypobromit, Harnstoff in alkalischem Medium nach ACHER modifiziert, siehe vorn	Arginin: rot, alle anderen: violettrot, «fleur de pêcher»	
Citrullin	*p*-Dimethylaminobenzaldehyd in HCl *(n)*	gelb	
Kreatin	JAFFEsches Reagens, alkalische Natriumpikratlösung	orange	Man wandelt zuerst das Kreatin um durch Salzsäurebehandlung auf dem Papier
Kreatinin und Derivate	Reagens von LANGLEY und EVANS: Na-Salz der 3,5-Dinitrobenzoesäure	granatrot	
Cystein	Nitroprussidnatrium in alkalischem Medium	orange	Cystin wird zuerst in Cystein übergeführt durch Behandlung mit Cyankali
Cystin (Reaktion der SH-Gruppe)	Tetrazoliumsalz	rot	
Geschwefelte Aminosäuren: Cystein, Cystin, Methionin	Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd oder Bromwasser (Cystin gibt Cysteinsäure, Methionin gibt Methioninsulfon)		Cysteinsäure und Methioninsulfon werden nach der Chromatographie durch Ninhydrin identifiziert
	Kaliumchloroplatinat	weiße Flecken auf rosa Grund	
	FEIGLS Reagens: «Azoture de Na-Jode»	weiße Flecken auf hellbraunem Grund	Cystein erscheint in 1 min, Cystin in 15 min, Methionin in 1 Stunde
Ergothionein	FOLIN-MARENZI-Reagens: Phosphor-18-Wolframsäure-Harnsäure im alkalischen Medium PAULYS Reagens: Diazotierte Sulfanilsäure		
Glykokoll	*o*-Phtaldialdehyd	purpurviolett im UV-Licht	Gleiche Reaktion mit Tryptophan
Histidin	PAULYS Reagens: Diazotierte Sulfanilsäure	rot	Phenol darf auch in Spuren nicht mehr vorhanden sein. Dieselbe Farbe bei Tyrosin
	p-Bromanilin	rot	Tyrosin: bräunliche Färbung
	diazotiertes *p*-Anisidin	rot	Tyrosin: nur schwache Reaktion
Oxyaminosäuren: Serin, Threonin, Oxylysin	Oxydation durch Natriumperjodat und NESSLERS Reagens	braun	
N-Methylaminosäuren	Chlorhydrat des *p*-Nitrobenzoyls und Pyridin		
Prolin, Oxyprolin	Isatin	blau auf gelbem Grund	Oxyprolin: Reaktion schwach
Tryptophan	EHRLICHS Reagens: salzsaurer *p*-Dimethylaminobenzaldehyd	blaßgelb oder violett je nach Lösungsmittel	
Tyrosin	PAULYS Reagens	rotviolett	siehe Histidin
	p-Bromanilin	bräunlich	siehe Histidin
	α-Nitroso-β-Naphtol	rötlich auf grünem Grund	spezifisch für Tyrosin

Literatur siehe S. 221

jedoch auch an hydrophobierten Papieren unter Anwendung des Verfahrens mit umgekehrten Phasen trennen, da sie ziemlich stark lipophil sind. Im normalen Papierchromatogramm wandern sie sehr schnell.

Felix und Krekels[27] tränkten Filtrierpapier mit Phtalatpuffer vom *p*H 6,0 und trennten damit DNP-Aminosäuren unter Benutzung folgenden Fließmittelgemisches:

50% sek. Butanol
30% Methylacetat
16% 0,5-*n* HCl
4% Isopropylchlorid

Anwendungen der Papierchromatographie in der Aminosäureanalyse: Konstitutionsermittlung von Faserproteinen:

Beispiel Seide siehe Polson und Mitarbeiter[28]. Es wurden in der Seide folgende Aminosäuren gefunden: Arginin, Glycin, Serin, Alanin, Prolin, Calin, Isoleucin, Phenylalanin, Tyrosin, Methionin, Histidin, Threonin.

Beispiel Wolle siehe Zahn[29].

γ-Aminobuttersäure in Hefe-Extrakten[30] und im Gehirn.

Aminosäurestoffwechsel bei Tieren im gesunden und kranken Zustand[31].

N-Stoffwechsel von Bakterien[32].

Aminosäure-Stoffwechsel des Harns[33].

Aminosäurezusammensetzung des Schlangengiftes Crotoxin[34].

Papierchromatographie der Peptide

Allgemeines. Peptide lassen sich direkt, ähnlich wie Aminosäuren, trennen oder als Hydrolysate. Bereits 1951 gaben Heyns und Mitarbeiter[35] eine Trennung von Acylderivaten einheitlicher Peptide aus Gelatinehydrolysaten. Besser noch als die substituierten Peptide lassen sich unsubstituierte trennen, vor allem im Phenol-Wasser-Chromatogramm sowie auch im Pyridin-Isoamylalkohol-Chromatogramm. Englische Wissenschaftler in Leeds[36] konnten eine Anzahl niedriger molekularer Peptide aus unvollständig hydrolysierten Proteinen und höhermolekularen Peptiden isolieren und identifizieren.

Z. B. konnten aus Gramicidin S vier Di- und zwei Tripeptide isoliert werden. Es handelte sich um ein Cyclopeptid, in dem wahrscheinlich die Aminosäurefolge: 1-Valyl-1-Ornithyl-1-Leucyl-*d*-Phenylalanyl-1-Propyl- zweimal vorkommt.

Die partielle Hydrolyse geschah durch Stehenlassen einer 1,2prozentigen Lösung von Gramicidin in Eisessig/10-*n* HCl = 1:1 bei 37°C. Anschließend wurden die Spaltstücke im zweidimensionalen Chromatogramm analysiert. Die Peptide neigten dabei etwas zur Schwanzbildung, ließen sich aber trotzdem klar trennen.

Eine Anzahl saurer Di- und einiger Tripeptide konnten Martin[37] u. a. als Wollhydrolysate trennen. Sie erhielten folgende Dipeptide:

Asparagyl-	Alanin	Alanyl	-Glutaminsäure
»	-Valin	Leucyl	- »
»	-Leucin	Seryl	- »
»	-Glutaminsäure	Tyrosyl	- »
Glutamyl-	Glycin	Cysteinyl	- »
»	-Alanin	Cysteinyl	-Alanin
»	-Glutaminsäure	Glycyl	-Cysteinsäure
Alanyl	-Asparaginsäure	Alanyl	- »
Valyl	- »	Threonyl	- »
Leucyl	- »	Cysteinyl	-Valin
Glutamyl	- »	»	-Leucin
Seryl	- »	Leucyl	-Cysteinsäure
Glycyl	-Glutaminsäure	Phenylalanyl-	»

Sanger[38] klärte 1951 die Struktur des Insulins auf. Durch Oxydation von Insulin mit Perameisensäure wurde das Molekül unter Sprengung bestimmter SS-Brücken zwischen Cystinresten gespalten. Aus dem Reaktionsprodukt ließen sich zwei Fraktionen isolieren, A und B, von denen die A-Fraktion einen Glycylrest, die B-Fraktion einen Phenylalanylrest aufwies.

Aus der Fraktion B ließen sich eine Anzahl Di-, Tri- und höhere Peptide papierchromatographisch ermitteln. Im Verfolg dieser Arbeiten, die in mehreren Versuchsreihen über zwischengeschaltete Fraktionierungen an Austauscher- und Aktivkohlesäulen verliefen, ergab sich schließlich für die Fraktion B folgende wahrscheinliche Aminosäurefolge:

Konstitutionsermittlung des Insulins

Aminosäurefolge der «Fraktion B» nach Sanger: Phe. Val. Asp. Glu. His. Leu. Cy. Gly. Ser. His. Leu. Val. Glu.

SO_3H

Ala. Leu. Tyr. Leu. Val. Cy. Gly. Glu. Arg. Gly. Phe.

SO_3H

Phe. Tyr. Thr. Pro. Lys. Ala.

Aminosäuregehalt des Insulins (L. F. Fieser und Mary Fieser, *Lehrbuch der organischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1955, S. 473):

30 g Leucin
12 g Cystein und Cystin
1 g Phenylalanin
10 g Prolin
4 g Serin
3 g Threonin
12 g Tyrosin
21 g Glutaminsäure
3 g Arginin
2 g Lysin
4 g Histidin

Summe: 102 g, da die Aminosäuren z. T. hydratisiert sind.

Wie Martin[39] und späterhin auch Pardee[40] zeigten, können die mutmaßlichen R_F-Werte von Peptiden aus denjenigen der sie aufbauenden Aminosäuren errechnet werden, was wiederum als Anhalt für den Aminosäureaufbau eines Peptids dienen kann.

Zur *Strukturanalyse* von getrennten einheitlichen Peptiden sind eine Anzahl von Methoden vorgeschlagen worden:

1. Endgruppenbestimmung durch Desaminierung. Vor allem für kleinere Peptide. Man macht zwei zweidimensionale Chro-

Literatur siehe S. 221

matogramme, von denen die Eluate des ersten vollständig hydrolysiert und die Aminosäurezusammensetzung bestimmt wird. Die Eluate des zweiten werden mit NOCl desaminiert (HNO_2), wodurch wie üblich endständiges NH_2 durch OH– ersetzt wird. Da die entstandene Oxysäure nicht mit Ninhydrin reagiert, war die verschwundene die endständige.

2. *Endgruppenbestimmung als DNP-Derivate.* Auch kann man die Endgruppen mit Dinitrofluorbenzol kondensieren und die entstandenen DNP-Derivate wie üblich chromatographieren.

Papier

Wie üblich, nichts Besonderes. Meist werden Whatman 1, Schleicher & Schüll Nr. 2043b und a empfohlen.

Fließmittel für die Papierchromatographie der Peptide

Vorwiegend Phenol, mit 0,3 % Ammoniak,
m-Kresol desgleichen,
Collidin desgleichen,
oft mit Leuchtgas gesättigt.

Bei zweidimensionalem Arbeiten ist die zweite Richtung oft *n*-Butanol/Eisessig/Wasser = 4 : 1 : 5.

Identifizierung

Fast immer Ninhydrin in wassergesättigtem *n*-Butanol.

Papierchromatographie der Proteine

Allgemeines: Diese Methode wird bislang nicht oft routinemäßig durchgeführt, aus folgenden Gründen:

1. Proteine haben sehr nahe beieinanderliegende R_F-Werte, sind also relativ schlecht differenzierbar und schwer beweglich.
2. Die Papierelektrophorese hat gerade hier so gute Erfolge erzielt, daß in vielen Fällen die chromatographische Trennung uninteressant ist. Die Ausnutzung der Beweglichkeit von Proteinen im elektrischen Feld ist günstiger.
3. Jedes Protein verlangt neue chromatographische Methoden.

Es liegen bislang einige Erfahrungen vor auf folgenden Gebieten:

Enzyme,
Hämoglobine,
Serumproteine.

Angewandte Mengen: Durchweg je 20 Mikrogramm für ein Protein.

Papier: wie üblich, chromatographische Papiere, ohne Vorbehandlung, hier und da auch nach vorheriger Pufferung.

Fließmittelsysteme: Organische Fließmittelsysteme aus Alkohol und Wasser, oft auch Aceton/Wasser, meistens gepuffert. Auch Pufferlösungen allein.

Identifizierung: Fast allgemein anwendbar ist die Reaktion nach REINDEL und HOPPE, d. h. der Nachweis mit Chlor und Benzidin. Für Enzyme kommt durchweg der Plattentest in Anwendung, d. h. die Prüfung des Chromatogramms mit Hilfe geeigneter Substrate, auf die das betreffende Enzym anspricht.

Methode: Z. B. Das Chromatogramm wurde auf einem Filtrierpapierstreifen 1,4 × 12 cm gelaufen. Nach entsprechender Zeit nimmt man den Papierstreifen aus der Apparatur, markiert die Fließmittelfront, trocknet bei Raumtemperatur und legt das Chromatogramm dann auf eine dünne Agarschicht, die das Substrat enthält. Nach 2 bis 8 Stunden hat das Enzym das Substrat hydrolysiert, man feuchtet dann die Agarschicht mit einem geeigneten Reagens an, das mit den Hydrolysenprodukten Farbe erzeugt.

Anwendungsbeispiele

A. Amylasen[41]

Fließmittelsysteme: Aceton/Wasser = 1 : 1, 3 : 1 oder 7 : 3,
0,33 mol NaCl,
30–35prozentige Ammoniumsulfatlösung vom *p*H 6,4,
3 mol NaCl.

Entwicklungstemperatur: 0–5 °C.

Nachweis: 2% lösliche Stärke in gepuffertem 2prozentigem Agar. Man beläßt bei 65 °C für 2 Stunden, gibt dann LUGOLsche Lösung hinzu und stellt fest, wo die Stärke durch Hydrolyse zerstört wurde.

B. Cellulasen[42]*:* Man tränkt das chromatographische Papier mit Zein (Maisprotein ohne Lysin und Tryptophan), in 75% Äthanol, mit HCl auf *p*H 4 eingestellt, und trocknet an der Luft.

Fließmittel: 0,3 mol NaCl in 0,05 mol Natriumcitratpuffer vom *p*H 5,4 oder Aceton/Wasser = 1 : 1.

Nachweis: 0,5prozentige Lösung von Carboxymethylcellulose. Es bilden sich reduzierende Substanzen, die nachweisbar sind.

C. Peroxydase[43]*:*

Fließmittel: Aceton/Wasser = 6 : 4, 8 : 2, gepuffert mit 0,01 mol Citrat-Phosphat bei *p*H 5,8 oder 6.

Nachweis: Gesättigte wäßrige Guajakollösung, die 5 Vol.% eines 30prozentigen Wasserstoffsuperoxyds enthält.

D. Proteinasen[44]*:*

Fließmittel: 30–35 % Ammoniumsulfat, auf *p*H 6,4 gepuffert.

Nachweis: 1. Caseinlösung: 2% in 2% Agar. Man entwickelt 1 bis 16 Stunden bei 45 °C und sprüht dann mit verdünnter alkoholischer Gentianaviolettlösung, darauf mit LUGOLscher Lösung. – 2. Durch Hydrolyse der Gelatine eines Filmstreifens. Ein unbelichteter Filmstreifen von den Ausmaßen des Chromatogramms wird mit *m*/15 Phosphatpuffer nach SÖRENSEN vom *p*H 6,8 besprüht und so aufgequollen. Das Chromatogramm wird aufgelegt und auch mit Puffer gut befeuchtet. Eine Stunde lang in einer feuchten Kammer bei 30 °C belassen. Die Gelatine verflüssigt sich dort, wo die Proteinasen auf dem Chromatogramm sitzen. Beim Durchleuchten des Filmstreifens läßt sich der Ort der Proteinase lokalisieren.

E. Phosphatase[45]*:*

Fließmittel: Wie bei den anderen Enzymen.

Identifizierung: 2prozentige Agarplatte, die 3% Pufferlösung und 0,1% Natriumphenolphtaleinphosphat enthält. An den hydrolysierten Stellen zeigen sich rote Flecken.

Anwendung in der Praxis: Herstellung von Enzymextrakten aus Pflanzen durch Zerkleinerung und Extraktion der Pflanzenteile durch geeignete Pufferlösungen, um Säuerung zu vermeiden. Arbeiten bei niedrigen Temperaturen ist notwendig. Die Einengung der Extrakte erfolgt zweckmäßigerweise durch Gefriertrocknung.

Literatur siehe S. 221

F. Hämoglobin[46]:

Fließmittel: Natriumacetat-Veronalpuffer vom *p*H 4,3, auch bei zweidimensionaler Arbeit: 1. Dimension: Molare Zuckerlösung; 2. Dimension: *n*-Butanol/Eisessig/Wasser = 20 : 3 : 75.
Pyridin, beim Rundfilterchromatogramm. Das Pyridin wird tropfenweise auf das Zentrum aufgetropft.

G. Serumproteine[47]: Das Serum wird mit Wasser 1 : 9 verdünnt.

Fließmittel: Wassergesättigtes *n*-Butanol/wassergesättigtes Natriumdodekansulfonat/*n*-Butanol = 20:10:0,8, auf den *p*H-Wert 6,5 bis 6,8 eingestellt. Oder: Wassergesättigtes *n*-Butanol/wassergesättigtes Natriumdodekansulfonat/*n*-Propanol = 4 : 2 : 1, auf *p*H 6,8 bis 7,0 eingestellt, also bei Anwesenheit kapillaraktiver Stoffe. Ringchromatogramm: Die Trennung erfolgt in 15 min (ZIMMERMANN, 1953).

Literatur

[1] R. CONSDEN, A. H. GORDON und A. I. P. MARTIN, *Biochem. J. 38* (1944) 224.
[2] R. J. BLOCK, *Arch. Biochim. Biophysics 31* (1951) 266.
[3] R. J. BLOCK, *Arch. Biochim. Biophysics 31* (1951) 266.
[4] R. J. BLOCK, E. L. DURRUM und G. ZWEIG, *A Manual of Paper Chromatography and Paper Electrophoresis*, S. 82, New York 1955.
[5] R. J. BLOCK, E. L. DURRUM und G. ZWEIG, *A Manual of Paper Chromatography and Paper Electrophoresis*, S. 82, New York 1955.
[6] R. J. BLOCK, E. L. DURRUM und G. ZWEIG, *A Manual of Paper Chromatography and Paper Electrophoresis*, S. 83, New York 1955.
[7] C. E. DENT, W. STEPKA und F. C. STEWARD, *Nature 160* (1947) 683.
[8] I. AWAPARA, *Arch. Biochem. 19* (1948) 172.
[9] R. R. REDFIELD, *Biochim. Biophys. Acta 10* (1953) 344.
[10] K. A. PIEZ, E. P. TOOPER und L. S. FOSDICK, *J. Biol. Chem. 194* (1952) 669.
[11] W. H. STEIN und S. MOORE, *J. Biol. Chem. 190* (1951) 105.
[12] R. J. BLOCK, E. L. DURRUM und G. ZWEIG, *A Manual of Paper Chromatography and Paper Electrophoresis*, S. 76, New York 1955.
[13] J. B. JEPSON und I. SMITH, *Nature 172* (1933) 1100.
[14] TH. WIELAND und E. KAWERAU, *Nature 168* (1951) 77.
[15] J. BARROLLIER, *Naturwiss. 42* (1955) 416.
[16] *Physiologische Chemie*, herausgegeben von B. FLASCHENTRÄGER und E. LEHNARTZ, Bd. I, S. 517, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1951.
[17] F. REINDEL und W. HOPPE, *Naturwiss. 40* (1953) 221.
[18] J. SMITH, *Nature 171* (1953) 43.
[19] D. MÜTING, *Naturwiss. 39* (1952) 303.
[20] K. V. GIRI und A. NAGABLUSHANAN, *Naturwiss. 39* (1952) 548.
[21] R. J. BLOCK, E. L. DURRUM und G. ZWEIG, *A Manual of Paper Chromatography and Paper Electrophoresis*, S. 91, New York 1955.
[22] R. ACHER und C. CROCKER, *Biochim. Biophys. Acta 9* (1952) 704.
[23] F. G. FISCHER und H. DÖRFEL, *Z. physiol. Chem. 297* (1954) 278.
[24] C. E. DALGLIESH, *J. Chem. Soc. 1952*, 3940; *Biochem. J. 52* (1952) 3.
[25] M. JUTISZ, *Bull. Soc. Chim. France 1952*, 821.
[26] C. E. DENT, *Biochem. J. 43* (1948) 168.
[27] K. FELIX und A. KREKELS, *Z. physiol. Chem. 290* (1952) 78.
[28] A. POLSON, V. G. MOSLEY und W. C. WYKOFF, *Science 105* (1947) 603.
[29] H. ZAHN, *Melliand Textilber. 31* (1950) 481.
[30] J. AWAPARA, A. J. LANDUA, R. FUERST und B. SEALE, *J. Biol. Chem. 187* (1950) 35.
[31] C. E. DENT, *Biochem. Soc. Symposia 3* (1950) 39.
[32] C. GUTINELLI, G. EHRENSVÄRD, L. REIO u. a., *Acta Chem. Scand. 5* (1951) 353.
[33] H. R. CRUMPLER, E. C. DENT, H. HARRIS und R. G. WESTALL, *Nature 167* (1951) 307. E. WORK, *Biochim. Biophys. Acta 3* (1949) 400. C. E. DENT, *Biochem. Soc. Symposia 3* (1950) 39.
[34] K. H. SLOTTA und J. PRIMOSIGH, *Nature 168* (1951) 696.
[35] K. HEYNS, G. ANDERS und E. BECKER, *Z. physiol. Chem. 287* (1951) 120.
[36] R. CONSDEN, A. H. GORDON und A. I. P. MARTIN, *Biochem. J. 41* (1947) 590.
[37] A. I. P. MARTIN, *Fibrous Proteins*, Bradford, Society of Dyers and Colorists 1946.
[38] F. SANGER, *Biochem. J. 45* (1949) 563. F. SANGER und H. TUPPY, *Biochem. J. 49* (1951) 463, 481.
[39] A. I. P. MARTIN, *Biochem. Soc. Symposia 3* (1949) 4.
[40] A. B. PARDEE, *J. Biol. Chem. 190* (1951) 757.
[41] J. J. M. JONES und S. E. MICHAEL, *Nature 165* (1950) 685. W. W. REID, *Nature 166* (1950) 569.
[42] R. J. BLOCK, E. L. DURRUM und G. ZWEIG, *A Manual of Paper Chromatography and Paper Electrophoresis*, S. 124, New York 1955.
[43] J. M. GILLESPIE, M. A. JERMYN und E. F. WOODS, *Nature 169* (1952) 487.
[44] P. SIMONART und K. Y. SHOW, *Enzymologia 14* (1951) 356; *Chem. Abstr. 47* (1953) 3358.
[45] K. V. GIRI, A. L. N. PRASAD, S. G. DEVI und J. S. RAM, *Biochem. J. 51* (1952) 123.
[46] J. KRUH, J. C. DREYFUS und G. SCHAPIRA, *Bull. Soc. Chim. Biol. 34* (1952) 773. M. A. ANDERSCH, *Federation Proc. 12* (1953) 168. G. SANSONE und F. CUSMANO, *Chem. Abstr. 46* (1952) 6176.
[47] G. ZIMMERMANN und K. H. KLUDAS, *Chem. Techn.* (Berlin) *5* (1953) 203.

2. Antibiotika (Hemmstoffe)

Allgemeines

Die Trennung der Antibiotika bietet insofern Neues, als sie einen Spezialnachweis gestatten durch Kombination mit biologischen Testen, vor allem mit Plattenkulturen der Bakterien, auf die das betreffende Erzeugnis anspricht (Weiteres siehe unter Identifizierung). Die verwendeten Fließmittel sind überwiegend die gleichen, wie man sie auch sonst zur Papierchromatographie benutzt, nur gibt man hier und da Stoffe zu, welche mit dem betreffenden Antibiotikum reagieren und daher oft die Trennung erleichtern, z. B. *p-Toluolsulfosäure* oder *m-Kresotinsäure*, sogenannte Lösungsvermittler bei der Trennung von Streptomycin und verwandten Stoffen[1].

Die Technik benutzt Streifenchromatogramme oder Rundfilterchromatogramme, aus denen Streifen zur Identifizierung auf Platten herausgeschnitten werden. Das Rundfilterchromatogramm ist im allgemeinen vorzuziehen, da es schärfere Trennungen ergibt.

Es wurden bereits u. a. folgende Antibiotika mit Erfolg papierchromatographisch bearbeitet: Streptomycine, Chloromycetin und seine Zersetzungsprodukte, Aureomycin, Terramycin, Actinomycin, Tetracycline.

Angewendete Mengen

Die zu Trennungszwecken benutzten Stoffmengen richten sich naturgemäß, wie immer, nach der Schärfe und Art der Nachweismethode. Die Mengen müssen so beschaffen sein, daß die Einzelkomponenten noch gut nachweisbar sind. Beim mikrobiologischen Test sind 1 bis 2 Penicillineinheiten (1 I.E. = 0,6 γ krist. Penicillin G), 3 bis 12 Einheiten an Streptomycin und verwandten Stoffen notwendig. Farbreaktionen erfordern 5 bis 20 γ je Flecken[2].

Man stellt Stammlösungen der Leitchromatogramme mit 100 Einheiten pro ml in 1prozentigem Phosphatpuffer vom *p*H 6,9 her[3], von denen man 2 bis 5 Mikroliter aufträgt. Damit zu vergleichende Rohpenicillinlösungen sollen ähnliche Konzentrationen haben, bei Streptomycinen soll diese bei 300 bis 12000 Einheiten pro ml liegen.

Literatur siehe S. 223

Tab. 22. Fließmittel zur Trennung von Antibiotika

Fließmittelgemisch	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Äther, wassergesättigt	X								
Amylacetat, wassergesättigt	X								
Äthylacetat, wassergesättigt		X							
n-Butanol (wassergesättigt)/Piperidin/*p*-Toluolsulfosäure = 98 : 2 : 2 (v/v/g)			X						
n-Butanol (wassergesättigt)/*p*-Toluolsulfosäure 98 : 2 (v/g)			X	X					
n-Butanol/Wasser/Methanol/*p*-Toluolsulfosäure = 40 : 20 : 10 : 1 (v/v/v/g)			X						
n-Butanol/Wasser/Methanol/Methylorange = 40:20:10:1,5			X						
n-Butanol/Eisessig/Wasser = 495 : 10 : 495 (organische Phase)					X				
n-Butanol/Eisessig/Wasser = 4 : 1 : 5 (v/v/v), organische Phase		X							
n-Butanol, wassergesättigt/Eisessig = 975 : 25						X			
n-Butanol/Phenol/Pyridin = 95,5 : 2,5 : 2						X			
Methanol/Aceton/Wasser = 19 : 6 : 75								X	
n-Dibutyläther/Äthylacetat/2prozentige Naphtalin-β-sulfosäure = 3 : 1 : 4									X
n-Dibutyläther/10 % wäßriges Na-naphtalin-1,6-disulfonat (organische Phase)									X
n-Butanol, wassergesättigt					X		X		
Ammoniumchlorid, 3 % wäßrig			X						

1 = Penicilline
2 = Tetracycline
3 = Streptomycine
4 = Neomycin
5 = Polymyxin
6 = Chloromycetin
7 = Circulin
8 = Erythromycine
9 = Actinomycine

Klare Hemmhöfe im mikrobiologischen Test erzielt man noch bei 0,2 bis 0,5 Einheiten pro Flecken.

Papier

Wie üblich, oft durch Vorbehandlung mit Puffern auf einen bestimmten *p*H-Wert gebracht; vor allem Phosphatpuffer werden empfohlen von durchweg saurem *p*H zwischen 2,5 und 7 je nach Art der zu trennenden Substanzen[4]. Vor allem bei der Trennung der Penicilline ist gute Feuchtung der Papiere vor dem eigentlichen Chromatographieren unerläßlich. Man kann dabei die Atmosphäre innerhalb der chromatographischen Apparatur durch Einsetzen geeigneter Salzlösungen auf einen bestimmten Feuchtgehalt einstellen. Die Papiere sollen 15 Stunden mit Wasserdampf gesättigt werden.

Auch Vortränkung des Papiers mit Formamid oder Propylenglykol wird empfohlen.

Früher arbeitete man bei Temperaturen von 4 bis 5 °C[5]. Die Trennung läßt sich jedoch auch bei Normaltemperaturen durchführen[6].

Fließmittel

Wie bereits erwähnt, gibt man oft Zusätze zu, welche die Löslichkeit der einzelnen Antibiotika beeinflussen und ihre Trennung erleichtern.

Geeignete Fließmittel für die Trennung der Antibiotika siehe Tab. 22.

Identifizierung

1. Durch Plattenteste, d. h. Bildung von Hemmzonen auf Kulturen geeigneter Bakterien.
2. Durch Farbreaktionen und Fluoreszenznachweis.

Literatur siehe S. 223

Auf R_F-Werte legt man vor allem bei den Penicillinen wenig Wert, man nimmt statt dessen sogenannte Positionskonstanten, d. h. Bezugszahlen zur Lage bekannter und wohldefinierter Penicilline. Besonders wichtig ist natürlich die Herstellung der Platten[8].

Geeignete Nährböden:

1. *Streoptomyces-Antibiotika:*

Pepton	6 g
Beef-Extrakt	1,5 g
Hefe-Extrakt	3,0 g
Agar	15,0 g

Destilliertes Wasser 1000 ml. *p*H nach Sterilisation 7,9±0,1.

2. *Penicillin:*

Glucose	1,0 g
Fleischextrakt	1,5 g
Bakto-Pepton	6,0 g
Hefe-Extrakt	3,0 g
Agar	15,0 g

Destilliertes Wasser 1000 ml. *p*H-Wert vor der Sterilisation auf 6,5 bis 6,6 einstellen.

3. *Allgemein brauchbarer Plattentest:*

Oxo, Lab, Lemco (Fleischextrakt)	3,0 g
Pepton Ciba B	5,0 g
Kochsalz	2,5 g
Agar	15,0 g

Brunnenwasser 1000 ml. *p*H-Wert vor der Sterilisation auf 7,2 einstellen.

Benutzte Testorganismen:

Bacillus subtilis
Bacillus meganthericus
Staphylococcus aureus
Escherichia Coli
Candida vulgaris
und andere.

Anwendung des Plattentestes: Nach Beendigung der chromatographischen Trennung legt man die Papierstreifen auf die Testplatten und gibt wechselnde Zeiten in den Kühlraum, worauf man das Chromatogramm entfernt. Anschließend wird 12 bis 17 Stunden bei 30 bis 37 °C entwickelt. Man legt die Platten auf hochempfindliche Filme und stellt somit eine Kontaktphotographie her.

Farbreaktionen:

Für Streptomycine

Sakaguchi-Reaktion[9]. Sprühen des Chromatogramms mit einer 0,25 prozentigen Lösung von α-Naphtol in 0,5 prozentiger NaOH. Nach 2 Minuten wird das Papier mit einer äthanolischen Lösung von Natriumhypochlorit (1 : 1) besprüht. Streptomycin zeigt sich als leuchtend roter Fleck. Bis zu 10 Mikrogramm herab nachweisbar.

Elson-Morgan-Test[10]. *Lösung A:* 5 ml einer 50 prozentigen alkoholischen KOH-Lösung, gemischt mit 100 ml einer 1 prozentigen Acetylacetonlösung in *n*-Butanol, Mischung erst kurz vor Gebrauch herstellen. – *Lösung B:* 0,5 g *p*-Dimethylaminobenzaldehyd in 15 ml Äthanol lösen und 7 ml konz. HCl zufügen. Dazu 90 ml *n*-Butanol. – Chromatogramm mit Lösung A sprühen, 5 min auf 100 °C erhitzen. Nach dem Abkühlen mit Lösung B sprühen. Wieder Erhitzen auf 100 °C für 2–3 min. Blaßrote Flecken.

Diacetylreagens[10]. Gleiche Volumina einer 0,1 prozentigen wäßrigen Diacetyllösung, 20 prozentiger wäßriger KOH- und 2,5 prozentiger alkoholischer α-Naphtollösung mischen (kurz vor Gebrauch). Sprühen, bei Raumtemperatur belassen. Blaßrote Flecken bei mindestens 5 Mikrogramm Streptomycin.

Für Chloromycetin, Chloramphenicol und Abbauprodukte

Nitrotest[11]. *Lösung A:* 3 ml einer 15 prozentigen $SnCl_2$-Lösung mit 15 ml konz. HCl mischen und mit 180 ml dest. Wasser verdünnen. – *Lösung B:* 1 g *p*-Dimethylaminobenzaldehyd lösen in einer Mischung aus 30 ml Äthanol, 3 ml konz. HCl und 180 ml *n*-Butanol.

Sprühen mit der frisch bereiteten Lösung A, an der Luft trocknen. Sprühen mit B, an der Luft trocknen. Nach 5 min hellgelbe Flecken bei Anwesenheit von mindestens 5 Mikrogramm.

Für Neomycine, Circulin, Polymyxine

Ninhydrintest[12]. Stammlösung: 2 g Ninhydrin in 50 ml Wasser unter Erwärmen lösen. Dazu 80 mg $SnCl_2 \cdot H_2O$ in 50 ml Wasser. 24 Stunden im Dunkeln stehen lassen. Filtrieren, im Kühlschrank aufbewahren. – Farbreagens: 25 ml Stammlösung, zu 50 ml mit Wasser verdünnen und 450 ml Isopropanol hinzufügen.

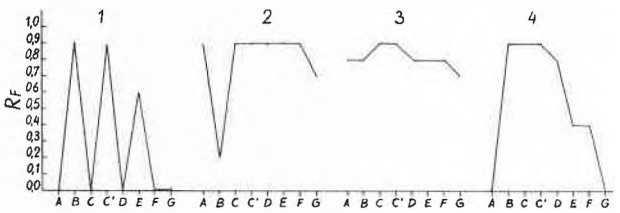
Für Tetracycline

Salzsaurer p-Dimethylaminobenzaldehyd. 2 prozentig in 1,2-*n* HCl sprühen, 5 bis 8 Stunden bei Raumtemperatur belassen. – Aureomycin (Chlorotetracyclin) und Achromycin (Tetracyclin) schmutzig gelb, Terramycin (Hydrotetracyclin) blaugrün. Nachweise bis zu 5 Mikrogramm.

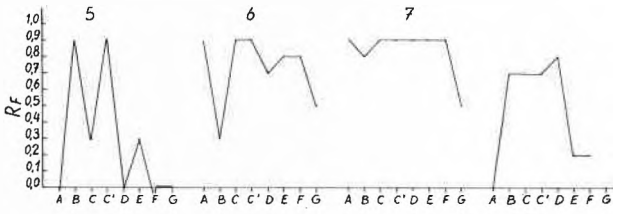
Fluoreszenznachweise: Tetracycline fluoreszieren direkt im UV-Licht. Streptomycin nach Behandlung mit einer Lösung von 0,5 g Naphtoresorcin in 225 ml Äthanol und 25 ml konz. *o*-Phosphorsäure. Sprühen, 1 bis 2 min bei 100 °C erhitzen, bis der Untergrund schwach rötlich ist. Untere Erfassungsgrenze 5 Mikrogramm[13].

Sammelchromatogramme

Zur Erfassung der Antibiotika sind sogenannte *Sammelchromatogramme* besonders nützlich. Mit Hilfe folgender Fließmittel stellt man eine Anzahl von Chromatogrammen der zu prüfenden Substanz her, die sich durch kurze Laufzeit auszeichnen:



1 Streptomycin, 2 Actinomycin, 3 Xanthomycin, 4 Grisein, 5 Streptothricin, 6 Aureothricin, 7 Chloromycetin, 8 Orientmycin



A wassergesättigtes *n*-Butanol; *B* 3% NH_4Cl; *C* wassergesättigtes Phenol (80%); *C'* desgl. in NH_3-Atmosphäre; *D* 50% wäßriges Aceton; *E* 40 ml *n*-Butanol, 10 ml CH_3OH, 20 ml H_2O, 1,5 g Methylorange; *F* 40 ml *n*-Butanol, 10 ml CH_3OH, 20 ml H_2O; *G* 80 ml Benzin, 20 ml CH_3OH

Abb. 1. Sammelchromatogramme

Streifen 15 × 1 cm, Reagensglasmethode etwa wie nach DUNN. Entwicklung ½ bis 2 Stunden, je nach Viskosität des Fließmittels. Mikrobiologische Auswertung.

Anwendungsgebiete: Außer der wissenschaftlichen Forschung dient die Methode der Papierchromatographie vor allem der Betriebskontrolle in der Penicillinfabrik usw. Sie ist heute auf diesem Gebiet bereits *die* Methode geworden.

Literatur

[1] *Medizin und Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1956. E. SCHMIDT-KASTNER, *Naturwiss. 43* (1956) 131.

[2] H. F. LINSKENS, *Papierchromatographie in der Botanik*, S. 181, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955.

[3] R. G. KLUENER, *J. Bacteriol. 57* (1949) 101.

[4] M. L. KARNOVSKY und M. J. JOHNSON, *Anal. Chem. 21* (1949) 1125, ref. in *Angew. Chem. 62* (1950) 128.

[5] R. R. GOODALL und A. L. LEVI, *Nature 158* (1946) 675.

[6] G. A. GLISTER und A. GRAINGER, *Analyst 75* (1950) 310. W. A. WINSTEN und A. H. SPARK, *Science 106* (1947) 192.

[7] H. F. LINSKENS, *Papierchromatographie in der Botanik*, S. 183, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955.

[8] H. F. LINSKENS, *Papierchromatographie in der Botanik*, S. 186, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955.

[9] R. E. HORNE und A. L. POLLARD, *J. Bacteriol. 55* (1948) 231.

[10] M. C. FOSTER und G. C. ASHTON, *Nature 172* (1953) 958.

[11] R. J. BLOCK, E. L. DURRUM und G. ZWEIG, *A Manual of Paper Chromatography and Paper Electrophoresis*, S. 291, New York 1955.

[12] H. BROCKMANN, G. BOHNSACK und H. GRÖNE, *Naturwiss. 40* (1953) 223.

[13] M. C. FOSTER und G. C. ASHTON, *Nature 172* (1953) 958.

3. Vitamine (Wirkstoffe)

Allgemeines

Die Papierchromatographie der Vitamine verlangt weitgehend vorbehandelte Papiere, sei es, daß die Vitamine wasserunlöslich sind, also nach den Methoden der «reversed phase chromatography» gearbeitet werden muß, oder daß Adsorptionschromatographie eher zum Ziele führt als reine Verteilungsmethoden, oder daß eine besondere Reinheit in bezug auf Metallionen gefordert werden muß.

Wäßrige Pflanzenextrakte brauchen meist nicht weiter gereinigt zu werden; man kann sie sofort auftragen und in ihnen die wasserlöslichen Vitamine ermitteln, was oft auch im mikrobiologischen Test geschieht[1].

Fließmittel

Diese richten sich danach, ob man im umgekehrten Verfahren arbeitet, also mehr oder weniger polare Lösungsmittel benötigt, oder auf normalen nicht vorbehandelten Papieren. Sie werden noch bei den einzelnen Stoffgruppen besprochen. Als allgemeine Regel kann man anführen, daß man solche Lösungsmittel vermeiden soll, welche beim häufig benutzten mikrobiologischen Test toxisch wirken, also vor allem Phenole und Kresole.

Papiere

Sie sollen ebenfalls bei den einzelnen Stoffgruppen besprochen werden.

Einzelne Gruppen:

Vitamin A und aktive Carotinoide

1 Mikrogramm pro Fleck an Substanz ist notwendig, um die Substanzen noch nachweisen zu können. Es wird auf Aluminiumoxydpapier[2] gearbeitet, das folgendermaßen hergestellt wird:

Ein ziemlich festes Papier wird durch eine Lösung von 65 g $Al_2(SO_4)_3$ pro Liter gezogen. Den Überfluß läßt man abtropfen, dann wird das Papier in 2-*n* Ammoniak eingelegt, in dem es eine Zeitlang – am besten über Nacht – liegen bleiben soll, um Ausfällung des Aluminiumoxydhydrats auch in den inneren Papierschichten zu erzielen. Mindestens 5 Stunden in Wasser waschen und trocknen. Auch kann man ein mit 10-prozentiger Silikone in Methylenchlorid getränktes bzw. ein in gleicher Art mit Silikone-Hahnenfett behandeltes und bei 50 °C getrocknetes Papier benutzen[3].

Als Fließmittel dienen Gemische von Acetonitril und Wasser[3] sowie für Aluminiumoxydpapier wassergesättigter hochsiedender Petroläther (80 bis 100 °C). Die Identifizierung erfolgt mit Carr-Price-Reagens, d. h. einer gesättigten Lösung von Antimontrichlorid in Chloroform, das unbedingt alkoholfrei sein muß. Andernfalls muß das Chloroform erst mit Wasser gewaschen und wieder scharf getrocknet werden. Zu den Eluaten kann man Carr-Price-Reagens zufügen und photoelektrisch kolorimetrieren bei 620 mμ.

Vitamin-B-Komplex

Thiamin, Riboflavin, Nicotinamid und Pyridoxinhydrochlorid, also wasserlösliche, auch synthetisch hergestellte Vitamine, wurden von Brown und Marsh[4] in einer roten Kammer, um Zersetzungen am Licht zu vermeiden, mit Butanol/Eisessig/Wasser im Verhältnis 40 : 5 : 55 getrennt, wovon die organische obere Phase nach dem Absetzen benutzt wurde.

Für Thiamin vor allem empfiehlt sich die Anwendung von Papieren, die vorher mit Lösungen von geeigneten Komplexonen gewaschen wurden, um Störungen durch Zersetzung infolge Anwesenheit von Metallspuren zu vermeiden. 0,2prozentige Lösungen genügen.

Marten und Gassmann[5] arbeiteten zur Vermeidung der Oxydation in Stickstoff-, Kohlendioxyd- oder Schwefelwasserstoff-Atmosphäre. Sie benutzten das Rundfilterverfahren mit Papier 2045b und einem Gemisch von *n*-Butanol/Eisessig/Wasser = 4 : 1 : 5 als Fließmittel zur Reinheitsprüfung von synthetischem Thiamin auf Synthesezwischenprodukte.

Als Fließmittel werden empfohlen[6]:

für Thiamin und Triphosphothiamin:

n-Butanol/Eisessig/Wasser in verschiedenen Verhältnissen
Äthylacetat/Pyridin/Wasser = 5 : 3 : 2
Isobutanol/Pyridin/Wasser = 3 : 2 : 5
n-Propanol/0,1-*n* HCl = 2 : 1

Riboflavin:

n-Butanol/Eisessig/Wasser = 4 : 1 : 5
n-Propanol/Pyridin/Wasser = 1 : 3 : 1
tert. Butanol/Pyridin/Wasser = 50 : 15 : 35

Nicotinsäure:

n-Butanol/Eisessig/Wasser = 4 : 1 : 5
n-Butanol/Aceton/Wasser = 45 : 5 : 50
n-Butanol/Methanol/Benzol/Wasser = 2 : 1 : 1 : 1
n-Butanol, mit 1,5-*n* NH_3 gesättigt
Isobutanol/Wasser = 1 : 1 und andere

Pantothensäure:

Wassergesättigtes *n*-Butanol

Pyridoxine:

n-Amylalkohol/Aceton/Wasser = 2 : 1 : 2
Isoamylalkohol/Pyridin/Wasser = 2 : 1 : 2

Folsäure und Derivate:

Äthanol/*n*-Butanol/Ammoniak/Wasser = 50 : 15 : 10 : 25
Isopropanol/Ammoniak/Wasser = 7 : 1 : 2
2,4,6-Collidin, mit Wasser gesättigt
Isoamylalkohol mit 5 % KH_2PO_4 oder Na_2HPO_4

Cobalamine:

n-Butanol, wassergesättigt
Isopropanol/Wasser = 70 : 30

Identifizierung

Sie erfolgt sehr oft durch mikrobiologischen Test. – Durchführung: Man benutzt zweckmäßigerweise eindimensionale Chromatogramme. Eine Agarplatte geeigneten Durchmessers wird mit der für das spezielle Vitamin geeigneten Bakterienart besät und die Streifen, auch streifenförmige Ausschnitte aus Kreischromato-

Literatur siehe S. 226

Tab. 23. Testorganismen für Vitamine

Testorganismus	B_1 Aneurin Thiamin	B_2 Lactoflavin Riboflavin	B_6 Adermin Pyridoxin	B_{12}	B_c Folsäure	H Biotin Bios IIb	Pantothensäure Bios IIa	Inositol Bios I	*p*-Aminobenzoesäure	Nicotinsäureamid
Lactobacillus Helv.		X	(X)		(X)	(X)	(X)		(X)	
Lactobacillus arab. 17/5						X	X			X
Lactobacillus fermenti 36	X								(X)	
Leuconostoc mesenteroides 535										X
Streptococcus faecalis (*lactis* ROGERS)			(X)		X	(X)				
Neurospora sitophila (Mutante 299)			X							
Neurospora crassa (Mutante 37401)								X		
Neurospora crassa (Mutante 1633)									X	
Saccharomyces cerevisiae F. B.	(X)					(X)				
Saccharomyces carlsbergiensis 4228			(X)				(X)			
Escherichia Coli, Stamm 273/384									(X)	
Escherichia Coli, Stamm 303/138										(X)
Lactobacillus Leichmannii lactis LLD				X						

X = sehr geeignet (X) = geeignet, weniger benutzt

grammen, für etwa 5 min aufgelegt[1]. Dann läßt man über Nacht bei Optimaltemperatur, also zwischen 27 und 37 °C, je nach Bakterienart, entwickeln. Dort, wo die Vitamine sich befinden, findet Bakterienwachstum statt. Durch Kontaktphotographie kann man auch Dokumente anfertigen. Sprüht man die Flecken mit verdünnter Glucose-Triphenyltetrazoliumchloridlösung, so werden die Stellen, wo die Bakterien Lebenstätigkeit entfalten, durch Formazanbildung rot gefärbt[7]. Testorganismen für Vitamine siehe Tab. 23.

Farbreaktionen zum Nachweis der B-Vitamine

Thiamin, Triphosphothiamin

Alkalische Ferricyanidlösung (Betrachtung im UV-Licht)[9]
Essigsäureester des *p*-Aminophenols[10]
Dipikrylamin in ammoniakalischer Lösung[11]
Kaliumwismutjodid (auch für Alkaloide)[12]

Riboflavin

UV-Licht bei Gegenwart von Alkali[13]

Nicotinsäure und Derivate

Bromcyandampf[14]

Pantothensäure[15]

0,5 % Natrium-β-Naphtochinon-4-sulfosäure (*p*H 9,2 bis 9,4) in Natriumtetraboratlösung (FOLINS Reagens)

Pyridoxine[16]

2,6-Dichlorchinonchlorimid 0,1% in Benzol
NH_3-Dämpfe

Folsäure und Derivate[17]

10 % $TiCl_4$ in konz. HCl, mit 15 % Natriumcitrat

Cobalamine

Identifizierung erfolgt praktisch immer durch mikrobiologischen Test

Vitamin C (Ascorbinsäure und verwandte Substanzen)

Allgemeines

Ascorbinsäure ist sehr oxydationsempfindlich; die Fließmittel müssen daher dieser Eigenschaft Rechnung tragen. STROHECKER, HEIMANN und MATT[18] fanden fünf Fließmittelsysteme heraus, die sich zur quantitativen Bestimmung der Ascorbinsäure eigneten, also möglichst wenig Oxydationsverluste zeigten. Sie seien unter «Fließmittel» erwähnt.

Papier

Nach den vorhin erwähnten Autoren vor allem 2043 b M, das eine günstige Wanderungsgeschwindigkeit und gute Trennmöglichkeiten aufweist.

Angewandte Mengen

Am günstigsten bis 60 Mikroliter einer 1 prozentigen Lösung. Im Grenzfalle 20 Mikroliter einer 0,1 prozentigen Lösung. Bei natürlichen Extrakten (Obstsaftextrakten) muß oft eine sehr verdünnte Lösung durch zwischengeschaltete Trocknungen auf dem Papier konzentriert werden.

Fließmittel

Nach STROHECKER und Mitarbeitern[18]:

1. *n*-Butanol/Eisessig/Wasser = 4 : 1 : 5 + 2 % an Methyphosphorsäure + eine Spur KCN
2. *n*-Butanol/Eisessig/Wasser = 4 : 1 : 5 + 2 % Oxalsäure + eine Spur KCN
3. *n*-Butanol/Eisessig/Wasser = 4 : 1 : 5 + 2 % Oxalsäure + eine Spur KCN + eine Spur KSCN
4. *n*-Butanol/Eisessig/Wasser = 4 : 1 : 5 + 2 % Oxalsäure + eine Spur KCN + eine Spur Cystein
5. *n*-Butanol/Wasser = 4 : 6 + 2 % Oxalsäure + eine Spur KCN

Identifizierung

2,6-Dichlorphenolindophenol, 0,8 g in 1 Liter[19] Wasser + 1 Liter Methanol

Ammoniakalische Silbernitratlösung: 10 ml *n*/5 $AgNO_3$ in 10 ml 10 % NaOH, dazu Ammoniak tropfenweise bis zur Lösung des Silberniederschlages[19].

Vitamin E (Tocopherole)

Allgemeines

Trennungen erfolgen nach den Verfahren der umgekehrten Phasen, also mit hydrophobierten Papieren und

Literatur siehe S. 226

polaren Fließmittelgemischen und unter Berücksichtigung der leichten Oxydierbarkeit der Vitamin-E-Komponenten. Um Vitamin-E-Komponenten aus Pflanzenölen zu gewinnen, werden diese bei Gegenwart von Pyrogallol verseift, um Oxydationen zu vermeiden. Sterole entfernt man durch Kristallisation aus Methanol bei 15 °C, Carotine durch Behandlung mit Zinnchlorür und Floridin.

Papier

Tränkung mit Lösungen von 2,5% Vaseline in Äther und trocknen, oder mit 3% flüssigem Paraffin in Petroläther (Kp. 40–60 °C), oder mit Silikoneöl bzw. Silikone-Hahnfett in Methylenchlorid und andere[3].

Fließmittel

Äthanol/Wasser 75prozentig
Aceton/Wasser = 8 : 2
Acetonitril/Wasser in verschiedenen Verdünnungsverhältnissen

Identifizierung

1. 2,2′-Dipyridyl in Äthanol (0,25%)[20], anschließend 0,1% $FeCl_3$ in Äthanol. Nicht haltbare, rote Flecken.
2. 1,7 g $AgNO_3$ in 50 ml Wasser, 33 ml Methanol und 17 ml Ammoniak (d = 0,880). Haltbare dunkelbraune Flecken[20].
3. o-Dianisidin, diazotiert, mit 2% Natriumcarbonat[20]: γ- und δ-Isomere purpur bzw. rot. α- und β-Isomere keine Reaktion.

Literatur

[1] G. Marten, *Naturwiss. 41* (1954) 576.
[2] O. P. Datta, B. G. Overell und H. Stuck-Dunne, *Nature 164* (1949) 673.
[3] J. A. Brown, *Anal. Chem. 25* (1953) 774.
[4] J. A. Brown und M. M. Marsh, *Anal. Chem. 24* (1952) 1952.
[5] G. Marten und B. Gassmann, *Vitamine u. Hormone 6* (1954) 318.
[6] R. J. Block, E. L. Durrum und G. Zweig, *A Manual of Paper Chromatography and Paper Electrophoresis*, New York 1955.
[7] H. B. Woodruff und J. C. Foster, *J. Biol. Chem. 183* (1950) 569.
[8] Nach H. F. Linskens, *Papierchromatographie in der Botanik*, S. 171, gekürzt, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955.
[9] M. Beran und V. Sicho, *Chem. Listy 45* (1951) 154. A. Rossi-Fanelli, N. Siliprandi und P. Fasella, *Science 116* (1952) 711. H. Kraut und L. Wildemann, *Biochem. Z. 321* (1951) 368.
[10] K. Migaki und H. Momiyama, *Chem. Abstr. 46* (1952) 11296, 9147.
[11] G. Malyoth und H. W. Stein, *Biochem. Z. 323* (1952) 265.
[12] W. Bartley, *Biochem. J. 56* (1954) 379.
[13] A. Heyndrick, *J. Amer. Chem. Pharm. Assoc. 42* (1953) 680.
[14] E. Kodicek und K. K. Reddi, *Nature 168* (1951) 475.
[15] E. G. Frame, J. A. Russell und A. E. Wilhelmi, *J. Biol. Chem. 149* (1943) 255. R. Crocaert, *Arch. int. Physiol. 56* (1948) 189.
[16] J. Q. Snider und S. H. Wender, *Arch. Biochem. Biophysics 46* (1953) 465.
[17] J. Komenda, *Chem. Abstr. 48* (1953) 3850.
[18] W. Heimann, R. Strohecker und F. Matt, *Z. Lebensmittel-Unters. Forsch. 97* (1953) 263.
[19] L. A. Mapson und S. M. Partridge, *Nature 164* (1949) 479.
[20] F. Brown, *Biochem. J. 51* (1952) 237.

4. Alkaloide

Allgemeines

Nur selten werden die Alkaloide, die zur chromatographischen Untersuchung gelangen, in der Praxis als Reinsubstanzen vorliegen, sie werden durchweg aus pflanzlichem Material oder aus Körperteilen (Vergiftungsfälle, Süchtigkeit) zu isolieren sein. Im ersteren Falle benutzt man meist die leichte Löslichkeit der Alkaloidbasen in organischen Fließmitteln, im letzteren die Löslichkeit der Alkaloidsalze in Wasser. Meist also wird man das Alkaloid aus den zerkleinerten Pflanzenteilen bei Gegenwart von Alkali mit Chloroform oder Äther extrahieren, daraus die Base mit Hilfe von HCl in wäßrige Lösung bringen und dadurch von Chlorophyll und lipophilen Stoffen trennen. Man macht wieder alkalisch und schüttelt das Alkali mit Chloroform aus.

Hier und da läßt sich das zerkleinerte und getrocknete Pflanzenmaterial sofort zur Trennung bringen, indem man das Verfahren nach Töppel[1] einerseits und Erbring und Patt[2] andererseits benutzt, das Pflanzenpulver in eine kleine Säule mit Cellulosepulver zusammen gemischt verbringt und diese Säule mit Rundfiltern kombiniert.

Jatzkewitz[3] bringt eine Isolierung und papierchromatographische Trennung basischer Suchtmittel im Harn, die naturgemäß auf Trennung nach Alkaloidgruppen weniger Rücksicht nimmt. Die Isolierung aus Harn ist allgemein anwendbar, und der Arbeit kommt immerhin das große Verdienst zu, bereits früh eine allgemein interessante Anwendung gegeben zu haben.

Isolierung der Suchtmittel aus Harn: 10 ml Harn werden mit verdünnter Sodalösung auf *p*H 9 bis 10 gebracht. Die freien Alkaloidbasen werden dann in 10 ml Isoamylacetat extrahiert, darauf wird zentrifugiert. Weiterhin fügt man einige Tropfen 15prozentiger Ameisensäure zu, zentrifugiert wieder und erhält so die Alkaloide als wasserlösliche Formiate, die chromatographiert werden, wozu Jatzkewitz das Papier 2043b benutzte.

Die Papierchromatographie der freien Alkaloidbasen leidet unter ihrer starken Löslichkeit in fast allen organischen Fließmitteln, die R_F-Werte liegen meist bei 1. Die Papierchromatographie der Salze im neutralen Medium führt ebenfalls oft nicht zu guten Erfolgen. Es bilden sich langgezogene Flecken mit starker Schwanzbildung oder verwaschene Streifen. Im neutralen Medium lassen sich nur Alkaloide mit extrem geringer Dissoziationskonstante zwischen 10^{-10} und 10^{-15} trennen, z. B. Colchicin, Piperin, Xanthin, Theobromin, Coffein sowie Alkaloide vom Typ quaternärer Ammoniumverbindungen, etwa Cholin, Neurin, beide mit sehr hoher Dielektrizitätskonstante, über 10^{-3}. Das dürfte sich durch die Tatsache erklären, daß bei beiden Gruppen praktisch nur eine Form vorliegt, nämlich bei den sehr wenig disoziierten die undissoziierte Form, bei den stark dissoziierten das Ion. Alle übrigen zeigen starke Schwanzbildung.

Munier und Machebœuf[4,5] und später auch Bräuniger unterscheiden vier Basentypen bei den Alkaloiden und studieren zugleich die Auswirkung der Dissoziationskonstante auf das chromatographische Verhalten:

Literatur siehe S. 229

Tab. 24

Natur der Base	Dissoziations-konstante	Vertreter
a) Starke Basen . . .	über 10^{-3}	Cholin, Acetylcholin
b) Mittelstarke Basen .	10^{-3} bis 10^{-7}	Phenanthrengruppe, Opiumalkaloide, Solanaceenalkaloide
c) Schwache Basen . .	10^{-7} bis 10^{-10}	Isochinolingruppe der Opiumalkaloide, Chinaalkaloide
d) Sehr schwache Basen	über 10^{-10}	Colchicin, Piperzin, Xanthinderivate

Die Gruppen *a* und *d* lassen sich – wie bereits erwähnt – auch neutral chromatographieren, alle anderen sauer.

In bezug auf die Säurekonzentration des Fließmittels gelten weiterhin zwei Regeln:

1. Je mehr sich die Dissoziationskonstante der Säure von der des Alkaloids unterscheidet, um so höher muß die Säurekonzentration im Fließmittel sein, um scharfe Trennungen zu erzielen.
2. Mit steigender Säurekonzentration des Fließmittels steigen die R_F-Werte, daher finden sich bei sehr hohen Säuregehalten auch hohe R_F-Werte.

Fließmittel

Bei der Trennung der Alkaloide kommt es sehr oft auf die strikte Regulierung des Wassergehaltes im Fließmittel an, um definierte Säurekonzentrationen zu erzielen, weshalb man oft so vorgeht, daß man dem organischen Lösungsmittel die Säure zusetzt, und dann mit Wasser sättigt.

Tab. 25. Häufig benutzte Fließmittel für Alkaloide

1. 100 ml *n*-Butanol, 4 ml Eisessig, Wasser bis zur Sättigung
2. 100 ml *n*-Butanol, 10 ml Eisessig, Wasser bis zur Sättigung
3. *n*-Butanol/Ameisensäure/Wasser = 12:1:7 (v/v/v)
4. Tert. Amylalkohol/0,2-*m* Acetatpuffer (*p*H 5,6) = 1 : 1 (v/v)
5. Sek. Butanol/Ameisensäure/Wasser = 75 : 15 : 10 (v/v/v)
6. *n*-Butanol/HCl/Wasser = 10 : 2 : Sättigung
7. Chloroform/*n*-Butanol, mit HCl gesättigt = 1 : 1
8. *n*-Butanol/Wasser/Essigsäure = 100 : 20 : 10 (v/v/v)
9. *n*-Butanol/Wasser/Eisessig = 50 : 45 : 15 (v/v/v)
10. Isobutanol/konz. HCl/Wasser = 50 : 7,5 : 13,5 (v/v/v)
11. *n*-Butanol/konz. HCl/Wasser = 100 : 20 : Sättigung

Hier und da werden Alkaloide auch durch Gemische mit schwächeren organischen Basen getrennt.

Papier

Es werden die üblichen chromatographischen Papiere, wie 2043a und b, Whatman 1, Whatman 4 u. a., verwendet, doch meist nach vorheriger Tränkung mit Puffern. Oft auch wird das Papier mit einer Salzlösung getränkt, die mit der betreffenden Säure des Fließmittels einen Puffer ergibt: z. B.

$$KCl \rightarrow HCl,\ CH_3 \cdot COONa \rightarrow CH_3 \cdot COOH$$

Als Puffer werden auch oft Phosphatpuffer mit sauren Kalium-, Natrium- oder Calciumsalzen benutzt.

Die Tränkung mit dem Puffer oder den Salzlösungen geschieht so, daß man das Papier in einer großen flachen Schale, möglichst ohne zu knicken, badet, den Überschuß mit Filterpapier durch leichtes Pressen entfernt und bei nicht zu hoher Temperatur, etwa 80 bis 100 °C, trocknet.

Identifizierung

Hier und da durch Fluoreszenz unter der UV-Lampe. Von etwa 44 Alkaloiden fluoreszieren nach MUNIER und MACHEBŒUF[4] 14, abgesehen von den Mutterkornalkaloiden, die ebenfalls fluoreszieren[5]. Die sonstigen Identifizierungsmethoden durch farbgebende Reagenzien sind nicht sehr zahlreich.

a) DRAGENDORFFS *Reagens*

Lösung A: 850 mg Wismutsubnitrat in 10 ml Eisessig und 40 ml Wasser.
Lösung B: 8 g Jodkali in 20 ml Wasser.

A und *B* zusammen ergeben die Stammlösung, die in brauner Flasche unbegrenzt haltbar ist. Vor dem Sprühen mischt man 1 ml Stammlösung mit 2 ml Eisessig und 10 ml Wasser. Alkaloide und organische Basen, die nicht direkt mit DRAGENDORFFS Reagens reagieren, wie z. B. Ephedrin, Benzedrin, Theobromin, Pyridoxin, können auf dem Papier methyliert werden: Man sprüht mit 10prozentiger wäßriger Kaliumcarbonatlösung, trocknet, taucht in Dimethylsulfat, preßt ab und erhitzt 10 min auf 90 °C. Dann sprüht man mit 1 : 5 mit 70prozentiger Essigsäure verdünntem DRAGENDORFFS Reagens. Die Reaktion ist nicht typisch, sie ist auch bei Sulfonamiden positiv. Die Farbe der Flecken ist intensiv orange auf blaßgelbem Grund, nicht lange haltbar.

b) Jod-Jodkalium-Lösung. 0,5 % Jod und 1 % Jodkali in Wasser, durchziehen, eine halbe Stunde liegen lassen. *Beispiele:* Hyoscin rotbraun, Atropin graublau.

c) Diazotierte Sulfanilsäure. PAULYS Reagens. Für alle kupplungsfähigen Alkaloide. 4,5 g Sulfanilsäure werden in 45 ml konz. HCl unter Erwärmen gelöst, dann auf 500 ml verdünnt. 10 ml der erkalteten Lösung werden im Eisschrank abgekühlt, 10 ml einer eiskalten 4,5prozentigen Natriumnitritlösung hinzugefügt. Kurz vor dem Besprühen das gleiche Volumen einer 10prozentigen Natriumcarbonatlösung hinzufügen.

d) Bromcyan – Anilin – Benzidin. Man bedampft 10 min mit Bromcyan und sprüht anschließend mit einer Lösung von 2 % Anilin und 0,25 % Benzidin in 50prozentigem Alkohol.

Weiteres sei anhand der einzelnen Alkaloidgruppen und besonders umfassender einzelner Arbeiten beschrieben.

Solanaceenalkaloide

Einige Arbeiten seien zitiert:

SCHUTE[6] benutzte zur Trennung von Solanaceenalkaloiden Wasser mit 5 % Ammoniak als Fließmittel und identifizierte die einzelnen Komponenten durch Joddampf. Er erhielt folgende Färbungen:

Atropin	violettblau
Apoatropin	rotbraun
Belladonnin	braungelb
Scopolamin	hellbraun oder lilafarben

Literatur siehe S. 229

A. ROMEIKE[7] benutzte als Fließmittel ein Gemisch von *n*-Butanol und Eisessig, dem tropfenweise bis zur Sättigung Wasser zugegeben wurde. Das Verhältnis von *n*-Butanol zu Essigsäure war 100 : 10.

MUNIER und MACHEBŒUF[4] trennten Solanaceenalkaloide auf einem mit *m*/2 KCl vorgetränkten Papier und wandten als Fließmittel folgendes an: *n*-Butanol/HCl/Wasser = 100 : 2 : Sättigung.

SCHILL und AGREN sowie JENTZSCH[8,9] benutzten als Fließmittel Chloroform/*n*-Butanol, mit HCl gesättigt = 1 : 1. Sie arbeiteten in einer salzsäuregesättigten Atmosphäre.

Tabakalkaloide

WERLE und KOCH[10] trennten Tabakalkaloide mit Hilfe folgender Fließmittel:

n-Butanol, mit Wasser gesättigt
n-Butanol mit 10 % Eisessig und 20 % Wasser

Die Lösungen der Alkaloide lagen 1prozentig vor, die Lösungen waren auf *p*H = 7 eingestellt. Es wurde von einigen Autoren bei niedrigen Temperaturen, im Eisschrank, gearbeitet. – Identifizierung: 10 bis 20 min im Bromcyandampf, dann mit 2prozentiger Lösung von Anilin in *m*/15 Phosphat gesprüht.

MUNIER und MACHEBŒUF[4] trennten Nicotin, Pyrrolidin, Pyridin in *n*-Butanol/HCl/Wasser = 100 : 20 : Sättigung. Die Alkaloide lagen als Salze vor, die Wegstrecke des Fließmittels betrug 20 cm.

E. WEGNER[11] benutzte zur Trennung der Tabakalkaloide *n*-Butanol/Wasser/Eisessig = 100 : 20 : 10 und zur Identifizierung Bromcyan-Anilin in Phosphatpuffer.

Coca-Alkaloide

KLEMENTSCHITZ und MATHES[12] trennten Ecgonin von Benzoylecgonin, Tropacocain und Cocain, wobei sie als Fließmittel Äthylglykol/Wasser-Mischungen benutzten. Als besonders wichtig erkannten sie die gute Sättigung der Kammer mit den Fließmitteldämpfen. Zur Trennung aller vier Komponenten erwies sich folgendes Fließmittel als günstig: Methyläthylketon/Wasser/Pyridin/Äthylglykol/Ligroin 95 bis 100°C = 30 : 5 : 0,5 : 1,5 : 3,5. – Zur Identifizierung benutzten sie DRAGENDORFFS Reagens und eine Lösung von 0,1 g Bromkresolpurpur in 250 ml Äthanol, der 3,7 ml *n*/20 NaOH enthielt.

Lokalanästhetika

VITTE und BOUSSEMART[13] trennten Novocain, Butelline, Cocain und Orthoform im aufsteigenden Verfahren mit *n*-Butanol/Eisessig/Wasser = 50 : 15 : 45 als Fließmittel.

JAMINET[14] benutzte zur Trennung und chromatographischen Identifizierung ein Gemisch von Isbutanol/HCl konz./Wasser = 50 : 7,5 : 13,5.

Opiumalkaloide

MUNIER und MACHEBŒUF[15] u. a. trennten Morphin, Thebain und Codein mit *n*-Butanol/Eisessig/Wasser = 100 : 10 : 50 als Fließmittel sowie *n*-Butanol/Eisessig/Wasser = 100 : 30 : Sättigung. Als Papier wurde ein mit *m*/1 KH_2PO_4 getränktes benutzt.

Chinaalkaloide

SÜSSMANN, KIRCH und WEBSTER[16] arbeiteten aufsteigend und benutzten als Fließmittel Cyclohexanol, mit 2- bis 4-*n* HCl gesättigt, oder Cyclohexanol, mit Wasser gesättigt. Die Identifizierung geschah mit Hilfe der Fluoreszenz im UV-Licht oder verdünnter Kaliumplatinjodidlösung.

Strychnosalkaloide

MUNIER und MACHEBŒUF[17] zeigten die Trennung Strychnin-Brucin unter Benutzung zweier Fließmittel:

1. *n*-Butanol/HCl/Wasser = 100 : 20 : Sättigung
2. *n*-Propanol oder Isopropanol/Wasser = 3 : 1

Das benutzte Papier war mit *m*/1 bis *m*/5 KH_2PO_4-Lösung getränkt.

GRIFFON und ROMANO[18] trennten Strychnin und Brucin im zweidimensionalen Verfahren.

1. Dimension: Aceton/Diäthylamin/Wasser = 150 : 10 : 40
2. Dimension: *n*-Butanol + HCl = 200 + 30/Kaliumferrocyanid in 10prozentigem Glycerin/Essigester = 50 : 5 : 5

Das Kaliumferrocyanid hatte dabei die Aufgabe, das Strychnin im salzsauren Milieu unlöslich zu machen und so am Wandern zu hindern, um eine Trennung von Brucin zu erzielen. Im basischen Milieu (auch Diäthylamin) wandert es.

Mutterkornalkaloide

Bei dieser Alkaloidgruppe ist die Trennung insofern komplizierter, als wasserlösliche und wasserunlösliche Mutterkornalkaloide getrennt behandelt werden müssen. Es existiert bereits eine Anzahl einschlägiger Arbeiten.

Nach FOSTER, MCDONALD und JONES[19] kann man die wasserlöslichen Alkaloide Ergometrin und Ergometrinin mit Hilfe des bekannten Fließmittelgemisches *n*-Butanol/Eisessig/Wasser von den wasserunlöslichen trennen. Ergometrin zeigt dabei einen R_F-Wert von 0,59, Ergometrinin 0,68. Die wasserunlöslichen wandern mit der Lösungsmittelfront. Getrennte Mengen 5 bis 15 γ, die Alkaloide lagen als Tartrate, Lactate oder Maleate vor. Identifizierung durch Fluoreszenz unter der UV-Lampe.

BRINDLE, CARLESS und WOODHEAD[20] trennten wasserunlösliche Alkaloide auf mit mit Zitronensäure, Weinsäure-Phosphat oder Äpfelsäure-Phosphat vom *p*H unter 6 imprägnierten Papieren. Als Fließmittel benutzten sie alkoholfreien, wassergesättigten Narkoseäther.

PÖHM und FUCHS[21] konnten sogar die physiologisch hochwirksamen linksdrehenden Basen von den weniger wirksamen rechtsdrehenden Isomeren trennen durch Benutzung von formamidgetränktem Papier. Das Formamid enthielt 4 % Benzoesäure.

TAYLOR und SCHWARTING[22] nebst Mitarbeitern. Beide Autorengruppen benutzen ähnliche Fließmittel, Kohlenwasserstoffe und gechlorte Kohlenwasserstoffe, z. B. Gemische von CCl_4 / $CHCl_3$ / C_6H_6 = 7 : 2 : 1.

Auch auf Silikonepapier und acetyliertem Papier wurden bereits Erfolge erzielt.

STOLL und RÜEGGER[23] imprägnierten das Papier mit einem Gemisch aus 10 Teilen Phtalsäuredimethylester und 90 Teilen Isopropyläther und benutzten als Fließmittel Formamid/Wasser-Gemische, die mit Ameisensäure auf verschiedene *p*H-Stufen eingestellt waren. Fast alle Autoren empfehlen sehr gute vorherige Sättigung der Bogen – meistens über Nacht – in der Dampfphase des Lösungsmittels.

Als Identifizierung dient dort, wo die Fluoreszenz zu schwach ist, das sogenannte VAN-URK-Reagens: 0,2 g *p*-Dimethylaminobenzaldehyd in einem Gemisch aus 55 ml Wasser + 65 ml konz. Schwefelsäure + 2 Tropfen 5prozentige $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$. – Die Identifizierung erfolgte wegen der sehr starken Säure des Reagens durch Auflegen der Chromatogramme auf eine mit Reagens bestrichene Platte.

Curare-Alkaloide

SCHMID und KARRER[24] trennten die Curare-Alkaloide im zweidimensionalen Verfahren.

1. Dimension: Essigester/Wasser/Pyridin = 20 : 20 : 9
2. Dimension: Methyläthylketon/Wasser/Cellosolve = 30 : 7 : 1,5

Literatur siehe S. 229

Tropaalkaloide

MUNIER und MACHEBŒUF[25] trennten Atropin, Scopolamin und Homatropin auf einem mit $n/2$ KCl getränktem Papier.

Fließmittel: 100 Vol. *n*-Butanol, 2 Vol. konz. HCl, Wasserzusatz bis zur Sättigung.

Ausgezeichnete Trennung, wurde selbst ausprobiert. Eignet sich auch für andere Alkaloidgruppen. Die Flecken waren vor allem sehr rundlich, zeigten keinerlei Schwanzbildung.

ROMEIKE[7] zeigte die Trennung von Atropin, Scopolamin, Tropin und Scopolin im Rundfilterverfahren unter Erprobung einer Anzahl von Schleicher-&-Schüll-Papieren. – Die Identifizierung geschah durch DRAGENDORFFS Reagens.

Hydrastis-Alkaloide

ERBRING und WULF[26] trennten die Inhaltsstoffe von *Hydrastis canadensis* im aufsteigenden Verfahren auf Papier Schleicher & Schüll 2043b mit wassergesättigtem Collidin als Fließmittel oder 94prozentigem Äthanol.

Die Identifizierung geschah durch Beobachtung der Fluoreszens bei 3660 Å:

Berberin	fluoresziert	stark gelb,
Canadin	»	gelblich,
Hydrastinin	»	intensiv blau.

Anwendungsgebiete der Alkaloidtrennungen: Analyse von Arzneimitteldrogen, forensische Chemie (Vergiftungsfälle), Suchtmittelnachweis bei der Entwöhnung Süchtiger, Reinheitsprüfungen und Identifizierungen bei Arzneimittelkombinationen von Alkaloidnatur usw.

Literatur

[1] O. TÖPPEL, *Angew. Chem. 66* (1954) 555.

[2] H. ERBRING und P. PATT, *Naturwiss. 41* (1954) 216.

[3] H. JATZKEWITZ, *Z. physiol. Chem. 292* (1953) 94.

[4] R. MUNIER und M. MACHEBŒUF, *Bull. Soc. Chim. Biol. 31* (1949) 1144, 1198, *32* (1950) 192, 904, *33* (1951) 846, 857. R. MUNIER, M. MACHEBŒUF und N. CHERRIER, *Bull. Soc. Chim. Biol. 33* (1951) 1919. R. MUNIER und M. MACHEBŒUF, *Bull. Soc. Chim. Biol. 34* (1952) 209. R. MUNIER, *Bull. Soc. Chim. France 1952*, 852; *Bull. Soc. Chim. Biol. 35* (1953) 1225.

[5] H. BRÄUNIGER, *Pharmazie 9* (1954) 643, 719, 834.

[6] J. B. SCHUTE, *Pharm. Weekbl. 86* (1951) 201.

[7] A. ROMEIKE, *Pharmazie 7* (1952) 496, *8* (1953) 729.

[8] G. SCHILL und A. AGREN, *Svensk Farm. Tidskr. 55* (1951) 781, 797, 825.

[9] K. JENTZSCH, *Scientia Pharm. 20* (1952) 216.

[10] E. WERLE und J. KOCH, *Naturwiss. 38* (1951) 333.

[11] R. WEGNER, *Naturwiss. 40* (1953) 580.

[12] W. KLEMENTSCHITZ und P. MATHES, *Scientia Pharm. 20* (1952) 65.

[13] G. VITTE und E. BOUSSEMART, *Bull. Trav. Soc. Pharm. Bordeaux 88* (1950) 181, *89* (1951) 83.

[14] F. JAMINET, *J. Pharm. Belgique 6* (1951) 81.

[15] R. MUNIER und M. MACHEBŒUF, *Bull. Soc. Chim. Biol. 31* (1949) 1154.

[16] D. SÜSSMANN, E. KIRCH und G. WEBSTER, *J. Amer. Pharm. Assoc. 40* (1951) 368.

[17] R. MUNIER und M. MACHEBŒUF, *Bull. Soc. Chim. Biol. 32* (1950) 210.

[18] H. GRIFFON und C. ROMANO, *Ann. Pharm. Franç. 10* (1952) 497.

[19] M. C. FOSTER, H. MCDONALD und T. S. O. JONES, *J. Pharmacy Pharmacol. 1* (1949) 802.

[20] H. BRINDLE, J. E. CARLESS und H. B. WOODHEAD, *Nature 168* (1951) 203.

[21] M. PÖHM und L. FUCHS, *Naturwiss. 41* (1954) 63.

[22] V. TAYLOR und A. SCHWARTING, *J. Amer. Pharm. Assoc., 41* (1952) 354.

[23] A. STOLL und A. RÜEGGER, *Helv. Chim. Acta 37* (1954) 1725.

[24] H. SCHMID und P. KARRER, *Helv. Chim. Acta 33* (1950) 512.

[25] R. MUNIER, *Bull. Soc. Chim. France 1952*, 852.

[26] H. ERBRING und W. WULF, *Koll.-Z. 125* (1952) 99.

5. Zucker

Allgemeines

Hier ist vor allem die Trennung der niedrigsten Zucker selbst oder in Form der Hydrolysate aus Oligo- und Polysacchariden wichtig. Auch als Extraktivstoffe und Hydrolysate aus Pflanzenteilen können sie zur Trennung gelangen. Die Extraktion von Pflanzenteilen geschieht nach vorheriger Zerkleinerung im Elektromischer, nachdem man die Enzyme inaktiviert und Pflanzensäuren neutralisiert hat. Die Zucker extrahiert man mit Wasser oder wäßrigem Alkohol. Störend wirken können Proteine, höhere Kohlehydrate, Salze. Letztere entfernt man nach den bei α-Aminosäuren üblichen Verfahren. Aus Gemischen von Zuckern und Salzen kann man auch häufig die Zucker mit Pyridin extrahieren[1], in dem die Salze nicht löslich sind.

Hydrolyse von Polysacchariden siehe weiter hinten.

Zur Chromatographie sollen die Zucker zweckmäßigerweise als etwa 1prozentige Lösungen in bezug auf jede Komponente vorliegen. Bei der Trennung von Mono- und Disacchariden arbeitet man meist eindimensional, seltener zweidimensional. Rundfilterchromatogramme und vor allem die Methode der geformten Streifen nach MATTHIAS können mit Erfolg angewendet werden. Nach letzterem Verfahren mit seiner relativ geringen Steighöhe ist es allerdings hier und da notwendig, das Chromatogramm vom gleichen Fließmittel mehrmals überwandern zu lassen. Die Trennung gerade der einfachsten Monosaccharide der gleichen Kohlenstoffzahl, etwa der Hexosen, ist oft nicht ganz einfach, da in vielen Lösungsmittelsystemen ihre R_F-Werte nahe zusammenliegen. Man kann oft besser zum Ziele kommen, wenn man das Durchlaufchromatogramm-Verfahren anwendet.

Zwei Formen dieses Verfahrens sind vor allem üblich: Auszacken der der Startlinie gegenüberliegenden Kante und Anwendung des absteigenden Verfahrens, wobei das Fließmittel abtropft, oder Annähen eines Wattestreifens an der gleichen Kante, der den Überschuß des Fließmittels aufnimmt. Hier kann man natürlich keinen R_F-Wert bestimmen, sondern bezieht den Wanderungsweg auf eine geeignete Bezugssubstanz, meist Glucose; diesen nennt man dann R_G-Wert.

Mit steigender Polymerisation werden die R_F-Werte meist schnell kleiner; Oligosaccharide müssen daher oft, Polysaccharide immer vor der Chromatographie hydrolysiert werden. Vor der Hydrolyse muß oft das Polysaccharid von niedrigeren Polymerisaten getrennt werden, was auf Grund der verschiedenen Löslichkeit möglich ist:

Kaltes Wasser löst Zucker und Fructosane (Inulin).

Heißes Wasser löst Stärke, Glykogen, Lichenin, z. T. Schleime und Pektine.

Mit steigendem Alkali gewinnt man Pentosane und Hemicellulosen.

Auch Wasser kann bereits Pentosane herauslösen.

Literatur siehe S. 231

Die Hydrolyse kann erfolgen:

A. Durch Säurehydrolyse im geschlossenen Rohr mit HCl oder Schwefelsäure[2].
Auch mit Oxalsäure oder Essigsäure unter milden Bedingungen (Schonung der Furanoseringe)[3].
Cellulose benötigt sehr konzentrierte Säuren wie 41prozentige HCl, 66prozentige Schwefelsäure oder verdünnte Säure bei sehr hohen Temperaturen.

B. Durch enzymatische Hydrolyse mit Hilfe typischer Carbohydrasen[4].

Angewandte Substanzmengen

Man empfiehlt meistens die Anwendung von 1prozentigen Lösungen in bezug auf jede Komponente, von denen man 2 bis 5 Mikroliter aufträgt.

Papier

Außer den üblichen chromatographischen Papieren, deren Dichtigkeit mit den anderen Versuchsbedingungen, wie Größe der Apparatur, Fließmitteln, Arbeitszeit, abgestimmt werden sollte und die bereits hinreichend beschrieben wurden, gelang JAYME und KNOLLE[5] die Trennung von Zuckern auch auf Glasfaserpapier, wobei als Vorteil der Methode eine sehr kurze Wanderungszeit anzusehen ist. Nach dem Verfahren von JAYME und KNOLLE zeigt das Glasfaserpapier nicht die starken Adsorptions- und Diffusionserscheinungen des Baumwollfaserpapieres.

Da die Glasfaser relativ stark alkalisch ist, erwies es sich als zweckmäßig, das Papier vor der eigentlichen chromatographischen Trennung mit einem Phosphatpuffer vom *p*H 5,0 aus einer Mischung von 0,1-*m* Lösung von Phosphorsäure und Dinatriumhydrogenphosphat zu tränken. Auch wurde das Papier mit Chromschwefelsäure vorgereinigt, um gewisse organische und anorganische Verunreinigungen zu vermeiden. Als Fließmittel wurde zumeist Butanol/Wasser/Aceton 40 : 50 : 10 benutzt, und es wurden eine Anzahl niederer Zucker in etwa 2 Stunden, gegenüber einem normalen Papierchromatogramm in 8 Stunden, getrennt.

Die Methode versagte auf einem amerikanischen Glasfaserpapier gleicher Faserherkunft, wahrscheinlich aus dem Grunde, weil das deutsche Papier wesentlich kurzfaseriger ist und mehr einem wirklichen Papier gleicht, das amerikanische dagegen mehr einer Art von Schichtenfilter, mit eingelagerten langen Fasern.

Hier und da versagt die Methode noch, aus bislang nicht erklärbaren Ursachen. Es steht zu erwarten, daß die in der letzten Zeit erfolgte teilweise Verlegung der Fabrikation auf die Papiermaschine eine größere Gleichmäßigkeit als die bisherige Handschöpfung mit sich bringt.

Fließmittelsysteme

Phenol/Wasser, meist 80 : 20 (g/v), also als gesättigte Lösung von Wasser in Phenol. Hier und da auch als Gemisch Phenol/1% Ammoniak = 80 : 20. Letzteres Gemisch dient vor allem zur Trennung bei Gegenwart von Aminozuckern und sauren Begleitsubstanzen. Hierbei findet jedoch sehr leicht die Bildung einer breiten braunen Schmutzfront statt, weswegen man etwas KCN zum Sättigungsphenol oder etwas Komplexon zum Entwicklungsphenol zugibt.

Organische Basen, zusammen mit Wasser und anderen organischen Fließmitteln:

n-Butanol/Pyridin/Wasser = 3 : 2 : 1,5
Äthylacetat/Pyridin/Wasser = 2 : 1 : 2
5 : 2 : 5
5 : 3 : 2
Collidin, wassergesättigt
n-Butanol/Ammoniak in verschiedenen Mischungsverhältnissen

Zur Trennung von Saccharose und Raffinose im rohen Rübenzucker: *n*-Butanol/Pyridin/Wasser/Benzol = 5 : 3 : 3 : 1
n-Butanol/Eisessig/Wasser = 4 : 1 : 5 und 8 : 2 : 2

Weitere Lösungsmittelgemische zur Trennung einfacher und komplizierter Zucker siehe Tab. 26 und 27.

Tab. 26. Fließmittel für einfache Zucker

Fließmittel	Zu trennendes Gemisch	Autor Jahr
1. Äthylacetat/Pyridin/Wasser = 2 : 1 : 2	Xylose, Arabinose, Mannose, Glucose,	JERMYN (1949)
2. Äthylacetat/Eisessig/Wasser = 3 : 1 : 3	Galaktose	
3. Untere Schicht von Benzylalkohol/Eisessig/Wasser = 3 : 1 : 3	Ketoheptosen	BEVENUE (1951)
4. *n*-Butanol/Pyridin/Wasser = 45 : 25 : 40	Lactose, Galaktose, Glucose	BORKOWSKY (1952)
5. *n*-Butanol/Äthanol/Wasser/Ammoniak = 40 : 10 : 49 : 1	Glucose aus Harn	BAYLY (1951)
6. *n*-Butanol/Äthanol/Wasser = 10 : 1 : 2	Melibiose, Fructose, Glucose	WILLIAMS (1951)

Tab. 27. Fließmittel für Oligo- und Polysaccharide

Fließmittel	Kohlehydratklasse	Autor, Jahr
n-Butanol/Äthanol/Wasser = 10 : 1 : 2	Oligosaccharide	WHITE (1953)
n-Butanol/Äthanol/Wasser = 4 : 1 : 5	Oligosaccharide	LINDBERG (1953)
Äthylacetat/Pyridin/Wasser = 8 : 2 : 1	Oligosaccharide	WHITE (1953)
n-Butanol/Pyridin/Wasser = 6 : 4 : 3	Oligosaccharide	FRENCH (1950, 1953) DIMLER (1952)
Fuselöl (121–139 °C)/Pyridin/Wasser = 1 : 1 : 1	Oligosaccharide	DIMLER (1952)
25% Propanol in *m*/15 Phosphatpuffer (*p*H = 6,4)	Mucopolysaccharide	KERBY (1953)
75% Isopropanol/Eisessig = 9 : 1	Amylose	BIRD (1954)
n-Butanol/Pyridin/Wasser/Benzol = 50 : 30 : 30 : 4,5	Raffinose	BROWN (1952)

Das erstere Butanol/Wasser-Gemisch ist das aus den Arbeiten von PARTRIDGE bekannte[6] Gemisch, das zu-

Literatur siehe S. 231

erst für die Trennung einfacher Zucker benutzt wurde und eine Abtrennung der organischen von der wäßrigen Phase verlangt. Das zweite ist völlig mischbar und daher sofort gebrauchsfertig. Für beide gilt, daß sie bei geringem Temperaturabfall leicht entmischbar sind. Daß die in der Literatur so oft erwähnte starke Veresterung nach unseren Erfahrungen erst nach etwa 24 Stunden merkbare Veränderungen hervorrufen kann, wurde bereits weiter vorn erwähnt.

Die pyridinhaltigen und basischen Fließmittel haben die Eigenschaft, die R_F-Werte relativ günstig auf dem Chromatogramm zu verteilen, d. h. in Richtung der Fließmittelfront zu verschieben, so daß man u. U. durch Variation von *n*-Butanol und basischen Zusätzen in Verbindung mit Wasser günstige Trennergebnisse erzielen kann. Im allgemeinen gilt naturgemäß die Regel, daß, je mehr Wasser im Fließmittelgemisch vorhanden ist, die Zucker um so weiter transportiert werden, infolge ihrer großen Verwandtschaft zum Wasser (OH-Gruppen).

Nachweisreaktionen: Am empfehlenswertesten sind – mit weitem Abstand – die Reaktionen mit Anilinhydrogenphtalat und diejenige mit Silbernitrat, wobei nach eigener Erfahrung diejenige mit acetonischem Silber vorzuziehen ist, da sich die Zucker praktisch nicht in Aceton lösen. Daher werden sie natürlich beim Sprühen auch nicht ausgeschwemmt.

Reaktionen:

Silbernitrat, in ammoniakalisch-alkalischer Lösung. Sofort nach dem Sprühen muß das Chromatogramm im Trockenschrank erhitzt oder über stark dampfendes Wasser gehalten werden, bis die Flecken scharf heraustreten. – Es ist notwendig, das Chromatogramm zu fixieren, um es aufbewahren zu können, ohne daß das Filtrierpapier in unerwünschter Weise nachdunkelt. Das geschieht zweckmäßigerweise mit einer schwach mit Essigsäure angesäuerten Natriumthiosulfatlösung, wobei die Essigsäure das Alkali abstumpft, das sonst das Papier in seiner Naßfestigkeit stark beeinträchtigt. Anschließend muß gut mit Wasser nachgewaschen werden. Auch Thioharnstoff eignet sich zur Fixierung. – Silbernitrat kann auch sodaalkalisch gesprüht werden. Die weitaus beste Reaktion ist diejenige mit Anilinhydrogenphtalat, nämlich 0,93 g Anilin und 1,66 g Phtalsäure in 100 ml wassergesättigtem Butanol. Die Wassersättigung ist notwendig, da sich andernfalls die Phtalsäure schlecht löst. Es muß anschließend an das Sprühen 15 min auf 105 °C erhitzt werden.

An weiteren Reaktionen werden empfohlen[7]:

Benzidinacetat, m-Phenylendiamin, Triphenyltetrazoliumchlorid, hierbei ist die Einhaltung der 40 °C warmen, wasserdampfgesättigten Atmosphäre schwierig.

3,4-Dinitrobenzoesäure, p-Aminodimethylanilin, Naphtoresorcin, das sich auch für nicht reduzierende Zucker eignet, z. B. Ketohexosen und Uronsäuren.

Anthronreagens[8] gibt gute scharf differenzierte Farben. 300 mg Antron in 10 ml Eisessig unter Erwärmen lösen, dazu 20 ml Alkohol, 3 ml Phosphorsäure ($d = 1{,}6$) und 1 ml Wasser. Die Lösung ist im Eisschrank stabil. Man sprüht die Chromatogramme und beläßt sie 5 bis 6 min bei 108 °C.

Mono- und Oligosaccharide sind gelb,
Ketopentose purpur,
D-Glucoheptulose orangegelb,
D-Mannoheptulose orangegelb,
Ketoxylose purpur.

o-Aminophenol wurde als neues Reagens in die Zuckerchemie eingeführt durch HIRASE, ARAKI und NAKANISHI[8a].

Konzentration:

Tab. 28. 0,15 g o-Aminophenol in 20 ml Alkohol und 10 ml 50prozentiger Phosphorsäure

Zucker	Farbe	Erfassungsgrenze
Pentose	blau	1 Mikrogramm
Methylpentose	kirschrot	5 Mikrogramm
Aldohexose	braun	5 Mikrogramm
Ketohexose	zitronengelb	1 Mikrogramm
Lactose	braun	5 Mikrogramm
Saccharose	gelb	1 Mikrogramm
Uronsäure	blau	1 Mikrogramm

Praktische Anwendungsgebiete der Papierchromatographie der Zucker: Qualitative Analyse der Zucker in Lebensmitteln, die nach den üblichen analytischen Methoden möglich ist. Desgleichen in Hydrolysaten aus Cellulose, Hemicellulosen und sonstigen hochmolekularen Polysacchariden[2]. Eine Reihe wichtiger Erkenntnisse auf dem Gebiet der natürlichen Kohlehydrate konnte durch papierchromatographische Verfahren gesammelt werden. Die Strukturanalyse pflanzlicher Reserve- und Gerüstsubstanzen wurde ermöglicht[9]. Enzymatische und sonstige Stoffwechselvorgänge konnten kontrolliert werden[10].

Am interessantesten waren wohl die Erfahrungen auf dem Gebiet der Photosynthese mit radioaktiven Indikatoren[11].

Weitere interessante Gebiete waren: Erforschungen auf dem Gebiet des natürlichen Cellulose- und Hemicelluloseaufbaus, Arbeiten auf dem Gebiet der natürlichen Honige, z. B. von TÄUFEL und Mitarbeitern[12].

Literatur

[1] C. Schleicher & Schüll, *Arbeitsmethodik*, Auflage 1955, S. 20.

[2] G. W. HOFMAN, P. A. REBERS, D. R. SPRIESTERSBACH und F. SMITH, *Nature 175* (1955) 990.

[3] W. G. C. FORSYTH und D. M. WEBLEY, *Biochem. J. 44* (1949) 455.

[4] J. S. D. BACON und I. EDELMAN, *Biochem. J. 48* (1951) 114. T. KENNETH, K. T. WILLIAMS und A. BEVENUE, *Science 113* (1951) 582.

[5] G. JAYME und H. KNOLLE, *Angew. Chem. 1956*, 243.

[6] S. M. PARTRIDGE, *Biochem. J. 42* (1948) 238.

[7] C. Schleicher & Schüll, *Arbeitsmethodik*, Auflage 1955, S. 75–7.

[8] R. JOHANSON, *Nature 172* (1953) 956.

[8a] S. HIRASE, CH. ARAKI und L. NAKANISHI, *Bull. Chem. Soc. Japan 26* (1953) 183.

[9] J. K. N. JONES, *J. Chem. Soc. 1949*, 4. E. L. HIRST, L. HOUGH und J. K. N. JONES, *J. Chem. Soc. 1949*, 3145. J. S. D. BACON und I. EDELMAN, *Biochem. J. 48* (1951) 114. R. DEDONDER, *Bull. Soc. Chim. Biol. 34* (1952) 144, 157, 171.

[10] M. A. JERMYN und R. G. TOMKINS, *Biochem. J. 47* (1950) 437.

[11] W. STEPKA, A. A. BENSON und M. CALVIN, *Science 108* (1948) 304. M. Calvin und A. A. BENSON, *Science 109* (1949) 140. J. GLOVER, M. D. KAMEN und H. VAN GENDEREN, *Arch. Biochem. Biophysics 36* (1952) 384. A. A. BENSON, J. A. BASSHAM und M. CALVIN, *J. Amer. Chem. Soc. 72* (1950) 1710. H. P. BINGER, J. T. SULLIVAN und C. O. JENSEN, *J. Agr. Food. Chem. 2* (1954) 696. G. C. WHITING, *Nature 168* (1951) 833.

[12] K. TÄUFEL und M. MÜLLER, *Z. Lebensmittel-Unters. Forsch. 100* (1955) 351. K. TÄUFEL, *Z. Lebensmittel-Unters. Forsch. 94* (1952) 1.

6. Aliphatische Säuren und verwandte Gebiete

Allgemeines

Die Papierchromatographie der aliphatischen Säuren verläuft völlig verschieden, je höher man innerhalb der homologen Reihen fortschreitet. Diese Erfahrung beruht vor allem auf der Tatsache, daß die Löslichkeit in Wasser mit steigendem C-Gehalt abnimmt.

Zur Papierchromatographie der hohen Fettsäuren, die wasserunlöslich sind, geht man weitgehend auf Verfahren der Papierchromatographie mit umgekehrten Phasen über.

Niedere Fettsäuren und mittlere werden oft als Extrakte aus Pflanzenmaterial interessieren, sie müssen daher daraus gewonnen und gereinigt werden. Die hohen Fettsäuren sind vor allem als Fett-, Wachs- und Seifenbestandteile interessant.

Die Gewinnung von Fettsäuren aus natürlichem Pflanzenmaterial geschieht durch Extraktion mit Wasser oder wäßrigem Alkohol, in der Kälte oder auch bei erhöhter Temperatur.

Flüchtige Säuren gewinnt man durch Extraktion mit 2-*n* Soda, hohe Fettsäuren aus Pflanzenmaterial durch Extraktion mit Kohlenwasserstoffen. Aus Fetten, Wachsen und Seifen durch die üblichen Verfahren des Verseifens und Ansäuerns.

Die Pflanzenextrakte müssen von anorganischen Salzen, Zuckern und anderen Störsubstanzen befreit werden, was nach Bryant und Overell[1] am besten mit Hilfe eines stark basischen Ionenaustauschers, etwa des Amberlite-IRA 400, geht, aus dem man die Pflanzensäuren wieder mit Ammoniumcarbonat eluiert. Der Ionenaustauscher muß vorher nacheinander mit 1-*n* Natriumcarbonat, Wasser und 1-*n* HCl aktiviert werden.

Bei organischen Säuren ist der Verteilungskoeffizient wegen der Neigung der Säuren zur Dimerisierung und Dissoziation von der Konzentration der zu trennenden Stoffe abhängig. Es gibt drei Möglichkeiten, die dadurch bedingten Streifen- oder Schwanzbildungen zu vermeiden:

1. Zugabe einer flüchtigen Säure mit hoher Dielektrizitätskonstante zum Fließmittel, meist Ameisensäure oder Essigsäure[2].
2. Salzbildung mit einer flüchtigen, leicht austreibbaren Base als Kation[3].
3. Bildung von Derivaten der Säure, meist Hydroxamaten[4].

Da die Dimerisierung durch Brückenbildung des Carboxylwasserstoffions erfolgt, ist sie naturgemäß beim Salz nicht möglich. Zugleich wird nach den beiden letzten Verfahren die Flüchtigkeit verringert.

Der Zusatz der unter 1 genannten Säure, meist Ameisensäure oder Essigsäure, erhöht zugleich durch stärkere Wasserbindung an das organische Lösungsmittel die R_F-Werte[2].

Die Einteilung des großen Gebietes der Fettsäuren sei folgendermaßen vorgenommen:

I. Flüchtige aliphatische Säuren C_1 bis C_9
II. Nichtflüchtige aliphatische wasserlösliche Säuren
III. α-Ketosäuren
IV. Höhere Fettsäuren
V. Phosphatide
VI. Steroide und herzwirksame Glykoside
VII. Gallensäuren

a) Flüchtige aliphatische Säuren C_1 bis C_9

Allgemeines

Sie werden infolge ihrer Flüchtigkeit immer als Salze getrennt. Als Kation dienen: Na, NH_4, Diäthylamin, Äthylendiamin, Hydrazin. Auch in Form der Kaliumhydroxamate wird die Trennung durchgeführt. Das Ziel bei allen diesen Arbeitsvorgängen ist, die Flüchtigkeit weitgehend zu vermeiden. Bei der Anwendung von Na als Kation findet man hier und da eine Säure nicht mehr vor, z. B. die Essigsäure beim Auftragen der Säure in Form von Natriumacetat.

Man bringt daher zwar oft die Säuren in Form ihrer Natriumsalze auf das Papier, entwickelt jedoch mit ammoniakhaltigen Fließmitteln, so daß in Wirklichkeit die Ammoniumsalze laufen. Das Na-Ion bleibt oft am Startpunkt sitzen.

Angewandte Mengen

0,5 bis 3 Mikrogramm der Salze in 2 bis 10 Mikroliter Flüssigkeit.

Papier

Es eignen sich alle reinen Linterspapiere. In bezug auf ihre technischen Daten, wie Dicke, Dichtigkeit usw., gelten auch hier die bereits früher angegebenen Regeln. Oft wird empfohlen, das Papier vor der eigentlichen chromatographischen Arbeit mit 1 prozentiger Oxalsäure, dann mit Wasser zu waschen und zu trocknen. Durch diese Behandlung vermeidet man die sogenannten «Geisterflecken», welche sich bilden, wenn mit einem Säure-Base-Indikator gesprüht wird, dessen *p*H unter dem Punkt des Farbumschlages liegt[5].

Bei alkalischen Indikatoren empfiehlt man, das Papier vorher nacheinander mit 2-*n* Essigsäure, destilliertem Wasser und 10-*n* NH_3 zu waschen, die Trennungen werden dann besser, Schwänze und Geisterflecken werden vermieden. Auch läßt sich die Identifizierung leichter durchführen, da das Papier von löslichen sauren und reduzierenden Bestandteilen befreit wird.

«Scheckigwerden» des Chromatogramms nach dem Sprühen kann man vermeiden, wenn man das Papier mit der alkoholischen Phase eines Gemisches gleicher Teile *n*-Butanol und 1,5-*n* Ammoniak vorwäscht.

Isherwood hat die Vorwäsche in einem Spezialapparat vorgenommen, der einen geteilten Plastiktrog enthielt und zu gleicher Zeit 60 Bogen aufnehmen konnte[6].

Literatur siehe S. 239–40

Tab. 29. Fließmittel und R_F-Werte bei flüchtigen Fettsäuren
(modifiziert nach LINSKENS, *Papierchromatographie in der Botanik*). Papier: Whatman 1

Fließmittel	100 ml Äthanol 95prozentig + 1 ml konz. NH_3	*n*-Butanol mit 1,5-*n* NH_3 gesättigt	*n*-Butanol/1,5-*n* NH_3 = 1 : 1 (v/v)	*n*-Propanol/konz. NH_3 (*d* = 0,88) = 9 : 1 (v/v)
Methode	aufsteigend	aufsteigend	absteigend	absteigend
Säure:				
Ameisensäure	0,31	0,10	0,09	–
Essigsäure	0,33	0,11	0,10	0,13
Propionsäure	0,44	0,19	0,19	0,25
Buttersäure	0,54	0,29	0,33	0,33
Valeriansäure	0,60	0,41	0,45	–
Capronsäure	0,68	0,53	0,61	–
Önanthsäure	0,72	0,62	–	0,52
Caprylsäure	0,76	0,65	0,74	–
Pelargonsäure	–	0,67	–	0,58

Identifizierung

Sie erfolgt praktisch immer durch *p*H-Indikatoren.

Bromphenolblau: 50 mg in 100 ml Wasser, dazu 200 mg Zitronensäure, Ammonium- und Äthylaminsalze erscheinen blau auf gelbem Grund.

Bromkresolpurpur: 40 mg in 100 ml einer 1 : 5-Verdünnung von Formalin in Methanol, *p*H etwa 5, mit 0,1-*n* NaOH eingestellt. Gesprühtes Chromatogramm 2 bis 3 min in Atmosphäre, gesättigt mit 3% wäßrigem Ammoniak, belassen. Die Säuren finden sich als gelbe Flecken auf purpurnem Grund.

Thymolblau: 100 mg in 100 ml Wasser, *p*H auf 10 mit *n*/10 NaOH einstellen. – NH_4-Salze gelb auf blauem Grund. Sprühen in CO_2-Atmosphäre.

Bromkresolgrün: 1 g in 100 ml absolutem Alkohol. Äthylamin- und Ammoniumsalze bilden blaue Flecken auf gelbem Grund.

Bromthymolblau: 0,04% wäßrige Lösung, vom *p*H 7,5, das mit NaOH eingestellt wird. – Die gelben Flecken sind die Anionen, die zugehörigen Kationen erscheinen tiefblau.

Trennung als Hydroxamate

Herstellung der Hydroxamate: Methylester der Säuren werden mit dem zweifachen Überschuß einer Mischung von 2 Vol. *n*-KOH und 1 Vol. *n*-Hydroxylamin · HCl in Methanol einige Minuten gekocht, vorher wird das KCl abfiltriert[7].

Fließmittel für Hydroxamate[4]*:*

n-Butanol/Eisessig/Wasser = 4 : 1 : 5
Wassergesättigtes Phenol
Wassergesättigtes *n*-Butanol
Amylalkohol/Ameisensäure/Wasser = 75 : 25 : 75
Benzol/Ameisensäure/Wasser = 75 : 75 : 75

Identifizierung der Hydroxamate: Trocknen und Sprühen mit 10% $FeCl_3$ in Alkohol. Purpurne Flecken auf gelbem Grund.

b) Nichtflüchtige wasserlösliche Säuren

Allgemeines

Nichtflüchtige wasserlösliche Säuren lassen sich naturgemäß als freie Säuren trennen. Doch macht man manchmal mehrere Chromatogramme nebeneinander, eins mit freien Säuren, eins mit den Salzen, da die Auftrennung einer größeren Anzahl Säuren schwierig ist und oft mehrere Chromatogramme und mehrere Fließmittel verlangt. Auch arbeitet man oft zweidimensional.

Wanderung im alkalischen Fließmittel wird oft durch die Zahl der Carboxylgruppe kontrolliert: Monocarbonsäuren wandern schneller als Dicarbonsäuren, Dicarbonsäuren schneller als Tricarbonsäuren.

Papier: Wie unter *a)*.

Fließmittel:

Tab. 30. R_F-Werte nichtflüchtiger aliphatischer Säuren[8]

Säure	1	2	3
Oxalsäure			0,03
Malonsäure	0,48	0,63	0,52
Bernsteinsäure	0,66	0,74	0,64
Glutarsäure	0,86	0,84	
Adipinsäure	0,18	0,89	
Äpfelsäure	0,42	0,45	0,32
Weinsäure	0,19	0,22	0,13
Tricarballylsäure	0,52		
Zitronensäure	0,26	0,37	0,24
Glykolsäure	0,59		
Milchsäure	0,72	0,67	0,58

1 = Phenol/Wasser = 3 : 1 (g/v) + 1% HCOOH (90%)
2 = *n*-Butanol/HCOOH/Wasser = 4 : 1 : 5
3 = *n*-Propanol/Eucalyptol/HCOOH (98%) = 5 : 5 : 2

Auch hier benutzt man den Zusatz einer Säure von hoher Dielektrizitätskonstante, «swamp»-acid[9], um die R_F-Werte günstig voneinander zu differenzieren. Man muß jedoch natürlich die Chromatogramme nach dem Trennvorgang längere Zeit bei etwas erhöhter Temperatur trocknen; auch Bedampfen des Chromatogramms mit Wasserdampf und gleichzeitige Bestrahlung der Rückseite mit einem Infrarotstrahler ist anwendbar.

Identifizierung

Zur Identifizierung benutzt man die üblichen *p*H-Indikatoren und auch ammoniakalisches Silbernitrat.

Auch die Aussparung der Flecken, an denen organische Säuren sitzen, bei der Reaktion von Glucose mit ammoniakalischer Silbernitratlösung kann man benutzen:

Literatur siehe S. 239–40

Man sprüht das getrocknete Chromatogramm mit einer 1prozentigen Glucoselösung, dann mit einer Lösung gleicher Volumina 0,1-*n* Silbernitrat und 1-*n* Ammoniak, erhitzt dann auf 105 °C während 5 min. Es zeigen sich weiße Flecken auf braunem Grund.

Ebenfalls mit Silbernitrat identifiziert haben SMITH und SPRIESTERSBACH[10] Uronsäuren, Zitronensäure, Weinsäure und Äpfelsäure, die auf mit Ammoniumalginat getränktem und mit HCl gefälltem Papier, also auf einem solchen mit vermehrter Carboxylgruppenzahl, getrennt wurden.

c) α-Ketosäuren

Allgemeines

Die Trennung erfolgt entweder in Form der freien Säuren oder oft vorteilhafter in Form der 2,4-Dinitrophenylhydrazone, da letztere stabiler und gefärbt oder zumindest unter der UV-Lampe sichtbar sind.

Herstellung der 2,4-Dinitrophenylhydrazone: Zu 0,5 ml einer 0,01-m. Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin gibt man 0,1 ml einer wäßrigen Lösung der α-Ketosäure (Konzentration nicht höher als 0,025 m.). 30 min bei 25 °C stehen lassen. Die klare Lösung kann benutzt werden. Nach CAVALLINI[11] werden die Hydrazone aus der Reaktionsflüssigkeit durch Extraktion mit Chloroform abgetrennt, die 20 % Äthanol enthält, und durch Lösen in Sodalösung und Wiederextrahieren mit Chloroform gereinigt. Nach VIRTANEN[12] müssen aus Pflanzenextrakten freie Fettsäuren und sonstige Verunreinigungen vorher entfernt werden, was durch Adsorption der Hydrazone an gemischten Bentonit- und Celite-Säulen und Wiederauswäsche durch Natriumcarbonatlösung geschieht.

Brenztrauben- und Oxalessigsäure ergeben *cis-trans*-Isomere an der C–N-Bindung der Hydrazone. Je nach Versuchsbedingungen kann man also zwei Flecken der Hydrazone auf dem Chromatogramm erwarten.

In organischen Lösungsmitteln kann eine Decarboxylierung erfolgen, weshalb man die Hydrazone oft in Lösung eines Phosphatpuffers vom *p*H 7,2 aufsetzt.

Papier

Wie üblich, häufig wird empfohlen, das Papier mit wäßrig alkalischen Puffern vorzuwaschen.

Fließmittel

Die Trennung der freien Ketosäuren erfolgt durchweg in sauren oder neutralen Fließmitteln.

Z. B. Mischungen von

Toluol/Eisessig/Wasser = 100 : 5 : 60
Isobutanol/Propionsäure = 95 : 5
usw.

Die 2,4-Dinitrophenylhydrazone werden häufig bei Gegenwart von Ammoniak getrennt:

n-Butanol/Äthanol/0,5-*n* Ammoniak = 70 : 10 : 20
n-Butanol, mit 3 % Ammoniak gesättigt,

auch:

n-Butanol/*n* -$NaHCO_3$ = 1 : 2
usw.

Identifizierung

Nachweis freier Ketosäuren erfolgt nach WIELAND[13] mit *o*-Phenylendiamin (0,05 % in 10prozentiger wäßriger Trichloressigsäure, erhitzen auf 100 °C während 2 min). – Gelbgrüne Flecken, die im UV-Licht fluoreszieren. Daneben Semicarbazid und NESSLERS Reagens. Im ersteren Falle sind die Flecken Fluoreszenzlöscher auf fluoreszierendem Untergrund, in letzterem stellt man zunächst die Ammoniumsalze der Säuren her, deren Ammoniumion man dann mit NESSLERS Reagens nachweist. – Die 2,4-Dinitrophenylhydrazone zeigen Eigenfarbe, die durch Sprühen mit alkoholischer Kalilauge noch verstärkt wird.

Anwendung

Blutfiltrat, Harn, Pflanzenextrakte.

d) Hohe Fettsäuren und Fette

Allgemeines

Anschließend an dieses Gebiet sollen auch die Stoffe behandelt werden, die in bezug auf ihr chromatographisches Verhalten eine gewisse Verwandtschaft zu hohen Fettsäuren zeigen, insofern, als sie eine nur minimale bzw. nicht vorhandene Löslichkeit in Wasser aufweisen, und weiterhin, da sie z. T. Fettcharakter zeigen oder den Fetten nahestehen. Sie sind alle praktisch nur in organischen Lösungsmitteln löslich.

Für diese Art von Trennungen mußten daher neue Verfahren gefunden werden. Man arbeitet fast immer nach den Verfahren der Chromatographie mit umgekehrten Phasen.

Zwei Methoden haben vor allem Bedeutung erlangt, sowohl bei der Trennung von Fettsäuren als auch der Ester, bzw. die Publikationen aus zwei Arbeitskreisen haben das Gebiet vorzüglich erschlossen:

1. die Arbeiten von KAUFMANN und Mitarbeitern[14],
2. die Arbeiten von MICHEEL und Mitarbeitern[15].

Auch das angelsächsische Schrifttum zitiert meist diese Arbeiten, da nur wenig andere Publikationen vorhanden sind. Die älteren KAUFMANNschen Arbeiten besitzen großen Wert als orientierende Vorversuche. Die im Jahre 1954 von KAUFMANN und NITSCH publizierte chromatographische Trennung hoher Fettsäuren dagegen eröffnete zusätzlich neue Perspektiven.

1. KAUFMANN und NITSCH arbeiten unter folgenden Bedingungen:

Papier: Schleicher & Schüll Nr. 2043b wird in Cerosin, ein Kohlenwasserstoffgemisch vom Sdp. 190–220 °C, getaucht, dann zwischen Filtrierpapier und Glasplatten unter einem konstanten Druck abgepreßt. Schließlich einige Minuten unter zwischengeschaltetem Umlegen horizontal an der Luft getrocknet.

Auftragung und Substanzmenge: einige Mikroliter der 2prozentigen Toluollösungen der Fettsäuren werden aufgetropft und getrocknet.

Fließmittel: 90 % Eisessig, mit Cerosin gesättigt.

Methode: aufsteigend.

Identifizierung

*p*H-Indikatoren werden nicht oft benutzt, da nicht alle Fettsäuren damit erkannt werden können. Das ist z. B. der Fall

Literatur siehe S. 239–40

bei Palmitinsäure und Stearinsäure, die nur schwer erkennbar sind. Durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Phenylhydrazin, Rhodamin B und wäßriger Silbernitratlösung kann man nach KAUFMANN folgende Farbtönungen erhalten:

Linolsäure	rötlichbraun
Ölsäure	intensiv rot
Elaidinsäure	intensiv rot
Erucasäure	dunkel leuchtendrot
Stearinsäure	schwach rötlichbraun
Pelargonsäure, Önanthsäure	schwach rötlichbraun
Capronsäure, Buttersäure, Valeriansäure	schwarze Flecken

Im übrigen arbeitet man mit dem Kupferreagens: Man stellt zunächst die Kupferseifen der Fettsäuren her, indem man sie trocknet und etwa ¾ Stunden in wäßrige Kupferacetatlösung einlegt, das überschüssige Kupferacetat muß durch gutes Waschen entfernt werden.

Durch Einlegen in wäßrige Kaliumferrocyanidlösung bildet sich an den Stellen der Kupferseifen braunes Kupferferrocyanid, das gegen den gelben Untergrund gut absticht.

RÖTH[16] benutzt eine ähnliche Form zur schnellen papierchromatographischen Trennung und Identifizierung von mehr als vier Einzelkomponenten in der Seifenanalyse.

Papier

Schleicher & Schüll 2043b, das auf besondere Weise vorbereitet wird. Knapp über der Startlinie bringt man unmittelbar vor dem Steigenlassen eine Barriere in Form eines 2 cm breiten Dekalinstreifens an.

Fließmittel

Gemische von Eisessig, Methanol und Wasser.

Identifizierung

Verdünnte Lösung von Malachitgrün.

2. MICHEEL und Mitarbeiter brachten ebenfalls im Jahre 1954 eine Trennung von hohen Fettsäuren in Form ihrer Hydroxamate.

Herstellung der Hydroxamate aus Fett: Man kocht 100 mg des wasserfreien Fettes 2–3 min mit 1 ml 1-m. Hydroxylaminchlorhydratlösung und 2 ml KOH, filtriert vom KCl ab und neutralisiert mit einer Essigsäure, die durch Verdünnen von Eisessig mit Tetrahydrofuran auf das fünffache Volumen hergestellt wurde.

Papier

Whatman 1 mit 20–25 % Acetyl. – Heute sind entsprechende, jedoch auf anderer Basis hergestellte, acetylierte Papiere aus Schleicher & Schüll 2043b und 2045b mit 20 bis 25 % Acetyl im Handel sowie auch ein über 90 % acetyliertes Papier 2043a.

Tab. 31. R_F-Werte von Fettsäuren als Hydroxamate[17]

Papier: etwa 25 % Acetyl

Fließmittel: Essigsäureäthylester/Tetrahydrofuran/Wasser = 0,6 : 3,5 : 4,7 (v/v/v)

Substanz	R_F	Substanz	R_F
Valeriansäure	0,84	Undecylsäure	0,40
Capronsäure	0,72	Laurinsäure	0,38
Önanthsäure	0,64	Myristinsäure	0,34
Caprylsäure	0,57	Palmitinsäure	0,30
Pelargonsäure	0,51	Stearinsäure	0,24
Caprinsäure	0,46	Ölsäure	0,30
		Erucasäure	0,22

Literatur siehe S. 239–40

Fließmittel

Essigsäureäthylester/Tetrahydrofuran/Wasser = 0,6 : 3,5 : 4,7 (v/v/v).

Identifizierung

2 % $FeCl_3$ in Äthanol/Butanol = 1 : 4 gelöst. Rote bis rotbraune Flecken.

e) Phosphatide

Allgemeines

Hier sind vor allem die Arbeiten von HUENNECKENS[18], KAUFMANN und BUDWIG[19] sowie HACK[20] wegleitend.

Papier

Sowohl unbehandeltes als auch hydrophobiertes Papier wurde benutzt, die Trennungen erfolgten also z. T. als «reversed phase»-Verfahren.

Fließmittel

HUENNECKENS[18] gibt eine Anzahl an, zugleich mit den bei verschiedenen Substanzen erzielten R_F-Werten:

Tab. 32

Substanz	1	2	3	4
Ungesättigtes Lecithin (Dipalmitolein)	0,81	0,89	0,78	0,86
Gesättigtes Lecithin	0,87	0,89	0,78	0,86
Ungesättigtes Lysolecithin	0,70	0,87	0,80	0,80
Gesättigtes Lysolecithin	0,67	0,89	0,61	0,85
α-Monopalmitin	0,93	0,92	0,91	0,90
α,β-Dipalmitolein	0,93	0,88	0,91	0,92
Ölsäure	0,95	0,92	0,94	0,94
Glycerylphosphorylcholin	0,00	0,70	0,25	0,76
β-Glycerophosphat	0,00	0,46	0,03	0,07
Phosphorylcholin	0,00	0,45	0,00	0,08
Cholin	0,11	0,72	0,30	0,40

1 = *n*-Butanol, wassergesättigt
2 = Äthanol/Wasser = 8 : 1
3 = *n*-Propanol/Wasser = 8 : 1
4 = *n*-Propanol/Eisessig/Wasser = 8 : 1 : 1

Andere empfohlene Fließmittel sind:

Für die Trennung von Hydrolysenprodukten des Lecithins: Phenol/Wasser und *n*-Butanol/Morpholin/Wasser.

Für die Trennung von Lecithinen und Kephalinen: Chloroform/Äthanol/Wasser = 160 : 40 : 5.

Zur Trennung der Lipide des menschlichen Serums: 1. Eisessig, Petroläther, Chloroform und Eisessig, Wasser, Methanol. – 2. Petroläther, Chloroform und wäßriges Methanol.

Die beiden vorstehenden Fließmittelkombinationen sollen so angewandt werden, daß sie im Versuch zugleich absteigend und aufsteigend laufen, so daß sie sich direkt über den Flecken treffen. Die eine stellt also zugleich für die zweite die stationäre Phase.

KAUFMANN und BUDWIG benutzten Papier 2043b und das zweidimensionale Verfahren zur Trennung von Blutlipiden. Das Papier wurde vorher mit Essigsäuredämpfen sauer eingestellt.

Fließmittel: 1. Dimension: Gemische aus Methanol und Aceton. 2. Dimension: Äthanol + Äther.

Tab. 33. Identifizierung der Lipide

Substanz	Identifikation durch
Phospholipide . .	0,005 % Rhodamin G, Betrachten im UV-Licht
Cholinlipide . . .	0,05-m. REINECKES Salz: $[Cr(CNS)_4(NH_3)_2]^-(NH_4)^+$ Tauchen während 2 Stunden, rosa Flecken
	Jodjodkali, 0,0001-m. in wäßriger Lösung
	0,1-m. Kaliumbichromat
	0,005-m. Phosphormolybdänsäure
	0,01-m. Bebricher Scharlach
Aminolipide . . .	Ninhydrin wie bei Aminosäuren
Acetallipide . . .	Wäßrige 0,005-m.-Lösung von Mercurochlorid
Phosphorsäureester	wie bei Phosphaten üblich, Molybdänblaureaktion
Glucolipide	Oxydation mit wäßriger Perjodsäure und Behandlung mit Fuchsin-Bisulfitlösung
Neutralfette . . .	Nilblau oder Sudanschwarz (0,1 g in 100 ml 50prozentigem Äthanol)
Lipoproteide . . .	Ölrot O, gesättigte Lösung in 60prozentigem Methanol

f) Steroide und herzwirksame Glykoside

Allgemeines

Die sehr geringe Wasserlöslichkeit der Steroide macht auch hier fast immer die Anwendung des Verfahrens der umgekehrten Phasen notwendig, wenn auch die ersten Arbeiten meist andere Wege gingen, nämlich entweder durch Trennung in Form der Hydrazone mit Hilfe des GIRARD-Reagens oder durch Adsorptionschromatographie an Aluminiumoxydpapier.

Papier

Die Literatur gibt meistens Whatman 1 oder 2043b von Schleicher & Schüll an und empfiehlt die verschiedensten Formen der Vorbehandlung:

Imprägnierung mit Silikonen.
Imprägnierung mit Quilon.
Tränkung mit verschiedenen hochsiedenden Lösungsmitteln.

Letztere wirken dann auf dem Papier als stationäre Phase, d. h. sie übernehmen die Rolle des Wassers im normalen Chromatogramm, wobei die Frage zunächst noch offen bleibt, ob auch hier die Möglichkeit zur Bildung eines Cellulose-Lösungsmittel-Komplexes gegeben ist.

Die Auswahl des Imprägnierungsmittels richtet sich nach der Natur der zu trennenden Steroide, wobei im großen und ganzen folgende Regeln aufgestellt werden können[21]:

Natur des Steroids	Imprägnierungsmittel
1. Stark polare Steroide	
Ketosteroide, *Digitalis*-Glucoside	Propylenglykol
Phenolische Steroide	Äthylenglykol, Glycerin, Caprylalkohol
2. Schwach polare Steroide oder Acetate	Äthylenglykolmonophenyläther
3. Dazwischenliegende	Propylenglykol

Weiterhin werden zur Imprägnierung empfohlen:

Triglyceride
Chlor- oder Bromnaphtalin
Höhere Alkohole und Formamid
Phenylcellosolve
Heptanol
1,3-Butandiol

Es wird häufig absteigend im Durchlaufchromatogramm gearbeitet. Man läßt dann meistens die wenig polaren Steroide ablaufen und untersucht sie gesondert. Auf dem Originalchromatogramm trennt man die stärker polaren Steroide.

Es muß besonders gut auf den richtigen Gehalt an stationärer Phase geachtet werden. Die Steroide befinden sich von ihrer Isolierung her oft in methanolischer Lösung.

Fließmittel

Diese sollen alle mit der stationären Phase gesättigt sein und werden weitgehend auf diese abgestimmt. Siehe Tab. 34a und b.

Bei der Trennung der Steroide ist die Gewinnung der Lösungen der zu chromatographierenden Substanzgemische von besonderer Wichtigkeit.

Nur drei Beispiele aus dem reichlichen Schrifttum seien zitiert:

1. Extraktion von Corticosteroiden aus dem Blut[24]*:* Plasma aus Citratblut, mit der gleichen Wassermenge verdünnt, wird mit Äthylacetat ausgeschüttelt. Dieser Extrakt wird mit 0,2-*n* Sodalösung und mit Wasser gewaschen und im Vakuum zur Trockne verdampft. – Die Lösung des Rückstandes in einem Gemisch aus Petroläther/Äthylacetat = 1 : 1 wird über Silikagel gereinigt, im Vakuum zur Trockne gedampft, in Äthylenchlorid aufgenommen und zur Chromatographie benutzt.

2. Extraktion von Östrogenen aus menschlicher Placenta[25]*:* Methanolextrakt aus Placenta, das Methanol wird im Vakuum abgedampft, der Rückstand mit Äther extrahiert. Waschung mit 9% $NaHCO_3$, Abdampfen im Vakuum, Aufnehmen des Rückstandes in Benzol. Die benzolische Lösung wird mit Wasser ausgeschüttelt, Östriol löst sich, Östron und Östradiol bleiben zurück. – Der wäßrige Auszug wird mit Äther extrahiert, zum Ätherextrakt wird auf 18 Teile Äther 1 Vol. Tetrachlorkohlenstoff zugefügt. Dann Extraktion mit *n*-NaOH. Der NaOH-Auszug wird mit Schwefelsäure auf *p*H 9 gebracht, dann mit Äther extrahiert. Nach Abdampfen liegt der Östriolanteil vor. – Der benzolische Anteil wird zur Gewinnung des Östrons und Östradiols mit *n*-NaOH behandelt und dann weiterhin wie das Östriol. Der endgültige Rückstand wird in Äthanol aufgenommen.

Literatur siehe S. 239–40

Tab. 34a. Fließmittel (bewegliche Phase) zur Trennung von Steroiden (herzwirksamen Glucosiden)

Sämtliche Fließmittel müssen mit der stationären Phase gesättigt werden

Stationäre Phase	Fließmittel	Autoren und Gebiete
Formamid	Benzol Benzol/Chloroform = 9 : 1 und 5 : 5	Schindler (1951) Hassall (1951) Zaffaroni (1950, 1951) Hofmann (1951) Herzwirksame Glucoside, Aglykone, Nebennierenrindensteroide
	o-Dichlorbenzol, Methylenchlorid, Cyclohexen, Dekalin	Axelrod (1953) Östrogene
Formamid/Wasser = 4 : 1	*n*-Butanol/Toluol = 1 : 1 *n*-Butanol, wassergesättigt	Reichstein u. a. (1954) Herzwirksame Glykoside und Aglykone
	Benzol/Chloroform = 7 : 5	Reichstein u. a. (1954–1955) *Strophantus*-Glucoside
	Benzol/Chloroform = 9 : 1 und 7 : 5 Butanol/Pyridin/Wasser = 6 : 4 : 3	Sigg, Tamm, Reichstein (1955) Glucoside aus *Thanginia venenifera*
Propylenglykol	Toluol Toluol/Methanol = 1 : 1	Zaffaroni (1951), Schwartz (1953) Corticosteroide
	Ligroin, Heptan	Brady (1951), Testosteron
	Ligroin/Propylenglykol in wechselnden Verhältnissen	Savard (1953) Monooxy-monoketosteroide, Monooxy-diketo-steroide, Triketosteroide aus Harn und Gewebe
	Benzol/Cyclohexan = 1 : 1	Kochakian (1952), C_{19}-Steroide
	Benzol/Chloroform = 1 : 1	Reichstein, Urscheler, Tamm (1954–1955) Krötengifte aus *Parotis*-Drüsen und Haut der Europäischen Erdkröte
Propylenglykol/Wasser	Benzol/Chloroform = 1 : 1, mit stationärer Phase gesättigt	Reichstein, Urscheler, Tamm (1955) Krötengifte aus *Parotis*-Drüsen und Haut der Europäischen Erdkröte
Äthylenglykolmonophenyl-äther	Heptan	Neher (1952) wenig polare Steroide, gesättigt oder ungesättigt mit verestertem OH– oder –COOH
	Heptan-Phenylcellosolve	Rubin (1953) sehr schwach polare 17-Ketosteroide
Heptanol	Wasser/Heptanol = 10 : 1 (organische Phase)	Schmidt (1953), Corticosteroide
Butandiol	Methylcyclohexan	Axelrod (1953) Allopregnan-3,20-dion und Pregnan-3,20-dion Progesteron, Androstan-3,17-dion, 5-Iso-androsten-3,17-dion
Natrium-*p*-Toluolsulfonat	Toluol	Boskott (1952) neutrale Ketosteroide, Östrogene
	Chloroform/Benzol/*n*-Ammoniak = 1 : 9 : 1	natürliche Östrogene

Literatur siehe S. 239–40

Tab. 34b

Für Aluminiumoxyd-imprägnierte Papiere werden empfohlen

Fließmittel	Autor, Jahr, Arbeit
Benzol	Bush (1950) Östrogenhormone, Acetate von Desoxycorticosteron 11-Dehydrocorticosteron, 17-Oxycorticosteron Corticosteron
Tetralin	Bush (1950) Östron, Testosteron, Androsteron
Aceton	Bush (1952) 21-Acetate der Corticosterongruppe
Hexan, Äther Hexan/Äther = 19 : 1 und 15 : 5	Shull (1952) neutrale Steroide

Für Silikone- und Quilon-behandeltes Papier wurden benutzt:

Fließmittel	Autor, Jahr, Arbeit
Wasser/Äthanol/Chloroform = 6 : 10 : 10	Kritchevsky (1951) 3,17-Androstandion, δ^4-3,17-Androstandion, Androsteron, Isoandrosteron, Dehydroisoandrosteron, Testosteron
Äthanol/Wasser = 8 : 2	Kritchevsky (1952) Cholesterin und Cholestenon

Auch die Verwendung unbehandelter Papiere hat zu Erfolgen geführt

Fließmittel	Autor, Jahr, Arbeit
Petroläther/Toluol/Äthanol/Wasser = 20 : 10 : 1 : 9	Trennung 17-α-Östradiol von 17-β-Östradiol
Petroläther/Methanol/Wasser = 10 : 8 : 2 Toluol/Petroläther/Methanol/Wasser = 5 : 5 : 7 : 3	Bush (1952, 1953) Nebennierenrindenhormone
Toluol/Methanol/Wasser = 10 : 5 : 5 Benzol/Methanol/Wasser = 10 : 5 : 5 Toluol/Äthylacetat/Methanol/Wasser = 9 : 1 : 5 : 5	Bush (1952) Herzaglykone
Phenol/Methanol/Wasser = 13,5 : 30 : 56,5 Phenol/Methanol/Wasser = 14 : 30 : 56	McMahon (1950) 7-Dehydrocholesterin von Cholesterin und Ergosterin
n-Butanol, Amylalkohol, Isoamylalkohol, alle wassergesättigt	Habermann (1953) Trennungen in der *Digitalis*-Gruppe
Chloroform/Methanol/Wasser = 10 : 2 : 5	Okada (1952) Herzwirksame Glykoside von Aglykonen in der *Digitalis*-Gruppe
Äthylacetat/Wasser Äthylacetat/wäßriges Natriumbenzoat *n*-Butanol/Wasser, Äthyloxalat/Wasser, Äthylmethylketon/Wasser, Chloroform/Wasser *n*-Butanol/Toluol = 1 : 1	Hassall (1952) 7 verschiedene herzwirksame Glykoside Schindler (1955) Herzwirksame Glykoside
n-Butanol/Toluol = 9 : 1 und 1 : 1	Urscheler und Tamm (1955) Herzwirksame Glykoside

Literatur siehe S. 239–40

Tab. 35. Farbreagenzien zur Entdeckung von Östrogenen im Papierchromatogramm

Reagens	Erfassungsgrenze in Mikrogramm		α-Östradiol	β-Östradiol	Östron	Östriol	17-Äthynil-östradiol	Diäthyl-stilböstrol
15% Rauchd. Schwefelsäure	5	Farbe	orangegelb	orangegelb	orangebraun	rötlichbraun	rotbraun	ocker
		Fluoreszenz	gelbgrün	grün	grüngelb	rötlichgrün	gelborange	rotbraun
Benzoylchlorid	10	Farbe	orangebraun	orangerot	orangebraun	rötlichviolett	hellrot	graustichig braun
Zinnchlorid		Fluoreszenz	grüngelb	gelb	gelb	dunkelrot	orange	rosa
Phenolsulfonat	10	Farbe	hellgrün	grüngelb	orangebraun	gelblichrot	hellrot	orange
Phosphorsäure		Fluoreszenz	blaugrün	grün	violettrosa	hellrot	gelborange	–
Salpetrige Säure	15	Farbe	gelbbraun	gelbbraun	gelbbraun	gelbbraun	gelbbraun	gelbbraun
Quecksilberchlorid		Fluoreszenz	purpurbraun	zinnoberrot	purpurbraun	purpurbraun	purpurbraun	purpurbraun
Antimonpentachlorid	15	Farbe	braun	purpurblau	ocker	gelbbraun	braun	karminrot
Eisenchlorid	20	Farbe	purpur	weinrot	purpur	purpur	purpur	purpur
Bromwasser	5	Farbe	–	–	–	–	–	karminrot

3. Extraktion von Herzaglykonen aus Strophantus-Samen[26]: Die vermahlene Saat wird 2 Stunden mit Äthanol extrahiert, der eingeengte und mit Wasser verdünnte Extrakt mit Petroläther extrahiert. Die wäßrige Lösung wird mit 0,1-*n* Schwefelsäure verdünnt und 30 min unter Rückfluß gekocht. Dann wird mit Chloroform extrahiert und dieser Extrakt bei 1 g Ausgangsmaterial auf 5 ml zum Zwecke der Chromatographie eingedampft.

Identifizierung der Östrogene siehe Tab. 35.

Anwendungen

Im Verlauf der letzten fünf Jahre wurde im Schrifttum vieler Länder eine große Anzahl von Arbeiten auf diesem Gebiet publiziert. Eine Anzahl von ihnen sind in Tabellen 34 a und b vermerkt. Vor allem von REICHSTEIN, TAMM, SCHINDLER und dem gesamten Basler Mitarbeiterkreis kam eine große Anzahl sehr wertvoller Arbeiten zur Publikation. Beispiele: Herzglykoside und Aglykone aus *Strophantus*-Arten, *Cheirantus*-Arten und vielen anderen. Nebennierenrindeninhaltsstoffe, herzwirksame Glykoside aus Hautsekreten und *Parotis*-Drüsen der Erdkröte. – Außerdem gibt es einschlägige wichtige Arbeiten von TH. WIELAND und einem nordischen Arbeitskreis. Sie alle zu erwähnen, würde zu weit führen.

g) Gallensäuren

Allgemeines

Gallensäuren wurden bereits 1952 von KRITCHEVSKY[30] anionisch getrennt, mit Hilfe alkalischer Fließmittel. Andere Autoren trennten sie in Form neutraler Moleküle oder als GIRARD-T-Hydrazone.

Fließmittel

Isopropyläther/Heptan = 7 : 3, mit 70prozentiger Essigsäure gesättigt (letztere ist auch stationäre Phase im Papier).

Toluol/Eisessig/Wasser = 5 : 5 : 1

n-Butanol/*n*-Propanol/Wasser = 6 : 2 : 1

Identifizierung

Phosphorsäure (85%)/Wasser/Äthanol = 85 : 25 : 25

daneben:

Phosphormolybdänsäure
Rhodamin B
m-Dinitrobenzoesäure
Jod

Literatur

[1] F. BRYANT und B. T. OVERELL, *Biochim. Biophys. Acta 10* (1953) 471.

[2] J. W. H. LUGG und B. T. OVERELL, *Nature 160* (1947) 86. J. B. STARK, A. E. GOODBAN und H. S. OWENS, *Anal. Chem. 23* (1951) 413. F. BRYANT und B. T. OVERELL, *Nature 168* (1951) 167. I. OPIENSKA-BLAUTH u. a., *Nature 168* (1951) 511. R. I. CHEFTEL, R. MUNIER und M. MACHEBŒUF, *Bull. Soc. Chim. Biol. 33* (1951) 840. A. R. JONES, E. J. DOWLING und W. J. STRABA, *Anal. Chem. 25* (1953) 394. J. W. AIRAN, G. V. JOSHI, I. BARNABAS und R. W. P. MASTER, *Anal. Chem. 25* (1953) 659.

[3] A. G. LONG, J. R. QUAYLE und R. I. STEDMAN, *J. Chem. Soc. 1951*, 2197. A. R. JONES, E. J. DOWLING und W. J. STRABA, *Anal. Chem. 25* (1953) 394. F. BROWN und L. P. HALL, *Nature 166* (1950) 66. R. E. HISCOX und N. J. BERRIDGE, *Nature 166* (1950) 522. R. I. CHEFTEL, R. MUNIER und M. MACHEBŒUF, *Bull. Soc. Chim. Biol. 34* (1952) 380. R. L. REID und M. LEDERER, *Biochem. J. 50* (1951) 60.

[4] A. R. THOMPSON, *Austral. J. Sci. Res., B 4* (1951) 180.

[5] E. P. KENNEDY und A. H. BARKER, *Anal. Chem. 23* (1951) 1033.

[6] F. A. ISHERWOOD, *Biochem. J. 55* (1953) 824.

[7] K. FINK und R. M. FINK, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 70* (1949) 654.

[8] Auswahl nach H. F. LINSKENS, *Papierchromatographie in der Botanik*, S. 91, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955.

[9] R. J. BLOCK, E. L. DURRUM und G. ZWEIG, *A Manual of Paper Chromatography and Paper Electrophoresis*, S. 166, New York 1955.

[10] F. SMITH und D. SPRIESTERSBACH, *Nature 174* (1954) 466.

nannte R_L-Werte, wobei sie die vordere Front des Fleckens als Meßpunkt benutzen statt des Massenschwerpunktes. Sie finden unter diesen Umständen gewisse Regeln der Lage heraus:

Mono-Oxybenzole . . R_L = über 0,9
Dioxybenzole . . . R_L = 0,8 bis 0,9
Trioxybenzole . . . R_L = 0,6

Man kann aus einem unbekannten Gemisch, also z. B. Teerfraktionen, erst Gruppentrennungen durchführen und diese weiter auftrennen.

Tab. 39. Trennung einfacher Phenole

Fließmittel: Benzol/Cyclohexan = 1 : 12
Papier: 2043b Gl, mit 4prozentiger Sodalösung besprüht
Methode: aufsteigend, geformte Streifen
Sprühreagens: Diazosulfanilsäure

Substanz	R_F-Wert	Farbe
Phenol	0,12	gelb
o-Kresol	0,49	rot
m-Kresol	0,27	ocker
p-Kresol	0,30	violett
2,3-Dimethylphenol	0,68	braun
2,4-Dimethylphenol	0,69	rosa
2,5-Dimethylphenol	0,69	rot
3,4-Dimethylphenol	0,47	violett
3,5-Dimethylphenol	0,51	braun

Tab. 40. Trennung einfacher Phenole

Fließmittel: Benzol/Cyclohexan 1 : 10
Papier: 2043b Gl, mit 4prozentiger Sodalösung besprüht
Methode: aufsteigend, geformte Streifen
Sprühreagens: Diazosulfanilsäure

Substanz	R_F-Wert	Farbe
Brenzkatechin	0,01	gelb
Resorcin	0,00	rot
4-Oxyhydrinden	0,69	violett
5-Oxyhydrinden	0,57	ocker
3-Methyl-5-Äthylphenol	0,70	ocker
Isopseudocumenol	0,85	violett
4-tert. Butylphenol	0,68	ocker
α-Naphtol	0,30	violett
β-Naphtol	0,21	rot

Identifizierung

1. Paulys *Reagens:* Wie bereits beschrieben.

2. Diazotiertes p-*Nitranilin:* 25 ml einer 0,3prozentigen Lösung von *p*-Nitranilin in 80% HCl mit 1,5 ml einer 5prozentigen Natriumnitritlösung mischen. Sprühen, mit 20prozentigem Natriumcarbonat nachsprühen.

3. p*H-Indikatoren:* 5 Teile einer 0,1prozentigen Methylrotlösung mit 10 Teilen 0,667-mol. Phosphatpuffer mischen, auf *p*H = 7 bringen. Statt dessen können weiter *p*H-Indikatoren benutzt werden.

4. Ammoniakalische Silberlösung, 0,1 mol.

5. 0,1% $FeCl_3$: Nach eigener Erfahrung für Oxysäuren am besten *p*H-Indikatoren, jedoch bei ammoniakhaltigen Fließmitteln erst nach Kurzerhitzung auf 150 °C, um etwa vorhandenes Ammoniak zu vertreiben.

Für Phenole Diazosulfanilsäure.

Einige Anwendungen aus der Literatur

Studium des Nitrophenolstoffwechsels im Harn, Robinson (1951)[3].
Polyphenole in Teeblättern, Roberts (1951)[4].
Stoffwechsel der Oxybenzosäuren im Harn, Bray (1950)[5].
Studium der Phenolfraktionen des Steinkohlenteers[6].
Identifizierung von Konservierungsmitteln in Lebensmitteln u. a.[7]
Phenolstoffwechsel im Harn, Boscott[8].

Literatur

[1] H. F. Linskens, *Papierchromatographie in der Botanik*, S. 221, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955.
[2] E. Terres, F. Gebert u. a., *Brennstoff-Chem. 1955*, 67, 78, 228, 272, 275, 289, 359.
[3] D. Robinson, J. N. Smith und R. T. Williams, *Biochem. J. 50* (1951) 221.
[4] E. A. H. Roberts und D. J. Wood, *Biochem. J. 49* (1951) 414.
[5] H. G. Bray, W. V. Thorpe und K. White, *Biochem. J. 46* (1950) 271.
[6] E. Terres, F. Gebert u. a. *Brennstoff-Chem. 1955*, 67, 78, 228, 272, 275, 289, 359.
[7] R. Jarczynski und F. Kiermeier, *Z. Lebensmittel-Unters. Forsch. 100* (1955) 195.
[8] R. J. Boscott, *Abstr. 2. Intern. Congr. Biochem. Paris 1952*, S. 349.

9. Phosphat in anorganischer und organischer Bindung

Allgemeines. Es sind mehrere Gebiete, auf denen ein Phosphatnachweis interessiert:

Anorganisch: Trennung der einfachen und Polyphosphate.
Organisch: Zuckerphosphate und Adenosinphosphate. Nukleinsäuren.

Anorganisches Phosphat

Hier sind vor allem zwei Forschergruppen tätig, nämlich diejenige von Ebel in Straßburg[1] sowie Thilo und Mitarbeiter in Berlin[2].

Angewandte Mengen: Nach Thilo benutzt man durchweg Lösungen, die einem Mikrogramm pro Mikroliter entsprechen.

Das wären für $Na_4P_2O_7 \cdot 10\,H_2O$ 7,2 mg des Salzes in 1 ml Wasser. Bei den höheren, schwieriger zu dosierenden Phosphaten, vor allem dem durch wechselnden Wassergehalt durchweg flüssigen Tetraphosphat, sorgt man zumindest, daß die Phosphormenge nicht zu hoch wird, etwa 5 Mikrogramm.

Je nach Zahl der zu erwartenden Komponenten ist meist 10 bis 20 mg Phosphor pro ml Wasser die richtige Konzentration, wovon 1 Mikroliter aufgetragen wird.

Papier: Bei der Trennung der Phosphate hat es sich vor allem als zweckmäßig erwiesen, Papiere zu benutzen, die so mineralstoffarm sind, daß ihr Kalk- und Magnesiagehalt nicht mehr stören kann, da sonst Bindung des Phosphats an diese Mineralstoffe stattfindet und diese daher nicht wandern können.

Ebel benutzte zunächst Whatman-Papiere, die er mit einer alkoholischen Lösung von 8-Oxychinolin vorwusch. Thilo empfiehlt die Benutzung der käuflichen, mit Säure gewaschenen Papiere:

Literatur siehe S. 246

Schleicher & Schüll Nr. 2040a ausgewaschen
Nr. 2043a »
Nr. 2043b »

bei denen eine Vorwäsche nicht mehr notwendig ist. THILO benutzte das aufsteigende Verfahren und empfiehlt die Anwendung geformter Streifen, mit denen man schärfere Trennungen erzielt.

Fließmittel: In sinnvollen Versuchsreihen hat EBEL die besten Fließmittelkombinationen herausgefunden, die auch von THILO angewandt werden:

Tab. 41

A. Saure Fließmittel	
1. 75 ml	Isopropanol, 25 ml Wasser
5 g	Trichloressigsäure
0,3 ml	Ammoniak (20prozentig)
2. 70 ml	Isopropanol, 10 ml Wasser
20 ml	20prozentige Essigsäure
0,3 ml	Ammoniak (25prozentig)
B. Ammoniakalische Fließmittel	
3. 40 ml	Isopropanol, 20 ml Isobutanol
39 ml	Wasser, 1 ml Ammoniak (25prozentig)
4. 20 ml	20prozentige Essigsäure
0,3 ml	Wasser, 1 ml Ammoniak (25prozentig)

Dabei ist das saure Fließmittel 1 besonders geeignet, die niedermolekularen Poly- und Metaphosphate zu trennen, für höher kondensierte Oligophosphate empfiehlt THILO das saure Fließmittel 2. THILO rät zur Herstellung von jeweils zwei Chromatogrammen der gleichen Substanz, wobei das erste mit saurem, das zweite mit ammoniakalischem Fließmittel läuft. Mit dem letzteren erhält man vor allem die Metaphosphate mit ringförmigem Anion klar.

Identifizierung: Diese erfolgt praktisch immer durch die Molybdänblaureaktion nach HANES und ISHERWOOD[3], mit folgendem Sprühreagens:

1 g Ammoniummolybdat
85 ml Wasser
10 ml *n*-HCl
5 ml 60prozentige Überchlorsäure

Man sprüht nach kurzem Erhitzen und entwickelt das Molybdänblau durch kurze Bestrahlung mit UV-Licht.

Ringförmige Metaphosphate benötigen dabei eine längere Bestrahlung als andere. Monophosphat zeigt sich sofort gelb, die anderen brauchen eine bestimmte Zeit. Statt der UV-Bestrahlung kann auch eine Begasung mit Schwefelwasserstoff angewendet werden.

THILO bringt sowohl die R_F-Werte der Phosphate als auch ihre Positionskonstanten, P_K-Werte genannt, welche als Bezugssubstanz das charakteristische Monophosphat benutzen, also in gewissem Sinne dem R_G-Wert bei den Zuckern nahestehen.

Anwendung

Beispiel: Aufklärung der Hydrolyse des Phosphortrichlorids, -bromids und -jodids. Es konnte festgestellt werden, daß bei der Hydrolyse von PCl_3 unter milden Bedingungen sich bis zu 75% Pyrophosphit bildet. Im alkalischen Medium konnte ein bislang unbekanntes Isosubphosphat und noch eine Reihe weiterer Verbindungen mit P–O–P-Bindungen und P–P-Bindungen isoliert werden[4].

Praktisches Interesse findet das Gebiet der Papierchromatographie der anorganischen Phosphate vor allem in der Waschmittelindustrie und in der Lebensmittel-

Tab. 42. Anorganische Phosphate, R_F-Werte und Positionskonstanten (P_K-Werte)

Phosphat	Fließmittel 1			Fließmittel 2		
	R_F gef.	P_K gef.	P_K ber.	R_F gef.	P_K gef.	P_K ber.
Monophosphat . . . . . $(PO_4)^{3-}$	0,69	100	100	0,73	100	100
Diphosphat . . . . . $(P_2O_7)^{4-}$	0,44	63,8	63,1	0,53	72,6	73,1
Triphosphat . . . . . $(P_3O_{10})^{5-}$	0,29	42,0	39,8	0,39	53,4	53,4
Tetraphosphat . . . . . $(P_4O_{13})^{6-}$	0,17	24,6	25,1	0,29	39,7	39,1
Pentaphosphat . . . . . $(P_5O_{16})^{7-}$	0,11	15,9	15,9	0,22	30,1	28,6
Hexaphosphat . . . . . $(P_6O_{19})^{8-}$	0,07	10,1	10,0	0,16	21,9	20,9
Heptaphosphat . . . . . $(P_7O_{22})^{9-}$	0,04	5,8	6,3	0,11	15,1	15,2
Oktaphosphat . . . . . $(P_8O_{25})^{10-}$	–	–	4,0	0,08	11,0	11,1

Tab. 43. Anorganische Phosphate, R_F-Werte und Positionskonstanten (P_K-Werte)

Phosphat	Fließmittel 3			Fließmittel 4		
	R_F gef.	P_K gef.	P_K ber.	R_F gef.	P_K gef.	P_K ber.
Trimetaphosphat . . . . . $(P_3O_9)^{3-}$	0,53	160		0,64	156	
Tetrametaphosphat . . . . . $(P_4O_{12})^{4-}$	0,40	121		0,50	122	
Monophosphat . . . . . $(PO_4)^{3-}$	0,33	100		0,41	100	
Diphosphat . . . . . $(P_2O_7)^{4-}$	0,24	73		0,31	76	
Triphosphat . . . . . $(P_3O_{10})^{5-}$	0,24	73		0,31	76	
Tetraphosphat . . . . . $(P_4O_{13})^{6-}$	(0,20)	(61)		(0,26)	(63)	

Literatur siehe S. 246

kontrolle zum Nachweis zugesetzter Polyphosphate zu Fleischwaren[5]. Letzterer ist im Augenblick noch etwas problematisch durch die Tatsache, daß Polyphosphate unter dem Einfluß des schwach sauren *p*Hs und der Feuchtigkeit in Wurstwaren leicht hydrolysieren und dann nur noch als Orthophosphat nachweisbar sind, das sich ohnehin im Fleisch findet.

Nukleinsäuren

Als Nukleinsäuren bezeichnet man bekanntlich Polynukleotide, d. h. Makromoleküle, die sich aus einer großen Zahl chemisch verknüpfter Nukleotide zusammensetzen.

Als Nukleotide, welche Kettenglieder der Nukleinsäuren bilden können, waren mit Sicherheit feststellbar[6]:

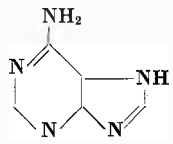
Purin-Nukleotide:

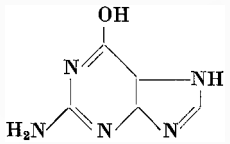
Adenylsäure (Adenin – Pentose – Phosphorsäure)
Guanylsäure (Guanin – Dentose – Phosphorsäure)

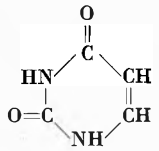
Pyrimidin-Nukleotide:

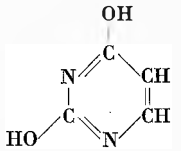
Uridylsäure (Uracil – Pentose – Phosphorsäure)
Cytodylsäure (Cytosin – Pentose – Phosphorsäure)
5-Methylcytidylsäure (Methylcytosin – Pentose – Phosphorsäure)

Als vorwiegend auftretende Pentosen hat man D-Ribose und die D-2-Desoxyribose feststellen können, beide in der Furanoseform. Nach SIGNER und BÜTLER[6] haben Ribosenukleinsäuren (RNS) und Desoxyribosenukleinsäuren (DNS) den schematischen Aufbau, der auf dieser Seite unten dargestellt ist.


Adenin


Guanin


Uracil

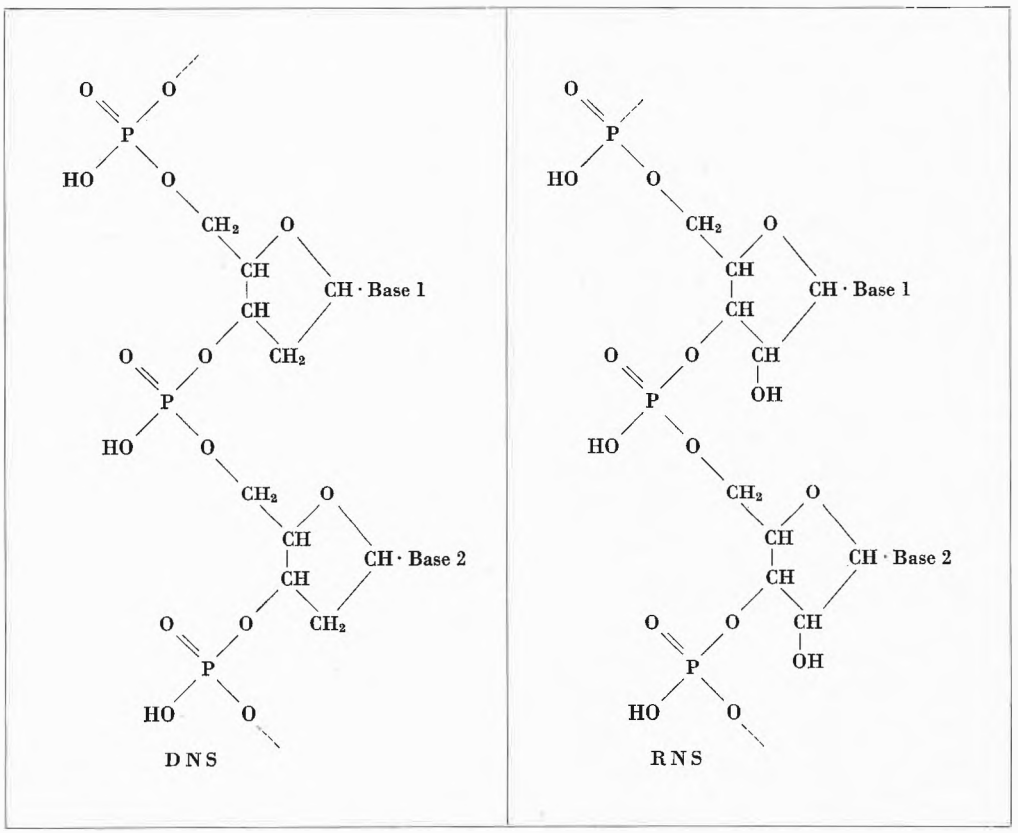

Cytosin

Als Nukleosid bezeichnet man die Kombination Base + Zucker, also die phosphorfreie Verbindung.

Die Papierchromatographie der Nukleinsäuren, z. B. mit dem Ziel der Bausteinanalyse einer Nukleinsäure, wird also immer auf Grund der Trennung und Identifizierung der Komponenten nach vorheriger saurer oder alkalischer Hydrolyse erfolgen.

Die Extraktion der Nukleinsäuren aus pflanzlichem Material geschieht vor allem nach drei Methoden:

Aufbau der Ribosenukleinsäuren (RNS) und der Desoxyribosenukleinsäuren (DNS)



Literatur siehe S. 246

1. Extraktion der Gewebe mit 10prozentiger Trichloressigsäure,
2. Extraktion mit 0,1prozentiger, 0,2prozentiger oder *n*-Überchlorsäure,
3. Extraktion mit Salzlösungen, z. B. mit 0,14-m. NaCl bei Gegenwart von 0,01-mol. Natriumcitrat.

Die Hydrolyse der isolierten Nukleinsäuren kann mit verschiedenen Agenzien in Richtung auf verschiedene Endziele erfolgen[7]:

1. *Hydrolyse zur Freisetzung von Purinen und Pyrimidinen*, z. B. mit Salzsäure verschiedener Konzentration. Angegeben werden:
   1,5prozentige methanolische Salzsäure 20 Stunden bei 37 °C.
   1-*n* Salzsäure 1 Stunde bei 100 °C.
   2prozentige Schwefelsäure 3 Stunden bei 100 °C.
   6-*n* Salzsäure 2 Stunden bei 120 °C.
2. *Hydrolyse auf Nukleotide*
   1-*n* NaOH 18 Stunden bei 100 °C.
3. *Hydrolyse auf Nukleoside*
   1-*n* Salzsäure 1 Stunde bei 100 °C.

Die Nukleoside entstehen neben den Purinen.

Papierchromatographisch interessant wird also sein:

1. die Chromatographie von Nukleotiden
2. die Chromatographie von Nukleosiden
3. die Chromatographie von Purinen und Pyrimidinen
4. die Chromatographie von Pentosen
5. der chromatographische Nachweis der Phosphorsäure

Nukleotide[8]

Fließmittel: Eine Tabelle über Fließmittel und die dabei erzielten R_F-Werte bringt LINSKENS[7] (siehe Tab. 44).

Identifizierung

1. Nachweis des Phosphorsäurerestes

Nach HANES und ISHERWOOD[9]: 5 ml 60prozentige Überchlorsäure (g/g), 10 ml *n*-HCl, 25 ml 4prozentiges Ammoniummolybdat (g/v), mit Wasser zu 100 ml aufgefüllt. Man trocknet das Chromatogramm, sprüht, trocknet wiederum mit Hilfe des Föhns, darauf 7 min auf 85 °C. Man läßt das Papier sich wieder auf Luftfeuchtigkeit einstellen und begast dann mit Schwefelwasserstoff.

2. Identifizierung auf Grund des anhängenden Zuckers

Mit Anilinphtalat, wie bei Zuckern üblich. – Zu diesem Zwecke muß jedoch zunächst eine Hydrolyse auf dem Papier stattfinden, mit Hilfe von Peptonlösung vom *p*H = 3 oder durch 20prozentige Trichloressigsäure bei 0 °C.

3. Identifizierung auf Grund der vorhandenen Purin- und Pyrimidinbasen

Alle Purine und Pyrimidine lassen sich am sichersten anhand ihrer UV-Absorption bei etwa 260 mμ identifizieren. Man bedient sich dabei fast immer des Photoprintverfahrens. Man legt das Chromatogramm auf Photopapier und befestigt beide auf einer konvexen Holzplatte. Als Lichtquelle dient eine Quecksilberlampe geeigneter Wellenlänge. Durch Vorschalten eines kombinierten Chlorgas-Nickel-Kobalt-Filters filtert man die Wellenlängen 253,7 und 265 mμ heraus.

Filter A: Wäßrige Lösung von Nickelsulfat und Kobaltsulfat (350 g $NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$ und 100 g $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$ auf 1000 ml Wasser). Filterdicke 3 cm.

Filter B: Chlorgas über $CaCl_2$, Filterdicke 3,5 cm.

Die benutzten Küvetten bestehen aus Quarzglas.
Einige chemische farbgebende Reagenzien eignen sich auch zur Identifizierung der Purine:

1. *Modifiziertes* DRAGENDORFFS *Reagens*
   2,4 g $Bi(NO_3)_3 \cdot 5\,H_2O$, in 50 ml dest. Wasser gelöst
   7,2 g KJ
   Man gibt das Jodkali zur Lösung des Wismutsalzes, wobei sich der zunächst entstehende schwarze Niederschlag zu einer klaren roten Lösung löst.
2. *Eosin-Quecksilber*
   Man sprüht das Chromatogramm mit einer 0,2prozentigen Eosin-Sublimat-Lösung:
   20 mg Eosin und 3,25 g $HgCl_2$ in 10 ml 96prozentigem Alkohol.

BLOCK, DURRUM und ZWEIG[10] geben eine Tabelle von Fließmitteln zur Trennung von Purinen, Pyrimidinen und verwandten Stoffen (siehe Tab. 45).

Tab. 44

Fließmittel	R_F-Werte von			
	Adenylsäure	Guanylsäure	Cytidylsäure	Uridylsäure
Phenol/Isopropanol/Ameisensäure/Wasser = 80 : 10 : 10 : 100	0,64 bis 0,65	0,44 bis 0,45	0,50 bis 0,54	0,33 bis 0,34
Phenol/tert. Butanol/Ameisensäure/Wasser = 84 : 6 : 10 : 100	0,70	0,46	0,57	0,35
Phenol/Ameisensäure/Wasser = 90 : 10 : 100	0,70 bis 0,75	0,52 bis 0,54	0,60 bis 0,63	0,41 bis 0,44
Isopropanol/Glycinmonochlorhydrin/*n*-HCl = 60 : 30 : 10	0,43	0,36	0,43	0,62
Isopropanol/*n*-HCl = 80 : 20	0,62	0,55	0,66	0,82
Tert. Butanol/HCl/Wasser = 70 : 13,2 : 16,8	0,50	0,46	0,56	0,80
Tert. Butanol/Ammoniumsulfat = 80 : 20	0,47	0,41	0,81	0,92
Isopropanol/Ammoniumsulfat, wäßrig gesättigt/Wasser = 2 : 79 : 19	0,16	0,40	0,73	0,73
n-Butanol/Dioxan/Wasser = 4 : 1 : 1 (NH_3-Atmosphäre)	–	–	0,09	0,17
n-Butanol/Diäthylenglykol/1,5-*n* HCl = 4 : 1 : 5	–	–	0,35	0,03
n-Propanol/Ammoniak/Wasser = 6 : 3 : 1	0,30	–	–	–
Isobuttersäure/0,5-*n* wäßriges Ammoniumisobutyrat = 10 : 6	0,30	–	–	–
Isopropanol/2-*n* HCl = 65 : 35	–	–	0,61	0,79
5prozentiges Dinatriumphosphat/Isoamylalkohol	0,64 0,74	0,79	0,86	0,86

Literatur siehe S. 246

Tab. 45

Fließmittel	Zu trennendes Gemisch	Autor
Isopropanol/2-*n* HCl = 65 : 35	Cytidin von Guanin und Adenin	MARKHAM (1951)
7,45-mol. tert. Butanol/0,8-*n* HCl geschüttelt	Uridin und Cytidylsäure	MARKHAM (1951)
Gesättigte Ammoniumsulfatlösung/Wasser/Isopropanol = 79 : 10 : 2	Guanin, Adenin, Cytidin	MARKHAM (1951)
n-Butanol, wassergesättigt	Adenylthiomethylpentose	WEYGAND (1952)
n-Butanol/Wasser/Äthylenglykol/Eisessig = 5 : 1 : 5 : 2	AMP, ADP, ATP	TURBA (1951)
Amylalkohol, wassergesättigt	Thiouracil, Methylthiouracil, Propylthiouracil	LEDERER (1952)
n-Propanol/Ammoniak/Wasser = 60 : 30 : 10	Inosin und Adenosinphosphate	WEBSTER (1953)
0,5 % Laurylamin in Amylalkohol	Inosinsäure, Adenosindi- und -triphosphate, Adenosin	SNELLMAN (1951)
95prozentiges Äthanol/Amylalkohol/Wasser = 7 : 5 : 3	ATP, ADP, AMP	PALADINI (1952)
n-Butanol/Diäthylenglykol/Wasser = 4 : 1 : 1 (NH_3-Atmosphäre)	Hypoxanthin, Adenin	KREAM (1952)
n-Butanol/Diäthylenglykol/0,1-*n* HCl = 4 : 1 : 1	Xanthin, Guanin	KREAM (1952)
Pyridin/Wasser = 2 : 1	DPN, DPNH, TPN, TPNH	BURTON (1954)

Nukleoside

LINSKENS bringt eine Zusammenstellung von Fließmitteln und den zugehörigen R_F-Werten, die in Tab. 46 wiedergegeben sei.

Weitere Fließmittel und die zugehörigen R_F-Werte von Purin- und Pyrimidinbasen siehe *Arbeitsmethodik* von C. Schleicher & Schüll, S. 71–3.

Anwendungsgebiete der Papierchromatographie der Nukleinsäuren:

Konstitutionsaufklärung des Baues der Nukleinsäuren in Hefe und Pankreas[12].

Arbeiten auf den Gebieten der Hefe-Ribonukleinsäuren sowie der Muskeladenylsäuren[13].

Zuckerphosphatstoffwechsel in Leber und Knochenmark[14].

Weitere Anwendungsgebiete siehe die Literaturzusammenstellungen über Papierchromatographie von C. Schleicher & Schüll, Nr. I–V.

Literatur

[1] H. GRUNZE und E. THILO, *Die Papierchromatographie der kondensierten Phosphate*, 2. Aufl., Akademie-Verlag, Berlin 1955. H. GRUNZE, Papierchromatographische Untersuchungen von Natriumpolyphosphatgläsern, in *Silikattechnik 7* (1956) 134. E. THILO, H. GRUNZE, J. HÄMMERLING und G. WERZ, Über Isolierung und Identifizierung der Polyphosphate aus Acetabularia mediterranea, in *Z. Naturforsch. 11 B* (1956) 266. E. THILO, *Angew. Chem. 67* (1955) 141. E. THILO, *Forsch. u. Fortschr. 26* (1950) 284. *Angew. Chem. 63* (1951) 508. *Chem. Techn. 4* (1952) 345. Weitere siehe im Index der genannten Publikationen.

[2] J. P. EBEL und Y. VOLMAR, *C. R. Soc. Biol. 233* (1951) 415. J. P. EBEL, *C. R. Soc. Biol. 234* (1952) 621. J. P. EBEL, *Bull. Soc. Chim. France 10* (1953) 991. Y. VOLMAR, J. P. EBEL und F. B. YACOUB, *C. R. Soc. Biol. 235* (1952) 372. J. P. EBEL, *Bull. Soc. Chim. France 10* (1953) 998, 1089. J. P. EBEL, *Microchim. Acta 1954*, 679.

[3] C. S. HANES, F. A. ISHERWOOD, *Nature 164* (1949) 1107.

[4] H. ROUX, E. THILO, H. GRUNZE und M. VISCONTINI, Über die Konstitution von 2 Polyphosphorylierungsmitteln: Hydratisiertes Phosphoroxychlorid und thermisch entwässerte Phosphorsäure, in *Helv. Chim. Acta 38* (1955) 15.

[5] R. GRAU, R. HAMM und A. BAUMANN, *Angew. Chem. 65* (1953) 242.

[6] *Biochemisches Taschenbuch*, herausgegeben von H. M. RAUEN, S. 433 ff., Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1956.

[7] R. J. BLOCK, E. L. DURRUM und G. ZWEIG, *A Manual of Paper Chromatography and Paper Electrophoresis*, S. 214–6, New York 1955.

[8] H. F. LINSKENS, *Papierchromatographie in der Botanik*, S. 146, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955.

[9] C. S. HANES und F. A. ISHERWOOD, *Nature 164* (1949) 1107.

[10] R. J. BLOCK, E. L. DURRUM und G. ZWEIG, *A Manual of Paper Chromatography and Paper Electrophoresis*, S. 207, New York 1955.

[11] H. F. LINSKENS, *Papierchromatographie in der Botanik*, S. 146, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955.

[12] E. CHARGAFF, *J. Biol. Chem. 176* (1948) 715.

[13] E. VISHER, B. MAGASANIK und E. CHARGAFF, *Federation Proc. 8* (1949) 263. G. LANGE, *Biochem. Z. 326* (1954) 172. F. TURBA und H. SCHUSTER, *Biochem. Z. 325* (1954) 537. [261.

[14] I. E. SEEGMILLER und B. L. HORECKER, *J. Biol. Chem. 194* (1952)

Tab. 46. R_F-Werte von Nukleosiden

Fließmittel	Adenosin	Adenindesoxyribosid	Guanosin	Guanindesoxyribosid	Cytidin	Cytosindesoxyribosid	Uridin	Thymindesoxyribosid
n-Butanol/Wasser = 86 : 14	0,20		0,15		0,12		0,17	
desgleichen, NH_3-Atmosphäre	0,22		0,03		0,11		0,08	
n-Butanol/Ameisensäure/Wasser = 77 : 10 : 13	0,12		0,17		0,18		0,25	
n-Butanol/Äthanol/Wasser = 50 : 15 : 35	0,50		0,40		0,42		0,49	
Amylalkohol, wassergesättigt	0,11		0,02		0,02		0,05	
desgleichen, NH_3-Atmosphäre	0,09		0,00		0,03		0,03	
Amylalkohol, wassergesättigt/Ameisensäure = 90 : 10	0,04		0,04		0,03		0,07	
Ammoniumisobutyrat = 10 : 6	0,79							
n-Butanol, wassergesättigt		0,32		0,18		0,21		0,45
n-Butanol, wassergesättigt	0,33	0,33	0,10	0,21	0,16			0,51
n-Butanol/Eisessig/Wasser = 4 : 1 : 5	0,41		0,22					
s-Collidin, wassergesättigt	0,68			0,66	0,50		0,81	

10. Farbstoffe

Allgemeines: In diesem Gebiet soll in kurzen Zügen alles das zusammengefaßt werden – natürlich oder künstlich –, was überhaupt Farbstoffnatur besitzt und bisher papierchromatographisch bearbeitet wurde.

Es sollen also sowohl natürliche pflanzliche Pigmente wie auch die synthetischen Farbstoffe der verschiedensten Anwendungsklassen erfaßt werden.

Bei der Betrachtung des Schrifttums über die synthetischen Farbstoffe fällt sehr stark auf, daß die Papierchromatographie der Farbstoffe die stoffgegebene Systematik der Farbstoffe großenteils vermissen läßt, es finden sich bislang nicht allzuviele systematische Behandlungen bzw. Trennungen der einzelnen Gruppen. Auf dem Gebiet der künstlichen Farbstoffe interessieren einzelne Anwendungsgebiete, besonders:

Textilfarbstoffe
Lebensmittelfarbstoffe
Tinten in Substanz oder als Schriftzeichen zum Nachweis von Schriftfälschungen u. a.

Daneben wurden auch *p*H-Indikatoren, Lederfarben usw. bearbeitet. Gemeinsam ist fast allen synthetischen Farbstoffen, daß man zu ihrer Identifizierung nur relativ selten Sprühreagenzien benötigt, abgesehen von gewissen Tüpfelungen mit Säuren, Basen oder Salzen, um ihre Identität sicherzustellen. Infolge der farbigen Natur der Flecken kann man ihren Lauf auf dem Chromatogramm beobachten, weshalb man Anfängern auf dem Gebiet der Papierchromatographie immer empfehlen sollte, erste Versuche mit geeigneten Farbstoffgemischen durchzuführen.

Vorläufer der Farbenchromatographie finden sich weitgehend bereits im Schrifttum über die Kapillaranalyse, z. B. bei SCHOENBEIN, GOPPELSROEDER, LIESEGANG[1].

In diesem Zusammenhang sei ein Demonstrationsversuch zur kapillaranalytischen Trennung von Farbstoffen erwähnt, anhand dessen drei geeignete Farbstoffe in 15 min trennbar sind[2]:

Ein 20 cm langer Streifen Filtrierpapier wird in eine Lösung der drei Farbstoffe:

Anthralangelb G
Anthralanrot G und
Anthralanblau G

eingehängt. Nach 10 bis 15 min zeigen sich drei Farbzonen.

Interessant ist auch hier das bereits von LIESEGANG beschriebene Verfahren, saure und basische Farbstoffe durch ihr kapillares Verhalten gegenüber der negativ geladenen Papierfaser zu trennen[3]:

Aus einer wäßrigen Lösung von Kristallviolett steigt nur die farblose wäßrige Lösung hoch, da der Farbstoff, dessen Kation farbig ist, an der Eintauchstelle ausgeflockt wird.

Aus einer entsprechenden Lösung von Säureviolett steigt in einem eingetauchten Papierstreifen hingegen die violette Farbstofflösung hoch, da das farbige Anion durch die negativ geladene Papierfaser nicht beeinflußt wird.

Es seien nun auf dem Gebiet der künstlichen Farbstoffe zunächst die Textilfarben besprochen.

Textilfarbstoffe

Eine der ersten und umfassendsten Arbeiten auf diesem Gebiet war diejenige von H. ZAHN:

Tab. 47

R_F-Werte und Fließmittel bei synthetischen Farbstoffen[4]
Papier: Schleicher & Schüll Nr. 2043b, Streifen 30 × 15 cm
Methode: aufsteigend

Farbstoffe	Farbe bzw. Farbkomponenten	80% Äthanol R_F	Isobutanol R_F	Isobuttersäure R_F
Säurefarbstoffe				
Kitonlichtgelb 3 GRL	gelb	0,51	0,00	0,00
3 Komponenten	gelb	0,75	0,12	0,13
	gelb	0,86	0,57	0,49
Anthralanorange GG		0,46	0,02	0,00
Orange II		0,85	0,45	0,41
Kitonlichtrot BGLE		0,73	0,19	0,18
Echtrot AV	violett	0,33	0,00	0,00
	rot	0,75	0,48	0,41
Kristallponceau 6 R		0,65	0,14	0,10
Alizarinsaphirblau C	blau	0,0 bis 0,34	0,00	0,00
	blau	0,58	0,10	
Sulfocyanin 5 R extra		0,75	0,41	0,07
Beizenfarbstoffe				
Chromechtgelb O		0,72	0,41	0,34
Chromechtrot		0,57	0,25	0,24
Chromechtblau 2 RB		0,38 bis 0,84	0,49	0,33
Säurealizarinschwarz R	violett	0 bis 0,64	0,39	0,36
	braun	0,72	–	–
	blau	0,94	0,57	0,49
	stahlbalu		0,00	0,00
Chromkomplexfarbstoffe				
Neolangelb BE		0,54 bis 0,86	0,08	0,02
Neolanrosa BE		0,00		
Neolanrot BRE		0,55	0,05	0,05
Neolangrün BF		0,00	0,27	0,16
		0,53		
Neolanblau 2 RB		0,00	0,25	0,00
		0,53		0,08

Von DITTMAR[5] werden als allgemein anwendbare Fließmittel für Farbstoffe, auch auf dem Gebiet der Lebensmittelfarben und der Tintenfarben, die sich begreiflicherweise teilweise überdecken, die in Tab. 48 folgenden Fließmittelsysteme, einzeln oder in Kombination, als Standardsatz angegeben.

Auffallend ist dabei, daß auch reine Salzlösungen oft gute Trennungen von Farbstoffen ergeben; hier ist der Trenneffekt sicherlich auf eine Form der Aussalzchromatographie zurückzuführen.

Eine intensive Studie über die Möglichkeiten zur Trennung von Farbstoffen und die dazu benutzten Fließmittel gibt auch TILDEN[6].

Literatur siehe S. 252–3

Tab. 48. Fließmittel zur papierchromatographischen Trennung von Farbstoffen

1. Einprozentige Kochsalzlösung
2. 2 g tert. Natriumcitrat in 100 ml 5prozentigem Ammoniak
3. Phenol/Wasser = 4 : 1 (g/v)
4. Essigester/Eisessig/Wasser = 8 : 2 : 2
5. Propionsäure/*n*-Butanol/Wasser = 66 : 140 : 74
6. *n*-Butanol/Eisessig/Wasser = 10 : 2 : 4
7. *n*-Butanol/Ameisensäure/Wasser = 100 : 24 : 36
8. Essigester/Pyridin/Wasser = 70 : 25 : 20
9. Methyläthylketon/Wasser = 10 : 1
10. Tetrahydrofuran/Wasser = 3 : 1
11. Tetramethylensulfon/Wasser = 3 : 1
12. tert. Butanol/Methyläthylketon/Wasser = 8 : 5 : 5

Die Autorin empfiehlt dabei unter anderem folgende Fließmittelsysteme zum Zwecke einer Übersichtsanalyse und Aufteilung in Gruppen:

Für Azofarben: 150 g Phenol, 48 g Wasser, 2 g Eisessig

Für Triphenylmethanfarbstoffe: 95% Methanol, 3% Ameisensäure

Außerdem noch folgende Fließmittel:

Phenol/Eisessig/Wasser = 150 : 2 : 48 (g/v/v)
Phenol/Wasser = 80 : 20 (g/v)
n-Butanol/Ammoniak/Wasser/70prozentiges Äthanol = 200 : 2 : 88 : 40

Sie stellte im Verlauf ihrer Arbeiten fest, daß die R_F-Werte der Farbstoffe stark von ihrer sauren oder basischen Natur beeinflußt werden.

Angewandte Mengen: Je nach Farbintensität und Ausgiebigkeit 0,25- bis 2prozentige Lösungen, von denen man 5 bis 15 Mikroliter auftropft. Lösungen bei Textilfarbstoffen sind meistens wäßrig, hier und da auch in organischen Lösungsmitteln.

Papier: In der einschlägigen Literatur werden hauptsächlich Schleicher & Schüll 2043b und Whatman 1 empfohlen. Shibata, Takito und Tanaka[7] bringen bereits 1950 eine Analyse natürlicher und künstlicher Anthrachinonpigmente, mit Petroläther als Fließmittel, der mit 97prozentigem Methanol gesättigt ist (siehe Tab. 49).

Tab. 49

Substanz	Konstitution	R_F-Wert	Farbe
Chinizarin	1,4-Dioxyanthrachinon	0,89	purpur
2-Methylchinizarin	1,4-Dioxy-2-Methyl-a.	0,92	purpur
Emodin	4,5,7-Trioxy-2-Methyl-a.	0,52	rosa
Rhein	4,5-Dioxy-2-Carboxyl-a.	0,00	orange
Alizarin	1,2-Dioxyanthrachinon	0,04	violett
Endocrocin	4,5,7-Trioxy-2-Methyl-3-Carboxyl-anthradinon	0,00	rosa
Purpurin	1,3,4-Trioxyanthrachinon	0,03	purpur
Tetraoxyanthrachinon	1,3,5,7-Tetraoxyanthrachinon	0,02	orange
Anthragallol	1,2,3-Trioxyanthrachinon	0,00	grau
Rufigallulsäure	1,2,3,5,6,7-Hexaoxy-a.	0,00	grau-violett

Die Färbungen wurden durch Behandeln mit 0,5prozentigem Magnesiumacetat in Methanol erzeugt, durch 5 min langes Erhitzen

Die Farbbildung mit Magnesiumacetat kann natürlich nur dann eintreten, wenn die Bildung eines inneren Komplexsalzes möglich ist, d. h. wenn 1 OH in α-Stellung zur CO-Gruppe steht.

Die Stellung der OH-Gruppen im Ringsystem bringt dabei natürlich gewisse Regelmäßigkeiten in bezug auf die Farbe mit sich. Die R_F-Werte zeigen gewisse Gesetzmäßigkeiten in bezug auf Stellung und Zahl der OH-Gruppen.

Im tschechischen Schrifttum findet sich eine Arbeit über technische Sulfonsäuren des α- und β-Naphtols, also Farbstoffzwischenprodukte[8]. Als Papier werden Schleicher & Schüll Nr. 2043b und Whatman 1 empfohlen und als Fließmittel *n*-Butanol/Eisessig/Wasser benutzt sowie auch *n*-Butanol/Pyridin/Wasser. Die Identifizierung erfolgte naturgemäß durch Bildung der Azofarbstoffe auf dem Papier durch Kuppeln mit diazotiertem *p*-Nitranilin.

In der *Nature* des Jahres 1949 findet sich in ähnlicher Weise eine Trennung und Identifizierung von R- und G-Säure[9].

Dittmar[10] bringt zwei Beispiele der papierchromatographischen Analyse bzw. Reinheitsprüfung technischer Farbstoffzwischenprodukte:

1. Die Prüfung einer Acetyl-H-Säure auf restliche H-Säure durch vorheriges Kuppeln mit diazotiertem Anilin und chromatographische Prüfung im Rundfilterchromatogramm unter Mitlaufenlassen von Farbstoffen aus reinen Säuren. Fließmittel ist eine 3 Tage alte Kochsalzlösung; es findet also hier eine Aussalzchromatographie statt.
2. Die Prüfung von Sulfierungsprodukten des β-Naphtols. Nachweis von Schaeffer-Säure, R-Säure und Naphtoltrisulfosäure durch Kuppeln mit diazotierter Anilin-3-sulfonsäure. – Als Papier wurde in beiden Fällen 2043b benutzt.

In diesem Zusammenhang ist vielleicht auch eine etwas abwegig liegende Arbeit interessant, nämlich die Trennung der *cis-trans*-Azobenzole mit 40prozentiger Essigsäure durch Frankel und Wolovsky[11]. Die *cis*-Form wandert, die *trans*-Form ($R_F = 0$) bleibt am Startpunkt liegen.

*p*H-*Indikatoren*

Lederer[12] und Taira[13] machen Angaben über das chromatographische Verhalten von *p*H-Indikatoren:

Tab. 50

Indikator	Isopropanol	*n*-Butanol	Amylalkohol	3% NaCl wäßrig
Kongorot		0,00	0,00	–
Indigokarmin		0,00	0,00	0,32
Chlorphenolrot		0,17	0,01	–
Phenolrot		0,18	0,01	0,73
Kresolrot		0,41	0,12	–
Bromkresolpurpur	0,68	0,43	0,10	0,58
Bromkresolgrün	0,84	0,47	0,24	–
Bromphenolblau	–	0,55	0,19	0,57
Methylorange	0,77	0,55	0,26	–
Methylrot	0,73	0,59	0,33	0,41
Neutralrot	–	0,66	0,53	–
Bromthymolblau	0,93	0,79	0,63	0,37
Methylviolett	0,95	0,88	0,86	0,01
Thymolblau	1,00	0,90	0,75	0,37
Phenolphtalein	1,00	0,92	0,89	0,10
Thymolphtalein	1,00	0,92	0,92	

Literatur siehe S. 252–3

Lederfarbstoffe

Hier sind im deutschen Schrifttum vor allem zwei Arbeitsmethoden bzw. Publikationen interessant geworden:

1. die chromatographische und elektrophoretische Prüfung von Farbstoffgemischen durch GRASSMANN und Hübner[14].
2. die Vorschrift der Kommission für Lederfärberei im Verein für Gerbereichemie und Technik e. V.[15]

Zu 1. Die Verfasser prüfen eine Anzahl von Lederfarbstoffen:

a) ein sulfoniertes Kupfer-Phtalocyanin
b) Wollechtblau FGLL Hö 3
c) Amidonaphtolbraun 3G Hö 4
d) Säurelederbraun Hö 5
e) Farbstoff L 5, ein Gemisch aus 14 Azofarbstoffen
f) eine Serie von Farbstoffen des gleichen Typs: Echtrot E, Naphtolrot SE, Ponceau 6R

Dazu eine Reihe basischer Farbstoffe nach verschiedenen bekannten Methoden:

Anfärbung von Filtrierpapier
Ausblasemethode
Kapillaranalyse
Papierchromatographie mit organischen Lösungsmitteln
Adsorptionsanalyse mit Wasser
Rundfilterchromatographie mit Wasser allein
Rundfilterchromatographie mit organischen Lösungsmitteln
Papierelektrophorese
Freie Elektrophorese

Es wurden qualitative und z. T. auch quantitative Trennungen durchgeführt und die Frage von Adsorptionseffekten an die Papierfaser diskutiert.

Zu 2. Sogenannte Pilzmethode:

Ausführung:

Lösung der Farbstoffe: Anionische, 5 g zu 1 Liter gelöst. Kationische, 5 g mit 1 ml Essigsäure kochen, zu 1 Liter auffüllen.
Papier: Nr. 604 von Schleicher & Schüll.
Ausführung: Man schneidet ein Rechteck von 20×15 cm, an dessen einer Längsseite sich in der Mitte eine Zunge von 3 cm Breite und 6 cm Länge befindet. Man taucht die Zunge in ein Becherglas mit der Farbstofflösung und läßt bis zu etwa ⅔ der Höhe aufsaugen. Das Filtrierpapier soll vorher 12 Stunden klimatisiert werden. Ein Farbstoff gilt als einheitlich, der höchstens 5% eines anderen enthält.

Lebensmittelfarbstoffe

Einen großen Raum auf dem Gebiet der Farbstoffuntersuchungen nehmen im Verlauf der letzten Jahre die Nachweise der künstlichen Färbung von Lebensmitteln ein. Den Anstoß dafür gab die Erkenntnis, daß gewisse Farben bei langem Gebrauch krebsartige Erscheinungen hervorrufen können sowie auch gewisse Formen von Allergie. Das in der Presse heftig befehdete Buttergelb, *p*-Dimethylaminoazobenzol, ist allerdings seit langen Jahren verboten, bzw. wird nicht mehr angewendet, doch besteht nach der einmal gewonnenen Erkenntnis immer die Gefahr, daß nicht genügend auf ihre sichere Unschädlichkeit erprobte Farbstoffe die gleichen Wirkungen hervorrufen können oder zumindest deshalb in den Verbraucherkreisen Beunruhigung hervorrufen können.

Deshalb ist es wohl begreiflich, daß die gesetzgebenden Stellen im Verlauf der letzten Jahre ganz allgemein Arbeitskreise ins Leben gerufen haben, mit der Aufgabe:

1. seit langen Jahren als unschädlich bekannte Farbstoffe herauszusuchen und zu erproben,
2. einfache Analysenmethoden herauszufinden, mittels deren die zugelassenen Färbungen als solche erkannt werden und die verbotenen identifiziert werden können.

Als geeignete Methode wurde bald ganz allgemein die Papierchromatographie erkannt, so daß zahlreiche Publikationen auf diesem Gebiet erschienen. Aus der Vielzahl seien einige herausgeholt (siehe Tab. 51).

Im deutschen Bundesgebiet hat sich eine Kommission zum Studium des Lebensmittelfarbenproblems innerhalb der deutschen Forschungsgemeinschaft gebildet, die aus den in den Farbstofftabellen von SCHULTZ erschienenen Farbstoffen geeignet erscheinende sowie einige unbedenkliche Naturfarben heraussuchte und in Listen aufstellte. Die Liste A umfaßt die nach dem heutigen Stand der wissenschaftlichen Erkenntnis unbedenklichen Farbstoffe, die Liste B diejenigen, die bis auf weiteres noch benutzt, vor ihrer endgültigen Zulassung jedoch noch überprüft werden müssen, die Liste der Naturfarben das Carotin und Carotinoide, Chlorophyll, die natürliche Cochenille und das Lactoflavin.

Tab. 51

Land	Autor	Titel	Literaturstelle
Belgien	W. LHOEST	Synthetische Farbstoffe im Gebrauch der Lebensmittel- und pharmazeutischen Industrie	*J. Pharm. Belg. 1953*, Nummern 3–8
Deutsche Bundesrepublik	THALER und SOMMER	Studien zur Farbstoffanalytik IV	*Z. Lebensmittel-Unters. Forsch. 97* (1952) 345
Italien	BARILE, STEIN und PASCUCCI	Chromatographische Untersuchung synthetischer Lebensmittelfarben	*Ind. Ital. Conserve 27* (1952) 152
Schweiz	DE MEURON	Identifikation von Farbstoffen in Lebensmitteln durch Papierchromatographie	*Mitt. Lebensm. Hyg. 44* (1953) 185
Spanien	CHARRO ARRIAS	Papierchromatographie synthetischer Lebensmittelfarben	*Anales bromatol. 5* (1953) 359

Literatur siehe S. 252 3

THALER und SOMMER[16] studierten noch eine Anzahl von Faktoren, die für eine scharfe Identifizierung und vor allem die Lage der R_F-Werte von Bedeutung sind:

Alter der Farblösungen
Alter des Fließmittels
Einfluß der Salzkonzentration
Chemische Natur des Salzes
Wirkung des Salzzusatzes gegenüber destilliertem Wasser
*p*H-Wert (Alkalieffekt)
und andere mehr

Unter Beachtung dieser Momente lassen sich oft Trennungen erzielen, selbst bei Farbstoffen, deren R_F-Werte nahe beieinander liegen.

Als Standardfließmittel wurde schließlich das Gemisch 2% Trinatriumcitrat in 2,5prozentigem Ammoniak gefunden, wobei Alkali- und Aussalzeffekt gleichermaßen wirken und einwandfreie Trennungen erzielt werden.

Die Anwendung dieses Fließmittels gestattete darüber hinaus auch die Unterscheidung zwischen natürlicher und künstlicher Färbung. Beispiel:

Farbe grün: Wasserlösliche Chlorophyllpräparate zeigen durchweg keine Wanderung oder einen sehr verwaschenen undefinierten Streifen. – Künstliche Lebensmittelfarbe «grün» wandert in Form ihrer Komponenten blau und gelb.

Farbe braun: Zuckercouleur und synthetisches Braun. Die Zuckercouleur verhält sich ähnlich wie das Chlorophyll, die künstliche Farbe «braun» teilt sich in verschiedene andersfarbige Komponenten auf.

In letzter Zeit beginnen auch die fettlöslichen Farben in zunehmendem Maße interessant zu werden. Drei Fälle sind vor allem beachtenswert:

1. Auffärben der Orangenschalen mit künstlichen Rotfarben.
2. Färbung von Butter- und Margarinefett mit öllöslichen Gelbfarben.
3. Untersuchung von Lippenstiftfarben[17].

JAX und AUST[18] studierten das chromatographische Verhalten einer Reihe fettlöslicher Gelb- und Rotfarben mit Hilfe folgender Fließmittel:

80prozentigem Methanol
80prozentigem Isopropanol
Methanol/Eisessig/Wasser = 4 : 4 : 2
Isobutanol/2-*n*-Essigsäure/Glycerin = 16 : 3 : 1

MICHEEL und SCHWEPPE[19] trennten wasserunlösliche Cellitonfarben auf Acetylpapier. Mit Essigsäurebutylester/Pyridin/Wasser = 1 : 5 : 10 erhielten sie folgende Werte:

Tab. 52

Fließmittel: Essigsäurebutylester/Pyridin/Wasser = 1 : 5 : 10

Farbstoff	R_F-Wert
Cellitonechtorange GR	0,07
Cellitonechtgelb G	0,12
Cellitonechtrotviolett RN	0,21
Cellitonechtrot GG	0,16
Cellitonechtblau FFG	0,21
Cellitonechtblaugrün B	0,28

Nach unseren eigenen Erfahrungen gelingt die Trennung künstlicher fettlöslicher Farben und natürlicher Chlorophylle und Carotine sowie Anatto ganz ausgezeichnet auf Papier 2043b, das mit einer Lösung von 5% Paraffinöl in niedrig siedendem Petroläther getränkt wurde. Die künstlichen Farben wandern bei Anwendung eines Gemisches aus Alkohol oder Aceton und Wasser, die natürlichen bleiben am Startpunkt sitzen oder wandern nur sehr wenig.

Natürliche Pigmente und Gerbstoffe

Allgemeines: Die natürlichen Pigmente der Pflanze können eingeteilt werden in die strukturgebundenen und die zellsaftlöslichen.

Als strukturgebundene Farbstoffe interessieren vor allem Chlorophyll sowie Carotin und Xanthophyll, also grüne und gelbe Blattpigmente. Die zellsaftlöslichen gehören vor allem zwei Gruppen glucosidischer Natur an, den Anthocyanen und den Anthoxanthinen. Da die Catechu-Gerbstoffe wiederum diesen nahestehen, seien diese hier ebenfalls kurz besprochen.

Da es sich bei allen diesen Gruppen fast immer um Untersuchungen von Pflanzenextrakten handelt, wird die Herstellung dieser Extrakte aus pflanzlichem Material sehr oft die erste Aufgabe sein.

1. *Herstellung von Rohchlorophyll-Lösungen*[20]*:* Abtöten des Blattmaterials durch Tauchen in heißen Alkohol, dann Extraktion des Rohchlorophylls mit 96prozentigem Alkohol, Benzin-Methanol (6 : 4) oder 90prozentigem Aceton. Die acetonische Lösung wird ausgeäthert und weiter behandelt.
2. *Zellsaftlösliche Pigmente*[21]*:* Anthocyane und Anthoxanthine extrahiert man mit Methanol, Äthanol oder Wasser. – Auch kann man chromatographische Gemische wie

   1 Vol. konz. HCl und 37 Vol. Methanol oder
   n-Butanol/Eisessig/Wasser = 4 : 1 : 5

   benutzen.
3. *Gerbstoffe:* Nach BLOCK, DURRUM, ZWEIG[22] durch Zerkleinerung des Pflanzenmaterials, Auspressen, Zentrifugieren des Saftes, Erhitzen auf 100 °C, Wiederabkühlen und eventuelle Konzentrierung im Vakuum. – Auch Extraktion mit 95prozentigem Äthanol wird empfohlen.

Papier: Entweder nach normalen Verfahren mit unbehandelten Papieren, wobei Whatman 1, Schleicher & Schüll Nr. 2043b und Durieux Nr. 147 empfohlen werden, oder bei Blattpigmenten auch nach dem Verfahren der umgekehrten Phasen (Tränkung mit Vaseline in petrolätherischer Lösung).

Bei Blattpigmenten empfiehlt es sich jedoch, auch bei normalem Verfahren die Papiere mit Petroläther vorzuwaschen, um das enthaltene Baumwollwachs zu entfernen. – Auch Glaspapier[23] wurde bereits benutzt.

Fließmittel: Für Chlorophylle fast immer wasserfrei:

Aceton
Benzin
Benzol
Petroläther
Methanol
Chlorbenzol
Toluol
Tetrachlorkohlenstoff

sowie Gemische aus obigen in wechselnden Verhältnissen. Für zellsaftlösliche Pigmente werden empfohlen:

Literatur siehe S. 252–3

Tab. 53. Das Verhalten von Anthoxanthinen vor der Analysenquarzlampe

Verbindungstyp	Unbehandelt	Mit $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$	Bemerkungen
Flavone	braune oder dunkle Flecken	gelb	
Flavonol-3-Glykoside	braune oder dunkle Flecken	gelb	
Flavonole	gelb	intensiv gelbgrün	
Flavanone	farblos	uncharakteristisch (gelb, grau oder blauweiß)	
Flavanonole	farblos	uncharakteristisch	
Isoflavone	farblos	uncharakteristisch	mit NH_3 braun bis gelb
Benzalcumarone	gelb	unbekannt	mit NH_3 orange
Chalkone	gelb	gelborange bis rot	mit NH_3 rot

n-Butanol/Eisessig/Wasser = 4 : 1 : 5
m-Kresol/Eisessig/Wasser = 50 : 2 : 48
Essigester/Ameisensäure/Wasser = 10 : 2 : 3
Chloroform/Isobutanol/Wasser = 2 : 4 : 4
Isopropylalkohol/Wasser in verschiedenen Verhältnissen
Methanol/Wasser/Chloroform/Ligroin = 1 : 5 : 2 : 7
Benzol/Ligroin/Methanol = 5 : 50 : 1
und andere.

Für Gerbstoffe:

Phenol, wassergesättigt
n-Butanol/Eisessig = 4 : 1, dazu Wasser bis zur Sättigung.

Identifizierung: Für Flavanoide gelten gewisse Gesetzmäßigkeiten im R_F-Wert, z. B.[24]:

1. Die Zahl der Hydroxylgruppen ist umgekehrt proportional dem R_F-Wert.
2. Methylierung der Hydroxylgruppen erniedrigt den R_F-Wert.
3. Jedes auf dem Papier gefundene Flavanoid ist durch zwei Verhältniszahlen charakterisiert:

$R_F{}^1 = R_F$ (Butanol/Eisessig) / R_F (*m*-Kresol/Eisessig)
$R_F{}^2 = R_F$ (Butanol/Eisessig) / R_F (Phenol/Wasser)

Zwei Substanzen sind dann identisch, wenn $R_F{}^1$ und $R_F{}^2$ innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmen.

Identifizierung durch Farbreaktionen:

Chlorophylle: Farbreaktionen meistens uninteressant, da die Substanzen durch ihre Eigenfärbung erkennbar sind.

Anthocyane: Meist genügend eigene Färbung. Variation bzw. Verstärkung ist möglich durch Behandlung mit Ammoniakdampf, der meist zur Farbvertiefung führt. – Oft besteht Fluoreszenz unter der UV-Lampe.

Anthoxanthine: Außerdem noch: $FeCl_3$ in Wasser oder Methanol, also das übliche Phenolreagens; $AlCl_3$, 6 H_2O, 1prozentig in Methanol gelöst; damit behandelte Anthoxanthine zeigen charakteristische Färbungen im UV-Licht; ähnliche Reaktionen ergeben auch basisches Bleiacetat und Zirkonoxychlorid (siehe Tab. 53).

Azoreaktion: Phenolische Anthoxanthine kuppeln mit Diazosulfanilsäure.

Schwierig und zeitraubend dürfte in allen Gruppen die Gewinnung reiner Testsubstanzen sein.

Farbreaktionen de Catechu-Gerbstoffe: Mit 0,1prozentigem wäßrigem Eisenchlorid oder 0,2prozentigem Ferroammoniumsulfat: Gerbstoffe mit Brenzcatechinrest werden grün, solche mit Pyrogallolrest graublau, Catechin und Epicatechin werden dunkelblau.

Tinten und Schreibstoffe im Dienste der Kriminalistik

Allgemeines: Die schwierigste Aufgabe in dieser Problemstellung wird immer die möglichst quantitative Ablösung eines Schriftzeichens, mit möglichst geringer Veränderung des Schreibmaterials, mit geeigneten Lösungsmitteln sein. Von vornherein wird man annehmen, daß ein Unterschied vorliegt, je nachdem, ob eine Schrift alt ist oder neueren Datums. Je nach Art des Schreibmaterials, vor allem, wenn dokumentenechte Tinten benutzt werden, können diese Unterschiede jedoch hinfällig werden. Es finden sich Angaben in der Literatur, nach denen sich Tinten bei jahrelangem Vorhandensein als Schrift auf Papier gar nicht verändert hatten. Meistens wird es weniger bedeutungsvoll sein, eine ganz klare Trennung der Komponenten zu erzielen als ein möglichst charakteristisches, reproduzierbares Bild, das deutlich von demjenigen der Prüf- und Vergleichstinten abweicht oder sich vollkommen mit ihnen deckt, also keine Unsicherheiten läßt.

Im Falle, daß das Material ausreicht, wird man versuchen, mehrere Chromatogramme mit verschiedenen Fließmitteln durchzuführen, um charakteristische Kennzeichen herauszuholen. Meistens wird man auf eine «Analyse» des Schriftzeichens verzichten und möglichst eben diese charakteristischen Kennzeichen herausarbeiten. Oft wird man auch die UV-Lampe zu Hilfe nehmen.

Tab. 54

Lösungsmittel zum Ablösen von Schriftzeichen vom Papier[26]

Für Tinten:

Destilliertes Wasser
Angesäuertes destilliertes Wasser
Ammoniakalisch gemachtes destilliertes Wasser
Aceton/Wasser-Gemische
Natriumfluorid in gesättigter Lösung
Verdünnte Oxalsäurelösung

Für Kugelschreiber: Aceton/Wasser = 2 : 1

Eine Mischung aus:

2,6 Vol. Glycerin
3,0 Vol. Aceton
2,5 Vol. Eisessig
10,0 Vol. dest. Wasser

Für Kopier- und Farbstifte:

Verschiedene organische Lösungsmittel

Man wird beim Ablösen aus verständlichen Gründen so konzentriert wie möglich arbeiten, um klare chromatographische Bilder zu erzielen. Man trägt einen

Literatur siehe S. 252–3

Tropfen des Lösungsmittels auf, den man mit Hilfe eines Glasstabes, einer Mikropipette oder einer Platinöse überträgt.

Methodik: Es wird die Rundfilterchromatographie empfohlen sowie Chromatographie auf sehr schmalen Streifen aufsteigend in langen Standzylindern sehr schmalen Durchmessers. Letztere Methode hat nach unseren Erfahrungen den Vorzug, daß die Farbflecke darauf die geringste Ausdehnung haben und schärfer werden. Man nimmt am besten Streifen von wenigen mm Breite.

Papier: Die einschlägige Literatur empfiehlt Whatman 1 und Schleicher & Schüll Nr. 2043b. Wir benutzten zu unseren Versuchen das Papier 2043b.

Fließmittel: Die üblichen Gemische, vor allem *n*-Butanol/Eisessig/Wasser, Phenol/Wasser, *n*-Butanol/Ammoniak, verschiedene Alkohole mit Wasser usw. Auch der Citratpuffer nach THALER hat sich in Verbindung mit Methanol nach unseren Versuchen bestens geeignet.

Weitere Fließmittel siehe *Papierchromatographie im Dienste der Kriminalistik* (C. Schleicher & Schüll, Dassel 1956).

Tab. 55. Farbkomponenten von Handelstinten[26]

Schwarz:	
Amidoschwarz B extra	Amidoschwarz ATT konz.
Kohlschwarz ZX5	Naphtolaminschwarz S
Nigrosin WLA	Nigrosin Blauschwarz
Nigrosinbase 51017	Tintenschwarz B85
Tintenschwarz extra	Tintenechtschwarz A extra
Brillantschwarz CBX	
Blau:	
Patentblau V hochkonz.	Tintenblau BJTN
Wasserblau I	Wasserblau I alt
Wasserblau IN	Patentblau AE
Violett:	
Kristallviolett	
Rot:	
Lackponceau LGN	Eosin A salzfrei T
Fuchsin A	
Gelb:	
Tartrazin O	
Grün:	
Lichtgrün SF gelblich konz.	

Anwendung: Einige Erfahrungen konnten wir bereits sammeln, die wir hier weitergeben: Eisengallustinten ergeben bei Anwendung bestimmter Fließmittel am Startpunkt graue Flecken, die nicht oder nur beschränkt wandern und im letzteren Falle die Farbflecken teilweise überdecken können. Das wurde auch von anderen beobachtet. Die Papierchromatographie von Tinten, Füllhaltertinten, Kopierstiften und Farbstiften ist eine Sache des Ausprobierens günstigster Bedingungen und wird immer ein klares oder zumindest charakteristisches Bild ergeben. Die chromatographische Bearbeitung von Kugelschreiberstiften ist ziemlich schwierig. Diese enthalten fett- oder harzartige Zusätze (Fette, Ölsäuren, auch Kunstharze) zum Zwecke der Konsistenz und Flüssigkeit beim Schreiben. Alle diese Zusätze stören die chromatographische Charakterisierung und führen zu einer erheblichen Schwanzbildung.

Wir versuchten, nach den Verfahren der umgekehrten Phasen etwas bessere Bilder zu erzielen, doch waren unsere Bemühungen bislang nicht von Erfolg gekrönt.

Zur Abfassung eines kleinen, mit Chromatogrammen geschmückten Heftchens standen uns elf einschlägige Literaturstellen zu Verfügung[27]. Die Literatur ist also noch nicht allzu zahlreich.

Literatur

[1] CHR. F. SCHOENBEIN, *Verh. Naturf. Ges. Basel 4* (1865) 224, *3* (1861) 249. FR. GOPPELSROEDER, *Verh. Naturf. Ges. Basel 3* (1861) Heft 2; *Poggendorffs Ann. Physik Chem. 115* (1862); *Z. anal. Chem. 1862*; *Capillaranalyse*, Basel 1901; *Über Capillaranalyse und ihre verschiedenen Anwendungen, sowie über das Emporsteigen der Farbstoffe in den Pflanzen*, Wien 1889; *Anregungen zum Studium der auf Capillaritäts- und Adsorptionserscheinungen beruhenden Capillaranalyse*, Basel 1906. R. E. LIESEGANG, *Scheinoptik bei Kapillarerscheinungen*, drei Mitteilungen; *Kapillarerscheinungen mit Säurefuchsin*, eine Mitteilung.

[2] G. SCHAEFFER, *Handbuch der Färberei*, Bd. IV, Konradin-Verlag, Stuttgart 1950.

[3] R. E. LIESEGANG, *Kolloidchemische Technologie*, Dresden/Leipzig 1927.

[4] H. ZAHN, *Textilpraxis 6* (1951) 127.

[5] G. DITTMAR, in *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 3. Aufl., Bd. VII, S. 212, Urban & Schwarzenberg, München/Berlin 1956.

[6] H. TILDEN, *J. Assoc. Agr. Chem. 35* (1952) 423, *36* (1953) 802, ref. in *Z. anal. Chem. 138* (1953) 380.

[7] SH. SHIBATA, M. TAKITO und O. TANAKA, *J. Amer. Chem. Soc. 72* (1950) 2789.

[8] J. LATINAK, *Chem. Listy 48* (1954) 1354.

[9] R. A. EVANS, W. H. PARR und W. C. EVANS, *Nature 164* (1949) 674.

[10] G. DITTMAR, in *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 3. Aufl., Bd. VII, S. 214–5, Urban & Schwarzenberg, München/Berlin 1956.

[11] M. FRANKEL und R. WOLOVSKY, *Experientia 10* (1954) 367.

[12] M. LEDERER, *Science 112* (1950) 504.

[13] T. TAIRA, S. YAMATODANI und S. FUJII, *J. Agr. Chem. Soc. Japan 25* (1951/52) 121; *Chem. Abstr. 47* (1953) 6302.

[14] W. GRASSMANN und L. HÜBNER, *Leder 5* (1954) 49.

[15] *Arbeitsmethodik C. Schleicher & Schüll, Dassel*, S. 57.

[16] H. THALER und G. SOMMER, *Z. Lebensmittel-Unters. Forsch. 97* (1953) 345.

[17] J. DESHUSSES und P. DESBAUMES, *Mitt. Lebensm. Hyg. 44* (1953) 500.

[18] P. JAX und H. AUST, *Milchwiss. Ber. 1953*, 145.

[19] F. MICHEEL und H. SCHWEPPE, *Microchim. Acta 1954*, 53.

[20] H. F. LINSKENS, *Papierchromatographie in der Botanik*, S. 197. K. PAECH und W. SIMONIS, *Übungen zur Stoffwechselphysiologie der Pflanzen*, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1952.

[21] E. C. BATE-SMITH, *Partition Chrom. Biochem. Soc. Symp. 3*, 68, Cambridge 1951.

[22] R. J. BLOCK, E. L. DURRUM und G. ZWEIG, *A Manual of Paper Chromatography and Paper Electrophoresis*, S. 275, New York 1955.

[23] H. STRAIN, *J. Physiol. Chem. 57* (1953) 638.

[24] E. C. BATE-SMITH, *Nature 161* (1948) 835.

[25] H. F. LINSKENS, *Papierchromatographie in der Botanik*, S. 207, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955.

[26] C. Schleicher & Schüll, *Papierchromatographie im Dienste der Kriminalistik*, Dassel 1956.

[27] E. MARTIN, Erweiterte Arbeitsmethode zur qualitativen Bestimmung eingetrockneter Tintenschriften auf der Grundlage der Papierchromatographie, in *Intern. Krim. Pol. Rev. 91* (1955) 257; Chromatographische Mikroanalyse eingetrockneter Tinten, in *Intern. Krim. Pol. Rev. 81* (1954) 232. CH. BROWN und P. L. KIRCK, Horizontal Paper Chromatography in the Identification of Ball Pen Inks, in *J. Crim. Law, Criminol. Pol. Sci. 45* (1954/55) 334. A. W. SOMERFORD, Comparison of Writing Inks by Paper Chromatography,

in *J. Crim. Law, Criminol. Pol. Sci. 43* (1952) 124. CH. BROWN und P. L. KIRCK, Paper Electrophoresis in the Identification of Writing Inks, in *J. Crim. Law, Criminol. Pol. Sci.*, November 1955. W. SOUDER, Composition, Properties and Behavior of Ball Pens and Inks. Comparison with Horizontal Paper Chromatography, in *J. Crim. Law, Criminol. Pol. Sc. 45* (1955) 473. B.B. COLDWELL, The Comparison of Inks and Writings by Paper Chromatography, in *The Analyst 80* (1955) 68. J.W. BRACKETT jr. und L.W. BRADFORT, Comparison of Ink Writing on Documents by Means of Paper Chromatography, in *J. Crim. Law, Criminol. Pol. Sci. 43* (1952) 530. H.J. STARCK, Zur papierchromatographischen Untersuchung von Schreibstoffen und Tinten, in *Kriminalwiss. 1954*, 85. F. ANGERMAYER, Analytische Untersuchungen von Schreibstoffen unter besonderer Berücksichtigung der Papierchromatographie, in *Kriminalwiss. 1954*, 41. C. G. MACRIS und D. RIGANEZIS, Characterization of Inks by Paper Chromatography for Criminological Purposes, in *Anal. Chim. Acta 13* (1955) 129.

11. Kationen

Allgemeines: Man trennt die Kationen meist in Form der Chloride oder Nitrate, da diese Salze am wenigsten zur Hydrolyse neigen. Sulfate sind ohnehin oft schwer löslich und bleiben am Startpunkt liegen oder wandern nur sehr wenig, was hier und da auch erwünscht sein kann (Trennung Blei-Thallium[1]). Als Fließmittel dienen meistens Gemische mit starken Säuren, sehr oft *n*-Butanol/Salzsäure. Der Säurezusatz wird meist so gewählt, daß die Säure trotz Bindung am Papier ausreicht, und keine säurefreie Zone entsteht, innerhalb deren Hydrolyse und damit Veränderung der R_F-Werte eintreten kann. Hier und da tränkt man auch das Papier mit Lösungen von Komplexonen und trennt somit die Kationen in Form ihrer inneren Komplexsalze. Hat man ein unbekanntes Kationengemisch zu analysieren, so stellt man eine 2prozentige Lösung der Substanz her, indem man zuerst in destilliertem Wasser löst und dann mit steigenden Mengen Salpetersäure versetzt und schließlich mit destilliertem Wasser zum richtigen Volumen auffüllt. Vom Unlöslichen filtriert man ab. Statt der Salpetersäure kann man auch Salzsäure benutzen. Die als Zusatz zum Fließmittel und zur Lösung benutzten Säuren müssen sorgfältig auf Anwesenheit von Kationen vorher geprüft sein. Oft trennt man Kationen in kleinen Kammern auf sehr schmalen Streifen, da gute Sättigung der Atmosphäre besonders wichtig ist.

Die Isolierung aus Rohmaterial, das Kationen enthält, richtet sich nach der Art dieses Rohmaterials. Bei pflanzlichem Material wird man die trockene Veraschung zu den Oxyden bzw. Carbonaten wählen und die Asche in Säure lösen, eventuell auch naß mit konzentrierter Schwefelsäure und/oder Salpetersäure veraschen oder einen Schmelzaufschluß durchführen.

Kationen können sich in ihrer Wanderung gegenseitig stark beeinflussen[2]. Es können Überlappungen und auch Änderungen der R_F-Werte eintreten. Die R_F-Werte sind konzentrationsabhängig, sie nehmen mit steigender Konzentration zu und mit fallender Temperatur ab. Sie nehmen ebenfalls ab mit steigender Weglänge, d. h. Entfernung der Lösungsmittelfront vom Startpunkt. Sie sind anders, wenn das Papier vorher mit Salzlösungen getränkt wurde. Harte Papiere und sehr weiche ergeben niedrigere R_F-Werte als mittlere.

Literatur siehe S. 256

Mehr als auf anderen Gebieten der Papierchromatographie und stärker markiert hat sich auf dem Gebiet der anorganischen Kationen eine Art von Forschergruppen herausgeschält:

In England:	BURSTALL, DAVIES u. a.
	POLLARD, MCOMIE u. a.
In Frankreich:	LEDERER und Mitarbeiter
In der Schweiz:	ERLENMEYER und Mitarbeiter
In Deutschland:	SOMMER (München), PFEIL (Marburg) u. a.

Angewandte Mengen: Diese richten sich nach den zu analysierenden Substanzen, allgemein jedoch benutzt man Mengen von 20 bis 200 Mikrogramm in bezug auf jedes Kation.

Papier: In bezug auf Dichtigkeit und sonstige technische Eigenschaften gilt die übliche Abstimmung der Versuchsbedingungen, die bereits öfters erwähnt wurde.

Bei sehr empfindlichen Bestimmungen wird es sich empfehlen, die säuregewaschenen Papiere des Handels zu benutzen oder das Papier mit Lösungen von Komplexonen zu waschen und anschließend mit Wasser erschöpfend wieder auszuwaschen.

Fließmittel: Nach BURSTALL, DAVIES, LINSTEAD und WELLS[3] arbeitet man entsprechend der Methode der geformten Streifen, absteigend, mit *n*-Butanol und 3-*n* HCl gesättigt als Fließmittel bzw. mit salzsaurem Acetylaceton, und trennt die Metalle der *Kupfer- und Arsengruppe* als Chloride, letztere in Form ihrer niedrigsten Wertigkeiten.

POLLARD, MCOMIE und ELBEIH[4] benutzen zum gleichen Zweck als Fließmittel salpetersaures *n*-Butanol, das als Komplexbildner Benzoylaceton enthält bzw. salpetersaures Dioxan, mit Antipyrin als Komplexbildner. Es werden daneben noch andere Mischungen zum gleichen Zweck herangezogen:

Acetylaceton/HCl/Aceton
Aceton/Salzsäure
Methyläthylketon/HCl
Pyridin/Wasser
und andere

PFEIL und Mitarbeiter[5] trennten die Metalle der *Schwefelwasserstoffgruppe* unter Verwendung von *n*-Butanol als Fließmittel, das mit 3,4-*n* HCl gesättigt war, im aufsteigenden Verfahren. Angewandte Mengen: Bei Pb unter 10 Mikrogramm, alle übrigen 20 bis 50 Mikrogramm, die Metalle wurden sämtlich in der höchsten Oxydationsstufe aufgetragen.

BURSTALL, DAVIES, LINSTEAD und WELLS[3] trennten *Eisen, Aluminium und Chrom* als Chloride. Fließmittel Eisessig mit 25 Vol. % trockenem Methanol und *Nickel, Mangan, Kobalt und Zink* mit einem Gemisch von Aceton und HCl.

BERG und MCINTIRE trennten *Kupfer und die Metalle der Schwefelammoniumgruppe* in Form von Chelaten, wobei sie als Komplexbildner 2-Thenoyltrifluoraceton benutzten[6].

Als Fließmittel dienten Methanol, Benzol, Eisessig in wechselnden Verhältnissen. Es wurden Kochsalz- oder Aluminiumoxyd-imprägniertes Papier benutzt.

SOMMER[7] prüfte praktisch *alle häufiger vorkommenden Kationen* auf ihr chromatographisches Verhalten durch und gab auch Beobachtungen über gewisse Gesetzmäßigkeiten in bezug auf die R_F-Werte, die bereits weiter vorn erwähnt wurden, da sie mehr oder weniger allgemein gültig sind.

Die R_F-Werte einer Anzahl von Kationen mit 80prozentigem Methanol als Fließmittel bei Gegenwart verschiedener Säuren in 1-*n* Konzentration sei im folgenden gezeigt. Eine große Anzahl von R_F-Werten bei Benutzung anderer Fließmittel ist tabellarisch weiterhin angegeben. Aus Zeit- und Raumgründen kann sie hier nicht gebracht werden, es sei auf die Original-Literatur verwiesen.

Tab. 56

Fließmittel: $HCl/CH_3OH/H_2O$ = 10 : 80 : 10

Kation	Alter des Fließmittels		
	0 Tage	5 Tage	15 Tage
Fe^{3+}	0,78	0,78	0,78
Al^{3+}	0,85	0,86	0,86
Co^{2+}	0,71	0,74	0,73
Ni^{2+}	0,67	0,71	0,70
Mn^{2+}	0,71	0,73	0,72
Zn^{2+}	0,94	0,96	0,95
TiO^{2+}	0,75	0,78	0,76
Mg^{2+}	0,71	0,73	0,72
Ca^{2+}	0,47	0,54	0,49
Sr^{2+}	0,24	0,29	0,30
Ba^{2+}	0,09	0,11	0,13
K^+	0,10	0,12	0,16

Tab. 57. R_F-Werte bei Kationen der Schwefelwasserstoffgruppe[7]

Fließmittel: $HCl/CH_3OH/H_2O$ = 10 : 80 : 10
Steighöhe 20,5 cm, Temperatur 20 °C

Kation	2040 b	2043 b	2045 b	Kation	2040 b	2043 b	2045 b
Sb^{3+}	0,76	0,82	0,68	Th^{4+}	0,75	0,75	0,66
Sn^{4+}	0,89	0,90	0,90	UO_2^{2+}	0,51	0,51	0,43
Hg^{2+}	0,91	0,92	0,85	Be^{2+}	0,86	0,85	0,84
Bi^{3+}	0,80	0,82	0,76	Ba^{2+}	0,11	0,12	0,07
Cu^{2+}	0,64	0,66	0,60	Sr^{2+}	0,26	0,30	0,19
Pb^{2+}	0,33	0,34	0,29	Ca^{2+}	0,46	0,49	0,37
Cd^{2+}	0,88	0,91	0,88	Mg^{2+}	0,67	0,70	0,65

Tab. 58. R_F-Werte von Kationen der Schwefelammoniumgruppe[7]

Fließmittel: $HCl/CH_3OH/H_2O$ = 10 : 80 : 10
Steighöhe 20,5 cm, Temperatur 20 °C

Kation	2040 b	2043 b	2045 b	Kation	2040 b	2043 b	2045 b
Fe^{3+}	0,69	0,74	0,71	Li^+	0,71	0,74	0,68
Al^{3+}	0,79	0,82	0,79	Na^+	0,29	0,30	0,20
Co^{2+}	0,66	0,71	0,66	K^+	0,11	0,12	0,06
Ni^{2+}	0,63	0,68	0,62	Rb^+	0,10	0,11	0,07
Mn^{2+}	0,68	0,71	0,64	Cs^+	0,11	0,12	0,07
Zn^{2+}	0,87	0,89	0,86	Au^{3+}	0,87	0,92	0,81
TiO^{2+}	0,75	0,75	0,66	Pt^{4+}	0,89	0,90	0,77

Kapillare Methoden analog der alten Kapillaranalyse. Das alte Verfahren der Kapillaranalyse wurde in modifizierter Form gerade bei den Kationen von FLOOD im Jahre 1949 wieder aufgegriffen, allerdings mit Hilfe eines Aluminiumoxyd-getränkten Papierstreifens, also in Form einer Adsorptionschromatographie[8]. – Man läßt die zu untersuchende Lösung in einem Ende des Aluminiumhydroxyd-beladenen Papierstreifens hochsteigen, bis die Höhe von 1 bis 3 cm oder höher erreicht ist. Dann läßt man bis zur Höhe von 10 cm oder höher Wasser nachsteigen und identifiziert die Zonen des getrennten Chromatogramms durch geeignete Reagenzien. Durch Zuhilfenahme passender Komplexbildner kann die Trennung vervollständigt werden.

Interessant ist eine Trennung *stereoisomerer anorganischer Verbindungen* durch STEFANOVIC und JANJIC[9]:

Die Autoren trennten die *cis-* und *trans*-Formen von:

1. Dinitro-bis (äthylendiamin) kobalt-III-nitrat
2. Dinitro-bis (äthylendiamin) kobalt-III-jodid
3. Dichloro-bis (äthylendiamin) kobalt-III-chlorid

Als Fließmittel benutzten sie:

Im Falle 1. 65 ml Aceton, 30 ml Wasser, 5 ml HNO_3 (d = 1,42)
Im Falle 2. 85 ml Aceton, 15 ml Wasser, 1 g KJ
Im Falle 3. 70 ml Aceton, 20 ml Wasser, 10 ml HCl (d = 1,19)

Trennung der *Edelmetalle:* In einer älteren Arbeit trennt LEDERER[10] die Edelmetalle *Gold, Platin, Palladium und Silber* vom Kupfer bei Verwendung von HCl-gesättigtem *n*-Butanol als Fließmittel. LEDERER beobachtete hier auch die Erscheinung der «zweiten Front», die sich dadurch bildet, daß die Salzsäure am Papier adsorbiert wird und die obere Schicht salzsäure- und wasserfrei ist. Diese Erscheinung ist durch Verwendung eines genügend wassergesättigten Papieres und eines genügenden HCl-Gehaltes im Fließmittel auszuschließen.

BURSTALL, DAVIES, LINSTEAD und WELLS[11] trennen die *Platinmetalle* als Chloride oder Natriumchlorosalze bei Verwendung von Methyläthylketon/HCl als Fließmittel und von Gemischen aus salzsaurem Methanol und Äther als Fließmittel.

Trennung der *seltenen Erden:* in Form der Nitrate durch die vorhin erwähnten Autoren mit salpetersaurem Tetrahydrosylvan als Fließmittel[11].

Kationentrennung als Fällungschromatographie: MILONE, CETINI und RICCA[12] trennten Kationen in Form einer Fällungschromatographie auf dem Papier, das mit hydrolysierenden anorganischen Salzen wie Natriumsilikat, Kaliumpyroantimonat, Natriumtetraborat oder Natriumarsenit getränkt wurde. Auch hier wurde ein «Tauchverfahren» nach Art der älteren Kapillaranalyse

Tab. 59

Elemente der Gruppe	Fließmittel	Anfärbung mit
Pb, Cu, Bi, Cd, Hg	*n*-Butanol, mit 3-*n* HCl gesättigt	Dithiozon in $CHCl_3$, Rhodizonsäure
As, Sb, Sn	Acetylaceton, wassergesättigt + 0,5 Vol.% HCl (d = 1,18) + 25 Vol.%. Aceton	Dithizon in $CHCl_3$
Fe, Cd, Cr . .	Eisessig mit 25 Vol.% Methanol, 5-*n* HCl	Alizarin in Alkohol + NH_3, Na_2O_2 und Benzidin/Eisessig
Ni, Mn, Co, Zn	Aceton + 5 Vol.% HCl (d = 1,18) + 8 Vol.% H_2O	Alizarin, Rubeanwasserstoff, Salicylaldoxim + NH_3
Ca, Sr, Ba . .	Pyridin + 20 Vol.% H_2O + 1 Gew.% KSCN	Alizarin Na-Rhodizonat
Li, Na, K . . Mg	Methanol	$AgNO_3$ + Fluorescein in Alkohol, Violursäure
Platinmetalle	Methyläthylketon + 30 Vol.% HCl (d = 1,18)	$SnCl_2$, $SnCl_2$ + KJ, Thioharnstoff in 5-*n* HCl

Literatur siehe S. 256

angewendet, und Wasser oder Fließmittel nachsteigen gelassen. Das Verfahren wird als einfach und schnell durchführbar empfohlen.

SEILER, SORKIN und ERLENMEYER[13] trennten Erdalkalien und Alkalien neben einer Anzahl von Schwermetallen und führten die Identifizierung mit Hilfe von Violursäure und Thioviolursäure durch.

Identifizierung: BURSTALL, DAVIES, LINSTEAD und WELLS[11] bringen eine Zusammenstellung der getrennten Kationen mit Fließmitteln und Farbreaktionen:

POLLARD[4] gab folgende Tabelle von Farbreaktionen der Kationen mit verschiedenen Komplexbildnern:

Tab. 60

Reagens	Kation	Farbe
Rubeanwasserstoff	Ni	graublau
	Cu	olivgrün
	Co	braun
Kaliumchromat	Pb	gelb
	Ag	ziegelrot
Rhodankalium	Bi	gelb
Kaliumferrocyanid	U	rötlichbraun
	Fe	blau
Rhodizonsäure	Ba	hellrot
	Pb	violett
Phosphormolybdänsäure	Sb	blau
Hypophosphorigsaures Na	As	braun
Zinkuranylacetat UV-Lampe	Na	blaugrüne Fluoreszenz
KOJI-Säure + 8-Oxychinolin	Al	grüne Fluoreszenz
UV-Lampe	Sn	gelbe Fluoreszenz

PFEIL und Mitarbeiter identifizieren die getrennten Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe durch folgende Reagenzien[5]:

Besprühen mit 0,2prozentiger Jodkalilösung:

Hg	rot oder gelb
Bi	braun oder gelb
Sb	braun
Cu	braun
Pb	schwach gelb

Bei 60 °C trocknen, dann, falls As noch nicht sichtbar, Gegend um R_F 0,8 mit konzentrierter Salzsäure sprühen, darauf mit Ammoniak, bis der Arsenfleck verschwunden ist, schließlich Sprühen mit Schwefelammonium:

Hg	schwarz
Cd	gelb
Bi	braun
Pb	schwarz
Cu	braunschwarz
Ag	schwarz

Sn wird mit alkoholischer Quercetinlösung und Ammoniak nachgewiesen.

Weitere Farbreaktionen der Kationen der Schwefelwasserstoff- und Schwefelammoniumgruppe[14]:

Tab. 61

Kation	Oxin		Dithizon		Resorcin	
	Tageslicht	UV-Licht	Tageslicht	UV-Licht	Tageslicht	UV-Licht
Hg	gelb	rot	rot	*a*	gelb	rot
Cu	gelb	rot	grün	*a*	schwarz	purpur
Bi	gelb	rot	orange	rot	–	–
Cd	gelb	gelb	lohgelb	*a*	*a*	*a*
Ni	gelb	rot	rot	*a*	blau	rot
Co	gelb	rot	purpur	*a*	braun	rot
Fe	schwarz	purpur	grün	rot	–	–
Al	gelb	gelb	rot	*a*	*a*	*a*
Zn	gelb	gelb	rot	*a*	*a*	*a*

a = keine oder nur sehr schwache Reaktion

Tab. 62. Farbreaktionen mit Violursäure nach SEILER, SORKIN *und* ERLENMEYER[13]

Kation	Farbe
Lithium	rotviolett
Zink	blaßrosa
Magnesium	gelbrosa
Kupfer	gelb
Calcium	orange
Natrium	rotviolett
Strontium	orange
Kalium	violett
Barium	orange
Eisen	blau

Statt Violursäure ist auch Thioviolursäure anwendbar, wobei unter der UV-Lampe charakteristische Färbungen zu beobachten sind.

Anwendungen der papierchromatographischen Kationenanalyse in der Praxis: Vier im Schrifttum erwähnte Fälle erschienen uns in der Anwendung auf die Praxis besonders interessant:

1. Papierchromatographische Uranbestimmung durch SEILER, SCHUSTER und ERLENMEYER[15]: Es wurden Uran, Eisen und Kupfer nebeneinander bestimmt, mit einem Fließmittel aus 81 ml Methyläthylketon und 0,5 ml Acetonylaceton, das mit 2-*n* Essigsäure bis zur Grenze der Mischbarkeit versetzt wurde. Das Wesentlichste dabei war, daß jeder Flecken mit Natriumbicarbonatlösung überlagert wurde, wodurch die beiden anderen Metalle am Startpunkt liegen blieben, hingegen das Uran wanderte. – Es wurde durch Kaliumferrocyanid identifiziert. Durch planimetrische Ausmessung und Vergleich mit Flecken bekannter Konzentration ließ sich das Uran auch annähernd quantitativ bestimmen. Durch Schmelzfluß mit Soda-Salpeter wurde das Uran aus den Erzen isoliert.

2. Stahlanalyse eines Ridsdale-Stahles beschreiben POLLARD, MCOMIE und andere[16]. Sie geben auch die genaue Zusammensetzung dieses Stahles an:

0,34 %	C
0,25 %	Si
0,014 %	P
0,64 %	Mn
0,75 %	Cr
2,59 %	Ni
0,43 %	MO

Es wurde mit salzsaurem und salpetersaurem *n*-Butanol gearbeitet, mit und ohne Zusatz von Benzoylaceton.

Literatur siehe S. 256

3. Analyse von Aluminiumlegierungen mit Fremdgehalten unter 1% geben VENTURELLO und GHE[17]: Fließmittel: *n*-Butanol/2-*n* HCl = 1 : 1. Methode: Ringchromatographie.

4. DILLER und REX bringen einen Nachweis des Thalliums neben anderen toxisch wirkenden Metallen: Sie arbeiten mit Gemischen von Methanol und Schwefelsäure, wodurch das Blei als Sulfat am Startpunkt liegen bleibt. Identifizierung durch Jodkali oder Thionalid.

Literatur

[1] H. DILLER und O. REX, *Z. anal. Chem. 137* (1952) 241.
[2] S. N. TEWARI, *Naturwiss. 41* (1954) 229.
[3] F. H. BURSTALL, G. R. DAVIES, R. P. LINSTEAD und R. A. WELLS, *J. Chem. Soc. 1950*, 516.
[4] F. H. POLLARD, J. F. W. MCOMIE und I. I. M. ELBEIH, *J. Chem. Soc. 1951*, 466, 470, 471.
[5] E. PFEIL, G. PLOSS und H. SARAN, *Z. anal. Chem. 146* (1955) 241.
[6] E. W. BERG und R. T. MCINTIRE, *Anal. Chem. 26* (1954) 813.
[7] G. SOMMER, *Z. anal. Chem. 147* (1955) 241.
[8] R. J. BLOCK, E. L. DURRUM und G. ZWEIG, *A Manual of Paper Chromatography and Paper Electrophoresis*, S. 312, New York 1955. H. FLOOD, *Disc. Faraday Soc. 7* (1949) 190.
[9] M. A. STEFANOVIC und D. JANJIC, *Anal. Chim. Acta 11* (1954) 550.
[10] M. LEDERER, *Nature 162* (1948) 776.
[11] F. H. BURSTALL, G. R. DAVIES, R. P. LINSTEAD und R. A. WELLS, *J. Chem. Soc. 1950*, 516.
[12] M. MILONE, G. CETINI und B. RICCA, *Ann. Chimica 43* (1953) 652.
[13] H. SEILER, E. SORKIN und H. ERLENMEYER, *Helv. Chim. Acta 35* (1952) 120.
[14] Schleicher & Schüll, *Arbeitsmethodik*, S. 62, Dassel 1955.
[15] H. SEILER, M. SCHUSTER und H. ERLENMEYER, *Helv. Chim. Acta 37* (1954) 1252.
[16] F. H. POLLARD, J. F. W. MCOMIE u. a., *J. Chem. Soc. 1953*, 1338.
[17] G. VENTURELLO und A. M. GHE, *Anal. Chim. Acta 7* (1952) 268.

Chronique Chronik Cronaca

Eidgenössische Technische Hochschule. Der Bundesrat wählte auf den 1. Oktober 1957 als Ordinarius für organische Chemie Dr. phil. V. PRELOG von Sarajewo, zurzeit ordentlicher Professor für spezielle organische Chemie an der ETH, und als außerordentliche Professoren für spezielle organische Chemie Dr. sc. techn. E. HARDEGGER von Gams SG sowie Dr. sc. techn. O. JEGER von Zürich, beide zurzeit Privatdozenten mit Professortitel an der ETH. Ferner ernannte er, in Würdigung ihrer dem Unterricht an der ETH geleisteten Dienste, die beiden Privatdozenten an der ETH Dr. phil. H. AMMANN von Schaffhausen und Dr. sc. techn. A. BIELER von Bonaduz GR zu Professoren der ETH.

Universität Bern. Der Regierungsrat des Kantons Bern hat PD Dr. B. FUST, Dozent für Hygiene und Bakteriologie, zum außerordentlichen Professor ernannt, unter gleichzeitiger Erteilung eines zusätzlichen Lehrauftrages für Desinfektion und Sterilisation (inklusive Spitalhygiene). Der Lehrauftrag für Prof. Dr. A. STRECKEISEN für Petrologie wurde erweitert.

Universität Lausanne. Dr. V. DEMOLE, außerordentlicher Professor für Pharmakologie und Pharmazie an der medizinischen Fakultät, ist von seinem Amte zurückgetreten.

Akademische Ehrungen

Die medizinische Fakultät der Universität Bern verlieh Prof. Dr. G. WALD, Professor der Biochemie an der Harvard University in Cambridge (USA), den *doctor medicinae honoris causa*. Professor WALD hat sich große Verdienste erworben auf dem Gebiet der Biochemie des Sehaktes.

Dr. F. GONSETH, Professor für höhere Mathematik und Philosophie der Wissenschaften an der ETH, ist zum korrespondierenden Mitglied der Academie des sciences morales et politiques de Paris (Abteilung Philosophie) ernannt worden.

Dr. E. STEINEGGER, außerordentlicher Professor und Vorsteher der Abteilung für Pharmakognosie (Arzneistoffkunde) im Pharmazeutischen Institut der Universität Bern, ist von der griechischen biologischen Gesellschaft in Anerkennung seiner wissenschaftlichen Arbeit zum korrespondierenden Mitglied ernannt worden.

Der Schweizer Ingenieur Dr. WILLY FORM ist zum außerordentlichen Professor für Metallurgie am Case Institute of Technology in Cleveland (USA) ernannt worden.

Kommission für die Überwachung der Radioaktivität. Der Bundesrat hat die eidgenössische Kommission zur Überwachung der Radioaktivität der Luft und der Gewässer ergänzt. Als sechstes Mitglied wurde gewählt Prof. Dr. O. HUBER, Direktor des Physikalischen Instituts der Universität Freiburg.

Europäische Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen. Als Nachfolger von JEAN GÉRARD wurde R. BIENAIMÉ, Vice-Président Délégué der Société de Chimie Industrielle, Paris, für die Zeit vom 1. Januar 1957 bis Ende 1959 in das Direktionskomitee der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen wie auch der Europäischen Föderation für Korrosion gewählt.

Kunststoffinstitut in Darmstadt. Das von der Forschungsgesellschaft Kunststoffe e. V. auf dem Gelände der Technischen Hochschule Darmstadt errichtete Deutsche Kunststoffinstitut wurde am 19. Juni 1957 durch einen Festakt feierlich eingeweiht. Das Institut soll in Anlehnung an das Institut für Technische Physik der Technischen Hochschule Darmstadt auf breiter wissenschaftlicher Basis das Gebiet der Kunststoffe erforschen. Als Leiter des Instituts wird Prof. Dr. K. H. HELLWEGE amten.

Informations Informationen Notizie

Schweizerischer Verband für die Materialprüfung in der Technik (SVMT). Der SVMT veranstaltet am 30. August 1957, um 16.15 Uhr (Hörsaal III des Maschinenlaboratoriums ETH, Sonneggstraße 3, Zürich), einen Vortrag über «Stand und Zukunft der Titanlegierung, Produktion und Anwendung von Titan» (in englischer Sprache). Referent: Dr. H. KELLOGG, Professor für Metallurgie an der Columbia University in New York, Vorsitzender des Titanium Advisory Committee. – Donnerstag, 5. September, und Freitag, 6. September 1957, führt der SVMT die 235. Diskussionstagung durch mit den Themen: *5. September 1957: Verschleiß an Straßen- und Fußbodenbelägen.* 10.30 Uhr: Modes d'usure et de fissuration des chaussées – Limite d'endurance – Fatigue des routes – Routes et soles à usage industriels – Conditions des gels des chaussées – Drainage, etc. (M. DURIEZ, Inspecteur général des ponts et chaussées, Directeur du Laboratoire de Recherches et d'Essais, Paris); 11.30 Uhr: Erfahrungen der Forschungsgesellschaft für das Straßenwesen in Deutschland (Dr. J. OBERBACH, Köln); 15.00 Uhr: Bitumenstraßen in Österreich (Ziv.-Ing. Dr. techn. J. MIEGL, Asdag, Wien, Spezialist für bituminöse Fragen der Forschungsgesellschaft für das Straßenwesen in Österreich); 16.00 Uhr: Gleitsicherheit der Straßenbeläge (Prof. Dr. R. ARI-

ANO, Scuola Politecnica, Milano); anschließend Schlußdiskussion mit Beiträgen von Praktikern. – *6. September 1957: Verschleiß an hydraulischen und thermischen Anlagen, Turbinen, Pumpen.* 10.30 Uhr: Einleitungsreferat: Deutsche Verschleißnormen (Dr. ing. habil. HANS WAHL, Stuttgart); 10.45 Uhr: Verschleiß durch Sand (Obering. W. STAUFFER, Chefmetallurg der Firma Escher Wyß AG, Zürich); 14.20 Uhr: Tropfenschlag und Kavitation an hydraulischen und Dampfturbinen – Reparaturen und Abhilfemaßnahmen (Vizedirektor Dr. ing. A. KELLER, Chef der Versuchs- und Forschungslaboratorien der Escher Wyß AG, Zürich); 15.30 Uhr: Strahlverschleißprüfung (Prof. Dr. ing. habil. WELLINGER, Stuttgart, von der staatlichen Materialprüfungsanstalt der Technischen Hochschule); 16.30 Uhr: Erosion et Corrosion – Experiences avec les turbines des maison Charmilles S. A., Genève, et Ateliers des Constructions de Vevey S. A., Vevey (Ing. BOVET, Professeur à l'école polytechnique de l'Université de Lausanne). – Hörsaal 9e im Ostbau des Naturwissenschaftlichen Gebäudes der ETH, Soneggstraße 5.

Die Tätigkeitsberichte 1956 der Dechema, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen, Frankfurt am Main, sind erschienen. Im ersten Teil der Berichte vermitteln die Angaben über die zahlreichen Vortragsveranstaltungen der Dechema, über deren Zeitschriftenorgane *Chemie-Ingenieur-Technik* und *Werkstoffe und Korrosion*, über die Dechema-Monographien, den Erfahrungsaustausch, die *Dechema-Werkstoff-Tabelle* und die sonstigen Veröffentlichungen ein eindrucksvolles Bild von der Tätigkeit dieser gemeinnützigen Gesellschaft auf literarisch-wissenschaftlichem Gebiet. Im weiteren wird über die Gründung von Dechema-Fachausschüssen berichtet, deren Ziel es ist, Forschung und Entwicklung auf verschiedenen Gebieten des chemischen Apparatewesens und der technischen Chemie anzuregen und zu fördern.

Corrosion Convention and Exhibition London 1957. Im Rahmen einer nationalen Antikorrosionswoche findet am 15. und 16. Oktober 1957 in The Central Hall, Westminster, London S. W. 1, eine Korrosionstagung statt. Vorgesehen sind Vorträge über: Corrosion in the Oil and Chemical Industries, Corrosion in the Shipping Industry, Packaging in Transit and Storage, Water Treatment, Protective Pipeline Coatings in the Public Utilities, Fuel Additives in the Fight Against Corrosion, Paints and Their Part in the Fight Against Corrosion, Corrosion-Resistant Metals and Alloys, Vinyl Resins in the Construction of Chemical Plant, Cathodic Protection, Sprayed Metal and Plastic Coatings, Galvanized Coatings. – Am 15., 16. und 17. Oktober wird in The Royal Horticultural Society's Old Hall eine Korrosionsausstellung durchgeführt an der die führenden Hersteller von Antikorrosionsprodukten beteiligt sind. Adresse: The Corrosion Convention and Exhibition, Stratford House, Eden Street, London N. W. 1.

Journal of Ultrastructure Research. Die Academic Press Inc., Publishers, kündigen eine neue Zeitschrift an: *Journal of Ultrastructure Research.* Es ist das Ziel der Zeitschrift, die Arbeiten über die Ultrastruktur der elementaren strukturellen wie auch funktionellen Komponenten von Zellen und Geweben zu sammeln. Es sollen vor allem Arbeiten an biologischem Material angenommen werden, die mit Elektronenmikroskop, Röntgendiffraktograph und Röntgenmikroskop sowie mit Polarisationsanalyse im optischen und infraroten Gebiet ausgeführt wurden, ebenso Arbeiten, die wichtige Instrumente und Techniken für die Entwicklung der Ultrastrukturforschung beschreiben. Als Herausgeber zeichnen Dr. F. S. SJÖSTRAND (Chefredaktor) und Dr. A. ENGSTRÖM, beide am Karolinska Institut in Stockholm. Die Schweiz ist im Redaktionskomitee vertreten durch Professor A. FREY-WYSSLING, Zürich. Der erste Band erscheint in vier Teilen und kostet $ 15.–.

Mitgliederverzeichnis des SChV 1957

Zufolge eines Versehens ist bei der Drucklegung des Mitgliederverzeichnisses 1957 nicht erwähnt worden, daß die Abteilung I unseres Firmenmitgliedes, Firma *Planta-Jenny & Co.*, Seestraße 285, Berlingen TG, sich zur Hauptsache mit der *Einrichtung von Laboratorien* befaßt und die hierbei benötigten *Laboratoriumsmöbel* liefert. Wir bitten unsere Mitglieder, von dieser Ergänzung Vormerk zu nehmen.

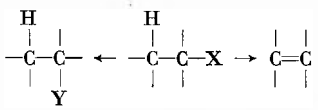
Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Basler Chemische Gesellschaft

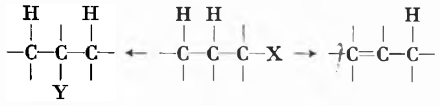
Sitzung vom 6. Juni 1957

V. PRELOG (ETH Zürich), *Untersuchungen von transanularen Reaktionen mit Hilfe von Isotopen*

Klassische Substitutionen und Eliminationen verlaufen, schematisch angedeutet, in folgender Weise:

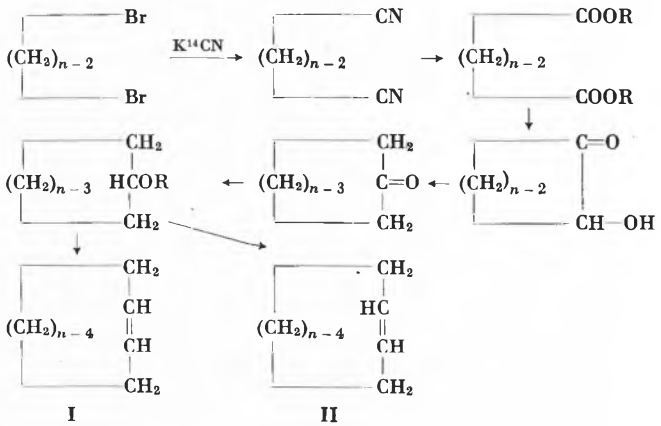


In gewissen Fällen, wenn Carbonium-Ionen als Zwischenprodukte auftreten, tritt eine 1,2-Hydrid-Verschiebung ein:



Für 1,3-Hydrid-Verschiebungen waren bis in die neuere Zeit nur wenige Beispiele bekannt. Bei der Untersuchung von Substitutions- und Eliminationsreaktionen an acht- bis elfgliedrigen Kohlenstoffringen ergab sich nun aber, daß Hydridverschiebungen transanular, d. h. quer über den Ring, erfolgen können. Diese Verschiebungen verlaufen unter sehr milden Bedingungen und stereospezifisch.

Bei transanularen Reaktionen an Verbindungen, die mit radioaktivem Kohlenstoff oder mit Deuterium markiert worden waren, ließ sich der Reaktionsverlauf durch Bestimmung der Radioaktivitätsverteilung oder Deuteriumverteilung in Reaktionsprodukten verfolgen. Für die Untersuchung des transanularen Reaktionsverlaufes erwies sich besonders die Solvolyse von Cycloalkyl-*p*-toluolsulfonaten als geeignet. Ein Beispiel für den Aufbau eines mit ^{14}C markierten *p*-Toluolsulfonates und für die an ihm durchgeführten Reaktionen soll nachstehend gegeben werden:



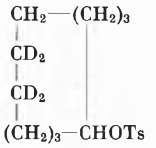
Wie man sich leicht überlegen kann, verteilt sich beim klassischen Reaktionsverlauf der radioaktive Kohlenstoff bei dieser Reaktionsfolge auf alle im rechten Teil der obigen Formeln bezeichneten Kohlenstoffatome. Zur Bestimmung der tatsächlichen Radioaktivitätsverteilung wurden die Cycloolefine I und II zuerst zur Dicarbonsäure mit der gleichen Anzahl Kohlenstoffatome oxydiert. Diese wurde dann systematisch schrittweise abgebaut, indem man sie zuerst einem CURTIUS-SCHMIDTschen Abbau unterwarf und das erhaltene Diamin mit Kaliumpermanganat zur Dicarbonsäure oxydierte, welche wieder nach CURTIUS-SCHMIDT abgebaut wurde usw. Durch Messung der Radioaktivität der Abbauprodukte ließ sich die Radioaktivitätsverteilung in I und II bestimmen. Da transanulare Hydridverschiebungen eine ganz bestimmte Radioaktivitätsverteilung über die Ringkohlenstoffatome zur Folge haben, konnte man durch den Vergleich der experimentell bestimmten und der berechneten Radioaktivitätsverteilung eindeutig feststellen, daß bei der Acetolyse des Cyclodecyl-*p*-toluolsulfonates ein beträchtlicher Teil der Reaktion unter transanularen 1,5- bzw. 1,6-Hydrid-Verschiebungen stattfindet.

In ähnlicher Weise lassen sich mit Deuterium markierte Verbindungen untersuchen. Wegen der Isotopeneffekte verteilt sich das Deuterium jedoch oft verschieden über das Molekül als ^{14}C.

Die Geschwindigkeit der Solvolyse von Cycloalkyl-*p*-toluolsulfonaten hängt in charakteristischer Weise von der Ringgröße der untersuchten Verbindungen ab und ist bei 8-, 9- und 10-Ringen am größten. Für die sterische Beschleunigung gibt es zwei Erklärungsmöglichkeiten.

1. Mittlere Ringe haben eine nichtklassische Spannung. Die Wasserstoffatome nehmen ungünstige Konstellationen ein und behindern sich gegenseitig. Die Bildung eines Carbonium-Ions im Verlauf der Reaktion führt zu einer Lockerung der Wasserstoffzusammenballung und zu einer Entspannung des Moleküls.

2. Die positive Ladung in einem Carbonium-Ion mittlerer Ringgröße ist nicht lokalisiert, und es liegt ein nichtklassisches, transanular überbrücktes Carbonium-Ion vor. In einem solchen Fall würde man einen Isotopeneffekt auf die Acetolysegeschwindigkeit bei der Verbindung III erwarten. Experimentell wurde jedoch kein Isotopeneffekt gefunden.



III

Roswitha Wirz

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Physikalische Chemie als Einführung in die chemische Technik. Von O. FUCHS. Band 2 der «Grundlagen der chemischen Technik», herausgegeben von H. MOHLER und O. FUCHS. 496 Seiten. Verlag H. R. Sauerländer & Co., Aarau und Frankfurt am Main 1957. Gebunden DM 37.–. – Bei der außerordentlichen Vielseitigkeit der heutigen chemischen Technik ist die Herausarbeitung der Grundlagen, welche den zahlreichen Zweigen der chemischen Industrie gemeinsam sind, von größter Wichtigkeit. Daß dazu auch eine Darstellung der physikalischen Chemie gehört, welche auf die Bedürfnisse der in diesen Gebieten tätigen Chemiker, Ingenieure und Physiker zugeschnitten ist, muß kaum besonders hervorgehoben werden. Der vorliegende zweite Band der Buchreihe «Grundlagen der chemischen Technik» füllt hier eine fühlbare Lücke im deutschen Schrifttum. – In einer sehr klaren Weise, die auch dem mit chemischen Begriffen weniger vertrauten Ingenieur leicht verständlich sein dürfte, werden zunächst die chemischen Elemente, der Aufbau der Atome usw., später die Struktur der Festkörper und Flüssigkeiten behandelt. Die Abschnitte über die thermodynamischen Grundlagen sind dagegen an einigen Stellen nicht mit der wünschbaren Präzision formuliert worden. So wird das chemische Potential definiert als die Ableitung des thermodynamischen Potentials nach dem Molenbruch (statt, wie üblich, nach der Molzahl) (S. 160), was zur Folge hat, daß einige der später angegebenen Gleichungen (Gl. 7.16, 7.18) nicht richtig sind. – Eine der wichtigsten Anwendungen der physikalischen Chemie auf technische Probleme ist die Voraussage, welche die Gleichgewichtslehre zu machen gestattet, ob eine gegebene Reaktion möglich ist bzw. wie weit sie bestenfalls ablaufen kann. Dementsprechend wird der Besprechung der physikalischen und chemischen Gleichgewichte ein breiter Platz eingeräumt, wobei auch einige gut ausgesuchte Beispiele durchgerechnet werden. Das Verhalten realer Gase und die Thermodynamik der Mischphasen kommen ebenfalls ausführlich zur Sprache. Sehr zu begrüßen ist, daß die Besonderheiten der Reaktionen im festen Zustand und die andersartigen Eigenschaften der Stoffe an der Phasengrenzfläche, die in der heutigen Technik eine so wesentliche Rolle spielen, recht eingehend berücksichtigt worden sind. Je ein Kapitel ist ferner der Strahlungschemie und der Elektrochemie gewidmet, wobei auch die Vorgänge der Korrosion auf moderner Grundlage diskutiert werden. Den Abschluß bildet ein ausführliches Kapitel über chemische Kinetik. – Wertvoll für den Leser dürften auch die geschickt ausgewählten Hinweise auf die Originalliteratur sein. Druck und Ausstattung des Buches sind ausgezeichnet. Dem Chemiker oder Ingenieur, der mit der chemischen Technik in engerer Beziehung steht und sich für die Grundlagen seines Faches interessiert, kann es sehr empfohlen werden. *N. Ibl*

ABC des Molkereilaboratoriums. Von E. MUNDINGER. Anleitung zur Durchführung der gebräuchlichsten Untersuchungsverfahren für Milch und Milcherzeugnisse. Zweite, verbesserte und erweiterte Auflage des früher vom Laboratorium der Paul Funke & Co. GmbH, Berlin-West, herausgegebenen Buches. VIII + 336 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1956. Ganzleinen DM 28.50. – Das leicht verständlich geschriebene Buch gibt eine Darstellung über die Einrichtung eines milchwirtschaftlichen Laboratoriums und über die für die milchwirtschaftliche Praxis wichtigsten Untersuchungsmethoden. Es ist weniger für das wissenschaftliche Laboratorium, sondern eher für die Molkereipraxis bestimmt und ist eine Anleitung für Molkereischullehrer, Molkereimeister, Inspektoren und Kontrollbeamte. – Die im ersten, allgemeinen Teil auf 40 Seiten gegebene und mit zahlreichen Abbildungen versehene Anleitung für den Bau und die Einrichtung eines Molkereilaboratoriums, das für die Vornahme von chemischen, physikalisch-chemischen und mikrobiologischen Untersuchungen dienen soll, ist sehr nützlich. Im milchwirtschaftlichen Teil finden die Methoden zur Prüfung der Milch auf gesundheitliche Beschaffenheit und auf Veränderungen nach dem Melken eine ausführliche Darstellung. Es folgen Anleitungen über die Bestimmung der wichtigsten Milchbestandteile, wie Fett, Eiweiß und Milchzucker, und für den Nachweis von Fälschungen. Umfangreich sind die Kapitel über die Untersuchung von Milcherzeugnissen, wie Magermilch, Buttermilch, Molke, Milchkonserven, Rahm, Butter, Käse, Quark, Sauermilch, Kakaotrunk und Sterilmilch. – Zu bemerken ist, daß einige Untersuchungsmethoden, wie z. B. die des Nachweises von Ziegenmilch in Kuhmilch oder von Kuhmilch in Frauenmilch, nur andeutungsweise genannt sind. Bei der Bestimmung der Dichte der Milch blieb unbeachtet, daß die Messung heute in vielen Ländern bei 20 °C vorgenommen wird und die Milch unmittelbar vor der Messung auf 40 °C erwärmt und auf die Meßtemperatur abgekühlt werden soll. Die der Dichtebestimmung von 20 °C entsprechenden Formeln für die Berechnung der Trockensubstanz blieb damit auch weg. In der Bestimmung des Fettgehaltes von Magermilch wurde das Hauptgewicht auf die butyrometrischen Methoden gelegt. Die Angabe, daß die neuesten Zentrifugen die Milch bis auf 0,02% zu entrahmen vermögen, stützt sich offenbar auf butyrometrisch ermittelte Fettgehalte. Die dadurch zu niedrig ausfallenden Fettgehalte täuschen eine hohe Entrahmungsschärfe vor, wodurch die in der Frage der Beurteilung der Leistung von Zentrifugen bestehende Verwirrung nur vergrößert wird. Grundsätzlich sollte hier nur auf den nach der Methode RÖSE-GOTTLIEB ermittelten Fettgehalt abgestellt werden. Auch bei der Buttermilch ergibt die nach der GERBER-Methode vorgenommene Fettgehalts-

bestimmung zu niedrige Werte. – Für die schweizerischen Kontroll- und Untersuchungslaboratorien sind selbstverständlich unsere eigenen Analysenvorschriften und Standardmethoden maßgebend, wie sie im Schweizerischen Lebensmittelbuch beschrieben oder durch besondere Reglemente vereinbart sind. – Trotz diesen einschränkenden Bemerkungen vermag die vorliegende Neuausgabe der milchwirtschaftlichen Praxis gute Dienste zu leisten. *H. Hostettler*

Histochemische Methoden, Lfg. 11. Herausgegeben von W. LIPP. 24 Seiten. Verlag Oldenbourg, München 1956. Geheftet DM 6.–. – Einleitend werden die Arbeitsvorschriften zur Gewinnung von kristalliner Pankreas-Desoxyribonuklease (M. KUNITZ, 1950) und von gereinigter Thymus-Desoxyribonuklease (M. WEBB, 1953b) gegeben. Die Verwendung dieser Fermente zur selektiven Entfernung von Desoxyribonukleinsäure in histologischen Präparaten wird auf Grund der neuesten Erfahrungen beschrieben. Den Angaben über die zuweilen auch verwendete Perchlorsäure-Extraktion ist zu entnehmen, daß bei dieser Methode Desoxy- und Ribonukleinsäuren abgebaut werden. Zur Unterscheidung der Nukleinsäuren ist die spezifische Extraktion von Ribonukleinsäure mittels Ribonuklease vorzuziehen; Einzelheiten über diese Methode enthält der letzte Abschnitt. Nützlich sind die zahlreichen Hinweise auf neuere Originalarbeiten. *R. Weber*

Heterocyclic Compounds, Vol. 6. Von R. C. ELDERFIELD. VII + 753 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1957. Gebunden $ 25.00. – Vor kurzer Zeit wurde an dieser Stelle der 5. Band von ELDERFIELDS *Heterocyclic Compounds* besprochen, der die heterozyklischen 5 Ringe mit 2 Heteroatomen und deren Benzoderivate umfaßte. Bereits liegt nun auch der Band 6 der Buchfolge vor, der die Literatur über heterozyklische Sechsringverbindungen mit 2 Heteroatomen und ihre Benzoderivate enthält. Was beim Band 5 betont wurde, nämlich die Notwendigkeit für den synthetisch tätigen Chemiker, gute, grundlegende Zusammenfassung neuesten Datums mit neuester Literatur zu haben, die gleichzeitig auch in einer souveränen Weise die wichtigsten Resultate weit zurückliegender Arbeiten vermitteln, gilt auch für dieses Werk. Man darf wohl annehmen, daß diese Voraussetzungen recht weitgehend erreicht worden sind. Band 6 erschließt weitere, sehr wichtige Heteroringsysteme, nämlich die Pyridazine und ihre Benzoderivate, also Cinnoline und Phtalazine, die Pyrimidine und ihre Benzoderivate, nämlich die Chinazoline, die Pyrazine und ihre Benzoderivate, die Chinoxaline, sowie die 3 Ringsysteme der Phenazine, Phenoxazine und der Phenothiazine, während die Dioxane, Oxazine, Thiazine noch von geringerer Bedeutung sind. Die Darstellung der Formeln ist sauber und – vielleicht im Gegensatz zu einigen Kapiteln in Band 5 – durchwegs so, daß der Reaktionsweg zum Endprodukt leicht ersichtlich wird. – So dürften diese zwei Bände 5 und 6, wie ihre Vorgänger, ein unentbehrliches Rüstzeug darstellen. *A. Marxer*

The First One Hundred and Fifty Years. A History of John Wiley and Sons, Incorporated, 1807–1957. XXV + 242 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1957. Gebunden $ 7.50. – Der weltbekannte Verlag wissenschaftlicher Literatur feiert in diesem Jahr sein hundertfünfzigjähriges Bestehen. CHARLES WILEY, der Gründer, und sein Sohn JOHN verlegten vorerst meist schöngeistige Literatur. Immer mehr produzierten sie aber Werke für den wissenschaftlichen und technischen Sektor. Seit 1944 sind vor allem viele wichtige Bücher erschienen, die die Chemiker der ganzen Welt interessieren. 1956 übernahm mit W. BRADFORD WILEY die fünfte Generation der Wiley die Leitung des Verlages. – Der splendid ausgestattete Jubiläumsband bietet in dreißig Aufsätzen Einblicke in die Geschichte, den Aufbau und die Entwicklung des Verlages; besonders interessant ist die ausführliche Würdigung der wichtigsten Werke der verschiedenen Wissensgebiete. *S.*

Essays in Biochemistry. Herausgegeben von S. GRAFF. X + 345 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1956. Gebunden $ 6.50. – Die vorliegenden 25 Essays sind von 27 ehemaligen Mitarbeitern von Professor CLARKE, Columbia University, New York, geschrieben worden. Zum Teil handelt es sich um kritische Betrachtungen über den gegenwärtigen Stand der Forschung und zum Teil um interessante, anregende Spekulationen. Zur Sprache kommen folgende Themen: Stoffwechselprodukte von Basidiomyceten, Desoxyribonukleinsäure, Biosynthese von verzweigten Kohlenstoffketten, induzierte Bildung von Bakteriophagen, Blutplasmaersatz, Bemerkungen über Proteinkomplexe, unkontrolliertes Wachstum, Biochemie der Steroidhormone, Bakteriophagen, Biosynthese der Peptidbindung, Krebsproblem, Lipoid-Stoffwechsel, Chemie der Tetrazole als Carbonsäureanaloge, asymmetrische Reaktionen, Effekt von Glucose auf den Stoffwechsel des Stickstoffs, Konformation und biologische Aktivität am Beispiel der Inosite, Ferritin, biosynthetische Mechanismen zur Stickstoffübertragung, die Rolle der Teilchengröße bei Fermenten, Biosynthese der Porphyrine, Kohlehydrate und Biosynthese aromatischer Verbindungen, Strukturaufklärung von Eiweißstoffen, Turnover von Glykogen, *Veratrum*-Alkaloide und chemische Basis der Vererbung. Die Essays bieten jedem biochemisch interessierten Leser eine gehaltvolle, abwechslungsreiche und leicht lesbare Lektüre. Es ist erfreulich, daß der Versuch gewagt worden ist, in dieser Form einen Überblick über aktuellste Fragen der Biochemie zu vermitteln. *M. Brenner*

Allgemeine und angewandte Kolloidkunde, Band 1. Von E. MANEGOLD. 925 + XII Seiten. Straßenbau, Chemie und Technik Verlagsgesellschaft m.b.H., Heidelberg 1956. Gebunden DM 130.–. – Der Autor dieses umfassenden Werkes wendet sich in erster Linie an den Techniker, der keine Gelegenheit hatte, sich auf einer Hochschule in der Kolloidkunde theoretisch und praktisch auszubilden. Das Buch zeichnet sich durch streng systematische Gliederung seines Inhaltes aus. Der Verfasser teilt das gesamte Wissensgebiet in drei Abschnitte: 1. die Einheiten, 2. die Systeme und 3. die Systemzusammenhänge. Er unterscheidet Korpuskular-, Linear-, Planar- und Kapillarsysteme (von denen die drei ersten im vorliegenden Band besprochen werden). MANEGOLDS *Kolloidkunde* verrät die enge Verbundenheit des Autors mit dem behandelten Stoff. Das Buch ist fesselnd geschrieben und vermittelt eine Fülle von Wissenswertem: Physik, Chemie und Technologie der Kolloidwissenschaft kommen in gleichem Maße zu ihrem Recht. Das reiche Anschauungsmaterial ergänzt und belebt die textliche Darstellung. Der Verfasser hat in seinem Werk auch die Erkenntnisse der letzten Jahre einbezogen. Er schafft eine Reihe neuer Begriffe, deren Formulierung treffend ist. Ob jedoch der Ersatz bereits bestehender Begriffe durch neue nicht zu einer Verwirrung führen kann, muß dahingestellt bleiben. So ersetzt z. B. MANEGOLD (mit stichhaltiger Begründung) die von OSTWALD eingeführten Bezeichnungen «lamellar» und «fibrillar» durch «planar» und «linear». Es ist schade, daß MANEGOLD, außer den Namen der Autoren, nicht auch genaue Hinweise über die verarbeitete Originalliteratur gibt. Der erste Band der Kolloidkunde steht inhaltlich auf hoher Stufe und kann als wertvolle Bereicherung der kolloidwissenschaftlichen und -technischen Literatur allen Interessenten warm empfohlen werden. Mit Spannung sehen wir dem Erscheinen des zweiten Bandes entgegen, der, wie wir hoffen, ein ausführliches alphabetisches Sachregister enthalten wird. Erst ein solches ermöglicht die uneingeschränkte Benutzung des neuen Standardwerkes der Kolloidkunde. *H. Ammann*

Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 15. Von R. E. KIRK und D. F. OTHMER. XIV + 936 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1956. Gebunden $ 30.00. – Das in englischer Sprache verfaßte, weitverbreitete und in Chemikerkreisen hochgeschätzte enzyklopädische Werk findet mit dem vorliegenden 15. Band seinen Abschluß. Die thematische Behandlung der Stichworte «Wachse bis Zymosterol» nimmt nur rund ein Drittel des Buches in Anspruch. U. a. wurden folgenden Gebieten ausführliche Abschnitte gewidmet: Unkrautvertilgung, Schweißtechnik, Wein, Holz, Wolle, Strukturuntersuchungen mit Röntgenstrahlen, Hefe, Zink und Zirkonium. – Das mehr als 600 Seiten umfassende alphabetische Sachregister zum Gesamtwerk vervollständigt den letzten Band und damit die Enzyklopädie. Es enthält in übersichtlicher Gliederung rund 50 000 Titel, dank denen dem Benützer des Lexikons das Nachschlagen zur wahren Freude wird. Der «Kirk-Othmer», dessen erster Band im Jahre 1947 erschien, hat es sich zur Aufgabe gemacht, das Gebiet der chemischen Technologie unter Berücksichtigung der neuesten Fortschritte durch mehr als 1000 aus Industrie und Wissenschaft sorgfältig ausgewählte Experten zur Darstellung zu bringen. Das gesteckte Ziel wurde erreicht. Darüber hinaus ist es den Autoren zweifellos gelungen, die chemische Technologie so eindrücklich und lebendig zu gestalten, daß der Fachmann stets gerne dieses Standardwerk zu Rate ziehen wird. Eine Fortsetzung der Enzyklopädie durch Herausgabe von Ergänzungsbänden ist geplant. Diese sollen über besonders wichtige Fortschritte auf dem Gebiet der chemischen Technologie orientieren. Das Erscheinen des *ersten* Ergänzungsbandes wird bereits für Ende 1957 angekündigt. *H. Ammann*

Chain Reactions. An Introduction. Von F. S. DAINTON. XII + 183 Seiten. Methuen & Co. Ltd., London 1956. Gebunden 15 s. – Das Buch von F. S. DAINTON enthält zunächst eine Einführung in die Theorie zeitlich veränderlicher chemischer Systeme (Kap. I), dann folgt eine Besprechung experimenteller Methoden (Kap. II) und eine Diskussion der chemischen Natur der elementaren Schritte einzelner Typen von Kettenreaktionen (Kap. III). Ziemlich breiter Raum ist der mathematischen Behandlung der Kinetik von Kettenreaktionen gewidmet (Kap. IV, V). Zusammen mit den einleitenden

Kapiteln wird dieses Rüstzeug zur eingehenderen Behandlung zweier typischer und technisch interessanter Klassen von Kettenreaktionen benützt: explosionsartiger Reaktionen einerseits und Additionspolymerisationen andererseits (Kap. VI bzw. VII). – Obgleich das Büchlein einführenden Charakter hat, ist die darin enthaltene Information umfangreich. Die Darstellung der theoretischen Methoden ist auf das Wesentliche beschränkt; für den Studierenden vielleicht etwas knapp, wenn auch elementar gehalten. Analog sind die experimentellen Methoden nur im Prinzip skizziert, ohne technische Details. Die anschließende Liste von Literaturreferaten hat den offensichtlichen Zweck, den Leser bezüglich vertieften Studiums direkt mit den klassischen Quellen in Berührung zu bringen. Dementsprechend ist die Zahl der als Beispiele (etwa zu Kapitel III) diskutierten Kettenreaktionen klein und die Zahl der als Anregung gedachten Hinweise auf Analogie- oder Ausnahmefälle groß. In der Theorie der Kettenreaktion werden in bewährter Weise die einfacheren Systeme mit stationärem oder quasi stationärem Zustand behandelt und erst dann die komplizierten, aber auch mehr Information liefernden Ein- und Ausschaltvorgänge. Die mathematischen Mittel halten sich dabei im Rahmen der Ausbildung des Ingenieurchemikers. Die Vielgestaltigkeit der chemischen Reaktionsmechanismen kommt in den beiden letzten speziellen Kapiteln zum Ausdruck, die auch dem Kenner zahlreiche Anregungen bieten. Die Kurzmonographie Daintons vermittelt die Grundzüge unserer aktuellen Kenntnisse über Kettenreaktionen und ist geeignet, den Studenten zum eingehenden Studium und zu eigenen Arbeiten anzuregen. *Hs. H. Günthard*

Künstliche Organische Farbstoffe und ihre Anwendungen. Von W. Seidenfaden. VII + 256 Seiten. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1957. Gebunden DM 44.50. – Eine Darstellung der Chemie der künstlichen organischen Farbstoffe, sei es in Form einer kurzen Einführung oder eines Handbuches, ist sehr erwünscht, da im deutschen Sprachbereich auf diesem Gebiet seit 1935 kein Buch mehr herausgegeben wurde. W. Seidenfaden (Höchst) hat diese nicht einfache Aufgabe übernommen und auf 250 Seiten einen Überblick über die Farbenchemie gegeben. Das Buch bringt eine große Zahl von Konstitutionen von Farbstoffen, die bis etwa 1939 herauskamen. Da es sich – als Einführung – wohl in erster Linie an Studenten wendet, ist zu bedauern, daß sich das Buch zum größten Teil auf die Aufzählung von Handelsprodukten beschränkt. Wer mit der Ausbildung von Chemikern vertraut ist, weiß, daß die junge Generation von der Farbenchemie den Eindruck einer riesigen Ansammlung von altbekannten Konstitutionen erhält. Das hält sie leider von der Erkenntnis ab, daß die rein chemischen Grundlagen der charakteristischen Reaktionen in der Farbenchemie, der Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe, der physikalisch-chemischen Ursachen der Färbevorgänge und anderer Probleme ein dankbares Feld für moderne wissenschaftliche Methoden sind. Es ist zu bedauern, daß dieses Buch in der erwähnten Richtung wenig in die Tiefe geht. Die Nachkriegsentwicklung würde man von einem Industriechemiker gerne ausführlicher dargestellt sehen. Die außerdeutschen Arbeiten (z. B. Neutrogene, neutralziehende Komplexe) der neuern Zeit sind leider vernachlässigt worden. Für eine Einführung nützlich sind die Literaturhinweise auf zusammenfassende Arbeiten. *H. Zollinger*

Introduction to Structure in Organic Chemistry. Von C. K. Ingold. 200 Seiten. G. Bell & Sons, Ltd., London 1956. Gebunden 20 s. – Überlasteten Chemiestudenten sei zum Trost gleich gesagt, daß es sich hier nicht um ein neues Werk des Vaters der modernen organischen Chemie handelt. Es enthält lediglich die vier ersten Kapitel seines im Jahre 1953 erschienenen Buches *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*. Mit dieser Einführung in das äußerst komplexe Gebiet der Struktur organischer Verbindungen wendet sich der Verfasser an den jungen Chemiestudenten. Obwohl die vier Kapitel (I. Valency and Molecular Structure; II. Interactions between and within Molecules; III. Physical Properties of Molecules; IV. The Aromatic Nucleus) ursprünglich für eine reifere Leserschaft bestimmt waren, sind sie dennoch so einfach und klar gehalten, daß auch Anfänger ohne allzu großen Aufwand in diese komplizierte Materie eindringen können. In Verbindung mit einer klärenden Vorlesung oder andern physikalisch-organischen Lehrbüchern ist das neue Buch sicher eine unschätzbare Bereicherung in der Ausbildung des Chemiestudenten. – Vielleicht darf an dieser Stelle noch auf etwaige leichte Mängel des kleinen Bandes aufmerksam gemacht werden. Da seine vier Kapitel unverändert aus der Gesamtausgabe übernommen worden sind, muß bei einer Kritik des Inhalts auch auf die Rezensionen des Hauptwerkes verwiesen werden. In einer wohlabgewogenen Besprechung machte J. D. Roberts (*J. Amer. Chem. Soc. 75* [1953], 3655) auf die durchgehende Einseitigkeit der Auswahl des Stoffes aufmerksam. So scheinen Autoren wie Mulliken und Coulson bei der Behandlung der chemischen Bindung übergangen worden zu sein. Der Verfasser hält auch an seiner eigenen, heute aber nicht mehr allgemein üblichen Terminologie fest (Mesomerism, Synartetic ion), was leicht zu Verwirrungen führen kann. – Wenn man von diesen Kleinigkeiten absieht und sich stets bewußt ist, daß Ingolds Buch die physikalisch-organische Chemie nur von einem, allerdings weit überragenden Standpunkt aus betrachtet, so darf man sich auf eine faszinierende Lektüre gefaßt machen. *E. Jenny*

Organisation et Rationalisation de l'analyse des Sols. Sammelbericht von 229 Seiten einer Studientagung vom 3. bis 14. Oktober 1955 in Wageningen (Niederlande). Herausgegeben von der OECE, Paris 1956. – Während der letzten 20 Jahre hat die Bodenuntersuchung nach chemischer Schnellmethode zur Bestimmung des Düngebedürfnisses der Böden an Bedeutung zugenommen. Nach einem Bericht über den Besuch verschiedener Bodenuntersuchungslaboratorien werden die Bedingungen für eine zuverlässige Entnahme, Vorbereitung durch Sieben und Trocknen der Proben, die Analyse im engeren Sinne und die Organisation des Düngerberatungsdienstes umschrieben. Auf Grund des *p*H-Wertes, ergänzt durch Bestimmung der Pufferkraft, kann der Kalkbedarf und anhand des ermittelten Gehaltes an leichtlöslichen Nährstoffen, Phosphorsäure und Kali (Löslichkeit in verdünnten Säuren oder Pufferlösungen), die Versorgung der Böden mit diesen Nährstoffen zuverlässig beurteilt werden. Noch fehlen ähnliche Methoden für die Beurteilung der Versorgung mit einzelnen Spurenelementen. Ziel der Bodenuntersuchung ist nicht einfach vermehrter, sondern zweckmäßiger Einsatz der Dünger, was insbesondere in bisher intensiv arbeitenden Betrieben auch Einschränkung im Verbrauch des einen oder andern Nährstoffes heißen kann. Im Interesse der zuverlässigen Interpretation der Analysenzahlen ist die Schaffung einheitlicher Untersuchungsmethoden anzustreben; diese Aufgabe drängt sich um so mehr auf, als der Boden an und für sich schon ein sehr komplexes Untersuchungsobjekt ist.

L. Gisiger

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Die radioaktiven Elemente. Von S. J. Bresler. 348 Seiten. Verlag VEB Technik, Berlin 1957. Gebunden DM 27.–.

Einführung in das organisch-chemische Praktikum. Von E. Hardegger. 130 Seiten. Verlag der VCS, ETH Zürich 1957. Geheftet Fr. 15.80.

Radiation. What It is And How It Affects You. Von J. Schubert und R. E. Lapp. 314 Seiten. Verlag Heinemann, London/Melbourne/Toronto 1957. Gebunden 18 s.

Galvanotechnik, 2. Auflage. Von J. Billiter. VIII + 441 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1957. Gebunden Fr. 67.60.

Thermodynamik, 3. Band, 2. Hälfte: *Graphische Darstellungen und Literatur.* Von H. Zeise. VII + 299 Seiten. Verlag S. Hirzel, Leipzig 1957. Gebunden DM 22.20.

Lithopone. Von E. A. Becker. 164 Seiten. Berliner Union, Stuttgart 1957. Gebunden DM 32.–.

Ion Exchangers in Organic and Biochemistry. Von C. Calmon und T. R. E. Kressman. XIII + 761 Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1957. Gebunden $ 15.–.

Œuvres de Lavoisier. Von R. Fric. Seite 251 bis 536. Verlag Albin Michel, Paris 1957. Geheftet.

Cahiers de synthèse organique, méthodes et tableaux d'application. Von J. Mathieu und A. Allais. XI + 232 Seiten. Masson & Cie, Paris 1957. Gebunden.

Principes de synthèse organique, Introduction au mécanisme des réactions. Von J. Mathieu und A. Allais. X + 598 Seiten. Masson & Cie, Paris 1957. Gebunden.

Pollution des Eaux et de l'Air. Herausgegeben von der OECE. 230 Seiten. Organisation Européenne de Coopération Economique. Paris 1957. Geheftet.

Kalium Symposium 1956. Herausgegeben vom Internationalen Kali-Institut, Bern. XXI + 274 Seiten. Internationales Kali-Institut, 1957. Gebunden.

Chemisorption. Von W. E. Garner. XII + 277 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1957. Gebunden 50 s.

Chromatography, 2. Auflage. Von E. und M. Lederer. XX + 711 Seiten. Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1957. Gebunden hfl. 37.50.

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Arzneimittel

1. Vitamine, Hormone und ähnlich wirkende Mittel (ohne Steroide)

Aktiebolaget Ferrosan, Malmö:

316965 (P 52). Polykondensationsprodukt aus Gentisinsäure und Formaldehyd; hemmt die Hyaluronidasewirkung.

Allen & Hanburys Ltd., London, Boots Pure Drug Co. Ltd., Nottingham, The Britisch Drug Houses Ltd., London, und The Wellcome Foundation Ltd., London:

317690 (P 52). Depot-Insulin-Präparate. Aus Insulin und synthetischen, mindestens zum Teil aus Diaminocarbonsäuren aufgebauten Polypeptiden.

F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel:

318073 (53). Phosphorsäureester des N_1-D-Ribosidonicotinsäureamids; als Bestandteil der Codehydrasen I und II physiologisch wirksam. Man behandelt Tetraacetyl-D-ribose mit Bromwasserstoff, kondensiert die erhaltene Acetobromribose mit Nicotinsäureamid, behandelt das Kondensationsprodukt mit Säure, läßt auf das gebildete N_1-D-Ribosido-nicotinsäureamid-bromid Metaphosphorsäure einwirken und verseift den erhaltenen Triphosphorsäureester zum Monophosphorsäureester.

320582 (53). 2-Methyl-3-phytyl-1,4-naphtohydrochinon-1-monoester; Vitamin-K-Wirkung. Kondensation von 2-Methyl-1,4-naphtohydrochinon-1-monoestern mit Phytol oder Isophytol in Gegenwart saurer Kondensationsmittel.

Asta-Werke AG, Chemische Fabrik, Brackwede (Deutschland):

318635 (P 52) Phosphorsäureester des Diäthylstilböstrols.

Eastman Kodak Company, Rochester (USA):

319775 (P 51). Vitamin-E-aktive gemischte Dicarbonsäureester von Polyäthylenglykolen und Tocopherol bzw. Tocopherylhydrochinonen.

Takeda Pharmaceutical Industries Ltd., Osaka (Japan):

320128 (P 52). Abkömmlinge des Vitamins B_1, welche sich von der Thiolform des Vitamins durch Ersatz der HS-Gruppe durch eine Disulfidgruppe, –S–S–R (R = Kohlenwasserstoffrest), ableiten; ergeben bei Verabreichung *per os* eine rasch eintretende Vitamin-B_1-Wirkung. Umsetzung von Vitamin B_1 mit H–S–R, R–SO–S–R, R–S–S–CN oder R–S–SO_3H.

Novo Terapeutisk Laboratorium A/S, Kopenhagen:

320576 (P 52). Kristallines Kupfer-Insulin. Ausfällung von Insulin beim isoelektrischen Punkt in Gegenwart von Kupferionen.

2. Steroide

American Cyanamid Company, New York:

319781 (P 52). 11β-Oxy-testosteron; androgen wirksam. Erhitzen eines 3-Monoäthers von $\Delta^{3,5}$-3,11β,17β-Trioxyandrostadien in wässeriger Lösung.

N. V. Organon, Oss (Niederlande):

320579 (P 52). Cortison und 11α,17α,21-Trioxy-4-pregnen-3,20-dion. Man lagert an einen Triester des 3β,11α,21-Trioxy-pregnan-20-ons (erhältlich aus Sarmentogenin) Cyanwasserstoff an, spaltet Wasser ab, verseift in dem erhaltenen $\Delta^{17(20)}$-20-Cyanid die Estergruppen in 3- und 21-Stellung oder alle drei Estergruppen, reacyliert die 21-Oxygruppe, spaltet die Cyangruppe oxydativ ab, wodurch die 17α-Oxy-20-keto-Gruppierung gebildet wird, oxydiert zur 3-Keto- bzw. zur 3,11-Diketo-Verbindung und führt durch Halogenierung und Halogenwasserstoffabspaltung eine Doppelbindung in 4-Stellung ein.

Schering AG, Berlin:

320581 (P 52). 3,17-Androstandiole, welche außerdem in 3-Stellung durch einen beliebigen gesättigten oder ungesättigten Alkylrest und in 17-Stellung durch einen solchen mit 1 bis 3 C-Atomen substituiert sind; Antagonisten der gewöhnlichen Sexualhormone. Aus entsprechenden 17-Keto-Verbindungen und Organometallverbindungen.

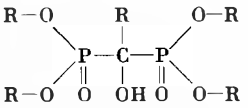
Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main:

320947 (P 52). 17-Oxy-20-keto-steroide. Einwirkung von Jodwasserstoff auf 16,17-Oxido-20-keto-steroide und Reduktion der erhaltenen Jodhydrine.

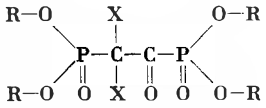
3. Vorwiegend das autonome Nervensystem beeinflussende Mittel

Ciba AG, Basel:

316731 und **318814** (53). Phosphorhaltige Verbindungen der Formeln



und



worin die Reste R gleiche oder verschiedene organische Reste und die X Wasserstoff oder Halogen bedeuten; zeigen zum Teil Hemmwirkung auf Serumcholinesterase (z. T. auch Schädlingsbekämpfungsmittel).

319409 (52). Amide der Colchicinsäure und ihrer N-mono- oder disubstituierten Derivate und Äther; Colchicinwirkung. Umsetzung der entsprechenden Colchicinsäuren oder ihrer Derivate, welche anstelle der sauren Oxygruppe einen andern austauschfähigen Substituenten tragen (z. B. N-Methyl-desacetylcolchicin) mit primären oder sekundären Aminen.

Cilag AG, Schaffhausen:

316969 (P 52). L-Isopropylaminomethyl-3,4-dioxyphenyl-carbinol; broncholytisch wirksam. Aus dem Racemat durch fraktionierte Kristallisation der Salze mit optisch aktiven Säuren.

Farmaceutici Italia S. A., Mailand:

317693 (P 52). Urocanylcholin; stimuliert das Atmungszentrum, in stärkerer Dosis curareähnlich. Man erhitzt eine Lösung des β-Chloräthylesters der α-Chlor-β-imidazolylpropionsäure (Dihydro-urocansäure) mit Trimethylamin im Autoklaven.

Sandoz AG, Basel:

317895 (53). 1-Methyl- und 1-Äthyl-4-(phenyl-thenyl-2′-amino)-piperidin; Antiallergikum. Kondensation von Halogenbenzol mit dem entsprechenden sekundären Thenyl-piperidyl-amin.

320136 (53). 4,5-Dihydro-9-carbäthoxy-indolo(4,3-fg)chinolin; stark oxytocisch wirksam. Man reduziert und acetyliert 4-Methoxy-naphtostyril, verseift das entstandene 1-Acetyl-4-methoxy-benz(cd)-indolin, acetyliert, aminiert nach BUCHERER, kondensiert das gebildete 4-Aminoderivat mit Cyanmalondialdehyd, zyklisiert das erhaltene 1-Acetyl-4-(2′-formyl-2′-cyan-äthylidenamino)-benz(cd)indolin zum 4-Acetyl-4,5-dihydro-9-cyan-indolo(4,3-fg)chinolin und wandelt die Nitrilgruppe unter gleichzeitiger Abspaltung der Acetylgruppe in die Carbäthoxygruppe um.

F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel:

318074 (53). 2-Phenyl-2-cyclohexen-(1)-yl-4-piperidinobutyramid; anticholinergisch wirksam. Verseifung des entsprechenden Butyronitrils.

Takeda Pharmaceutical Industries, Ltd., Osaka (Japan):

318634 (P 51). Ergokryptinin, Agroclavin und Elymoclavin. Saprophytische Kultivierung eines auf *Elymis mollis* TRIN. wachsenden Mutterkornpilzes.

Laboratoires Médial S. A., Genf:

318640 (54). Salze aus 2-Amino- bzw. 2-Methylamino-1-phenylpropan und Barbitursäuren; Weck- und Abmagerungsmittel mit verminderter Erregungswirkung.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

318642 (P 53). 10-(3′-Pyrrolidino-propyl)-phenothiazin.

319064 (P 52). Phenothiazine, welche am Stickstoff durch einen Rest der Formel $-(CH_2)_n-NH-CH_2-R$ substituiert sind (R = Kohlenwasserstoffrest, n = 2 oder 3). Einwirkung von Aldehyden, R–CHO, auf 10-Aminoäthyl- oder 10-Aminopropyl-phenothiazine und Reduktion der erhaltenen SCHIFFschen Basen.

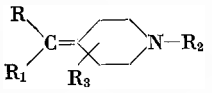
319785 (P 53). Am N-Atom und in den Benzolkernen gegebenenfalls substituierte Phenothiazine (insbesondere N-Aminoalkyl-). Zyklisierung von entsprechenden 2-Amino-2'-halogen-diphenylsulfiden.

J. R. Geigy AG, Basel:

319060 (53). 1-(Imidazolinyl-2'-methyl)- und 1-(Tetrahydropyrimidyl-2'-methyl)-2-aryl-indole und -indoline; Sympathikolytika. Kondensation von 2-Aryl-indolen bzw. -indolinen mit Imidazolinyl- bzw. Tetrahydropyrimidylmethylhalogeniden.

Schering Corporation, Bloofield (USA):

320589 (P 50) Piperidylidenmethane der Formel



worin R und R_1 organische Radikale und R_2 und R_3 Wasserstoff oder organische Radikale bedeuten; Antihistaminika, Analgetika und Ganglienblocker (insbesondere die quaternären Salze). Wasserabspaltung aus den entsprechenden Piperidylcarbinolen.

Troponwerke Dinklage & Co., Köln-Mülheim:

320942 (P 51). N-Aralkyl-1-(*p*-oxy-phenyl)-2-amino-1-butanole.

4. Vorwiegend das zentrale oder periphere Nervensystem beeinflussende Mittel

a) Pyrazoderivate

J. R. Geigy AG, Basel:

317695 (53). 1,2-Diphenyl-4-*n*-butyl-3,5-dioxopyrazolidin; dient insbesondere zur Behandlung von rheumatischen Erkrankungen. Hydrierung der 4-Crotylverbindung (welche durch Kondensation von Hydrazobenzol mit Crotylmalonsäurediäthylester erhältlich ist).

Istituto de Angeli S.p.A., Mailand:

318075 (53). 1,2-Diphenyl-4-*n*-butyl-3,5-dioxo-pyrazolidin. Man läßt einen Malonsäurediäthylester, Hydrazobenzol und ein Butylhalogenid gleichzeitig aufeinander einwirken.

Casella Farbwerke Mainkur AG, Frankfurt am Main:

320584 (P 52). 4-Cyclopentyl- und 4-Cyclopentenyl-1-phenyl-5-pyrazolon, gegebenenfalls in 2-Stellung alkyliert; Antiphlogistika. Kondensation von α-Cyclopentyl- oder α-Cyclopentenyl-acetessigester mit Phenylhydrazin oder N-Alkyl-N'-phenyl-hydrazinen.

b) Andere Stickstoffring-Verbindungen

Donau-Pharmazie GmbH, Linz an der Donau:

316739 (P 52). 2-Mercapto-1,3-di-oxymethyl-imidazole mit ankondensierten Ringen; zentralwirksam. Umsetzung entsprechender o-Diamine mit Schwefelkohlenstoff und Formaldehyd.

Eli Lilly & Co., Indianapolis (USA):

316966 (P 52). 1-Methyl-5-äthyl-5-(1'-äthyl-propyl)-2-thiobarbitursäure; Anästhetikum und Schlafmittel mit kurz andauernder Wirkung. Kondensation von N-Methyl-thioharnstoff mit Äthyl-(1-äthyl-propyl)-cyanessigsäureestern.

Ciba AG, Basel:

317290 (52). Von 2-Alkoxy-chinolin-4-carbonsäuren und Aminen der Formel HNR_1–$(CHR_2$–CHR_3–O–$)_n$–R_4 abgeleitete Carbonsäureamide, wobei die Reste R_1 und R_4 Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffreste, die Reste R_2 und R_3 Wasserstoff oder einer davon Methyl und *n* eine ganze Zahl größer als 1 bedeuten; Anästhetika.

319059 (53). 2-Aryl-3-oxo-6-halogen-2,3-dihydro-pyridazine; Analgetika und Antipyretika. Halogenierung von 2-Aryl-3-oxo-6-oxy-2,3-dihydro- oder 2,3,4,5-tetrahydro-pyridazinen und gegebenenfalls Dehydrierung.

320131 (53). Substituierte 3-Pyridazone; u. a. Analgetika, ferner als Lösungsvermittler für Arzneimittel verwendbar. Aus α-Dicarbonylverbindungen, Carbonsäuren mit reaktionsfähiger Methylengruppe in α-Stellung und höchstens monosubstituiertem Hydrazin.

320132 (53). 1-Phenyl-4-keto-6-alkyl-1,4-dihydropyridazin-3-carbonsäureester; Analeptika.

320133 (53). 2-Diphenylmethyl-piperidin; zentralerregende und Weckwirkung. Hydrierung des entsprechenden Pyridinderivates.

Cilag AG, Schaffhausen:

317305 (P 53). Ester von N-Alkyl-piperidinolen-(4) oder -pyrrolidinolen-(3) und Carbonsäuren der Formel $(R_2,R_3)CH$–$CH(R_1)$-COOH oder der entsprechenden α,β-ungesättigten Carbonsäuren, wobei R_1 Phenyl oder 2-Thienyl, R_2 Methyl oder Äthyl und R_3 Äthyl, Propyl oder Butyl bedeutet; spasmolytisch, zentralanalgetisch und lokalanästhetisch wirksam.

Merck & Co., Inc., Rahway (USA):

318637 (P 52). 6-Alkyl-Δ^6-desoxy-morphine; Analgetika. Abspaltung von Wasser aus 6-Alkyl-dihydromorphinen mittels Thionylchlorid.

F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel:

319784 (53). *N*-Substituierte 3-Oxy-morphinane. Man spaltet aus Äthern des 1-(*p*-Oxy-benzyl)-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydroisochinolins die Äthergruppe ab, setzt mit einem Alkyl-, Alkenyl- oder Aralkylhalogenid um und zyklisiert das gebildete 2-Alkyl-, -Alkenyl- oder -Aralkyl-1-oxybenzyl-octahydrochinolin durch Erwärmen mit Säure.

c) Lokalanästhetika

Cilag AG, Schaffhausen:

318077 (54). β-Amino-buttersäureanilide. Umsetzung von Acetessigsäureaniliden mit Ammoniak oder Aminen und Reduktion.

Rheinpreußen AG für Bergbau und Chemie, Homberg/Niederrhein:

318078/9 (P 51). Aminoalkylester von am N- und O-Atom alkylierter PAS.

Casella Farbwerke Mainkur AG, Frankfurt am Main:

320580 (P 52). In der endständigen Aminogruppe substituiertes 1-Aminoacetylamino-2,4,6-triisopropyl-benzol. Man setzt 2,4,6-Triisopropyl-1-amino-benzol mit Chloracetylchlorid und das Umsetzungsprodukt mit einem primären oder sekundären Amin um.

d) Andere auf das Nervensystem wirkende Mittel

Schering AG, Berlin:

316967 (P 52). Carbaminsäureester von sekundären oder tertiären Äthinylcarbinolen; Hypnotika. Man setzt Phosgen und Ammoniak oder Amine mit sekundären oder tertiären Äthinylcarbinolen um.

Eprova AG, Schaffhausen:

319779 (53). Aminoalkoxyalkyläther des Salicylsäureamids; Analgetika und Antipyretika. Man setzt Diester von Di-oxyalkyläthern einerseits mit Salicylsäure und anderseits mit Ammoniak oder primären, sekundären oder tertiären Aminen um.

The Upjohn Company, Kalamazoo (USA):

320574 (P 52). Bis-[β-(*o*-alkoxy-phenyl)-isopropyl]-amine; anästhetische, antispasmodische, bronchodilatorische und antisekretorische Wirkung. Umsetzung von 1 Mol Alkoxyphenylisopropylamin mit 1 Mol Alkoxyphenylaceton bzw. von 2 Mol Alkoxyphenylaceton mit 1 Mol Ammoniak unter gleichzeitiger Reduktion.

5. Chemotherapeutika

a) Antibiotika

Chas, Pfizer & Co., Inc., Brooklyn:

317698 (P 53) und **319782** (P 52) Tetracyclin. Hydrierung von Chlortetracyclin; direkte Herstellung durch Kultivierung einer neu entdeckten *Streptomyces*-Art.

Løvens kemiske Fabrik ved A. Kongsted, Kopenhagen:

318325 (P 52). Penicillinester. Man setzt ein Salz von Penicillin mit einem Chlorkohlensäureester um und behandelt die erhaltene Verbindung der Formel Pen–COO–COOR mit dem dem gewünschten Ester entsprechenden Alkohol oder Phenol.

Centre National de la Recherche Scientifique, Paris:

318636 (P 52). 2-Dichlormethyl-4-carbalkoxy-5-(*p*-nitrophenyl)-oxazoline. Man kondensiert *p*-Nitro-benzaldehyd mit einem Glykokoll-alkylester und behandelt den erhaltenen Nitrophenylserinester mit einem Dichloracetiminoäther.

Parke, Davis & Co., Detroit:

319062 (P 52) Chloramphenicol. Umsetzung von 1-(*p*-Nitrophenyl-2-amino-propandiol-1,3 mit einem Dichloracetiminoalkyläther.

319783 und **320138** (P 53). Aliphatische 3-Monoester des Chloramphenicols. Man acyliert SCHIFFsche Basen oder Säuresalze des 1-

(*p*-Nitro-phenyl)-2-amino-1,3-propandiols in 3-Stellung und führt alsdann den Dichloracetylrest ein.

Chemie Grünenthal GmbH, Stollberg (Deutschland):

320130 (P 52). Komplexverbindung aus einem Salz des Penicillins mit einem *p*-Amino-benzoesäuredialkylaminoalkylester und einem Streptomycin- oder Dihydrostreptomycinsalz.

318639 (53). Salze aus Penicillin und in 2-Stellung basisch substituierten 1-Aralkyl-benzimidazolen (Antihistaminika).

Olin Mathieson Chemical Corporation, New York:

320134 (P 52). Antibiotikum aus einer neuen *Streptomyces*-Art (Waksman Collection 3628).

American Cyanamid Company, New York:

320948 (P 53). Magnesium- und Calciumsalze von Tetracyclin, Oxytetracyclin und Halogentetracyclinen; für orale Verabreichung geeignet.

b) Isonicotinsäurehydrazide und ähnliche Stoffe

Cilag AG, Schaffhausen:

317304 (53) Alkyläther des Isonicotinsäureoxymethylamids.

F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel:

317689 (P 52). Von durch Oxy-, Alkoxy-, Acyloxy-, Alkylthio-, Arylthio-, Carboxy-, Carbalkoxy-, Acyl-, Dialkylamino- usw. -gruppen substituierten aliphatischen Carbonylverbindungen abgeleitete Isonicotinylhydrazone und ihre Hydrierungsprodukte (Hydrazine).

317691 (P 52) Umsetzungsprodukte aus gegebenenfalls kernsubstituiertem (insbesondere 2-Alkyl-) Isonicotinsäurehydrazid und Formaldehyd; Depotpräparate.

318324 (P 52). Von Isonicotinsäurehydrazid und Ketonen der Formel R_1–CO–R_2 abgeleitete Hydrazone und die entsprechenden Hydrierungsprodukte (Hydrazine), wobei R_1 Alkyl oder Phenyl und R_2 Aryl oder Cycloalkyl bedeuten (die beiden Reste R_1 und R_2 können auch miteinander verbunden sein).

319228 (53). Von durch 1 bis 3 Kohlenwasserstoffreste substituierten Hydrazinen abgeleitete 2-Methyl-pyridin-4-carbonsäurehydrazide.

320127 und **320573** (52). Von Acylaminocarbonsäuren und Isonicotinsäure bzw. 2-Methyl-isonicotinsäure abgeleitete N,N′-Diacylhydrazine. Man setzt ein Acylaminocarbonsäurehydrazid mit einem Halogenid oder dem Anhydrid der Isonicotinsäure oder 2-Methyl-isonicotinsäure oder ein gemischtes Anhydrid einer Acylaminocarbonsäure mit Isonicotinsäure- oder 2-Methyl-isonicotinsäurehydrazid um.

320575 (P 52). Von Isonicotinsäure und substituierten Hydrazinen der Formel R_1NH–NR_2R_3 abgeleitete Hydrazide (R_3 = Alkyl, Alkenyl oder Aralkyl, R_1 und R_2 = Wasserstoff oder wie R_3).

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

317696 (P 52). Komplexverbindungen aus von heterozyklischen Carbonsäuren abgeleiteten Acylhydrazonen und komplexbildenden Metallverbindungen.

319063 (P 52). 2-Pyridyl-(4′)- und 2-(2′-Alkyl-pyridyl-4′)-1,3,4-oxdiazolon-(5). Einwirkung von Phosgen auf gegebenenfalls in 2-Stellung substituiertes Isonicotinsäurehydrazid.

Chemische Fabrik Schweizerhall, Basel:

319412 (53). Komplexes Kobaltosalz des Isonicotinsäurehydrazids.

c) Andere Chemotherapeutika

Knoll AG, Chemische Fabriken, Ludwigshafen am Rhein:

317291 und **320590** (P 52). Salicylsäure-arylamide, die in beiden aromatischen Resten durch Halogen, und zwar mindestens zum Teil durch Brom, substituiert sind; gegen Hauptpilzerkrankungen wirksam.

Österreichische Stickstoffwerke AG, Linz an der Donau:

317295 (P 52). 2-(Arylsulfonamido)-4,6-dialkoxy-1,3,5-triazine, die im Arylrest durch eine stickstoffhaltige Gruppe substituiert sind. Kondensation von entsprechenden Arylsulfonamiden mit 2,4,6-Trialkoxytriazinen.

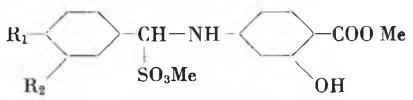
F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel:

317298 (53). 2-Dimethylaminomethyl-4-cyclohexyl-cyclohexanon; fungizid wirksam. Umsetzung von 4-Cyclohexylcyclohexanon mit Formaldehyd und Dimethylamin (MANNICH-Reaktion).

317299 (53). 2-Methyl-4-cyclohexyl-6-methylaminomethyl-phenol; fungizid wirksam. Umsetzung von 2-Methyl-4-cyclohexyl-phenol mit Formaldehyd und Benzylmethylamin und Entbenzylierung.

Casella Farbwerke Mainkur AG, Frankfurt am Main:

317692 (P 52). Derivate von PAS der Formel



worin von den Resten R_1 und R_2 der eine eine Oxy-, der andere eine Alkoxygruppe und Me ein Alkalimetall bedeutet. Aus Oxy-alkoxybenzaldehyden, Alkalisalzen der schwefligen Säure und PAS.

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen:

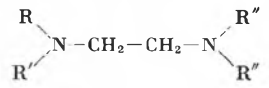
317694 (P 52). 4,3-Pyrrolinochinolin und seine am Pyrrolinstickstoff oder im Chinolinrest substituierten Derivate; amöbizid wirksam. Umsetzung von gegebenenfalls substituierten 4-Halogen-3-(β-halogen-alkyl)-chinolinen mit Ammoniak oder primären Aminen.

319778 und **319788** (P 52). 7-Tertiäraminomethyl-8-oxychinoline, welche in 5-Stellung eine CO-Gruppe direkt oder über eine gegebenenfalls ungesättigte Alkylgruppe hinweg mit einem aromatischen oder heterozyklischen Rest verbunden enthalten; wirksam gegen Amöbeninfektionen. Einwirkung von Formaldehyd und einem sekundären Amin auf die in 7-Stellung unsubstituierten Verbindungen; diejenigen der genannten Verbindungen, welche in 5-Stellung einen Rest der Formel –CO–CH=CH–R (R = aromatischer oder heterozyklischer Rest) aufweisen, werden durch Einwirkung von aromatischen oder heterozyklischen Aldehyden auf die 5-Acetylderivate erhalten.

319780 (P 52). N_1-Aryl-N_1-dihalogenacetyl-semicarbazide; gegen BANG-Infektionen wirksam. Acylierung von N_1-Aryl-semicarbaziden.

Nepera Chemical Co. Inc., Nepera Park (USA):

319061 (P 52). Diamine der Formel



worin R eine Alkylgruppe mit 4 bis 20 C-Atomen, R′ einen gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Rest und R″ Methyl oder Äthyl bedeuten; Bakterizide.

Sterling Drug Inc., New York:

320586 (P 53). N-Benzyl-N-oxyalkyl-dihalogenessigsäureamide, welche im Benzolkern 1 bis 3 Substituenten aufweisen; gegen Amöben wirksam.

Dr. Karl Thomae GmbH, Biberach an der Riß (Deutschland):

320946 (P 52). 4,4′-Dioxy-diphenyl-pyridyl-methane und ihre Ester und Äther; Desinfektionsmittel und Laxativa. Kondensation von Pyridinaldehyden oder Pyridinketonen mit 2 Mol Phenol.

6. Auf die Kreislauforgane oder das Blut wirkende Mittel

Casella Farbwerke Mainkur AG, Frankfurt am Main:

317294 (P 52). Rhodanverbindungen der Formel R–X–Alkyl–SCN, worin R einen Aryl-, Aralkyl- oder heterozyklischen Rest und X Sauerstoff oder eine Alkylaminogruppe bedeutet; blutdrucksenkend. Aus R–X–Alkyl-Halogen und Alkalirhodaniden.

J. R. Geigy AG, Basel:

317297 (53). 2-(*p*-Chlor-phenyl)-indan-1,3-dion; Antikoagulans mit kurz andauernder Wirkung. Man kondensiert Phtalsäureanhydrid mit *p*-Chlor-phenylessigsäure mittels Natriumacetat und behandelt das erhaltene *p*-Chlorbenzalphtalid mit einem Alkalialkoholat.

317301 (53). 2,2′-Carbalkoxymethylen-bis-indandione-(1,3); wirken stark blutgerinnungsverzögernd. Aus 2 Mol Indandion-(1,3) und 1 Mol Glyoxylsäurealkylester.

The Upjohn Company, Kalamazoo (USA):

320578 (P 51). Bz-Oxy-indolyl-(3)-alkylamine; gefäßzusammenziehende Wirkung. Aus den entsprechenden Benzyloxy-Derivaten.

Casella Farbwerke Mainkur AG, Frankfurt am Main:

320583 (P 52). Analoge des 1,4-Dihydrazino-phtalazins, welche anstelle des Benzolkernes ein heterozyklisches Ringsystem aufweisen. Aus heterozyklischen *o*-Dinitrilen und mindestens 3 Mol Hydrazin.

7. Verschiedenes

Ciba AG, Basel:

316970 (53). Azacycloalkanone, deren Oxogruppe in *o*-Stellung zum Ringstickstoffatom liegt und die in der andern *o*-Stellung durch einen tertiären Aminoalkylrest substituiert sind. Einwirkung von Stickstoffwasserstoffsäure auf 2-(tert. Aminoalkyl)-cycloalkanone-(1), die ein Ringglied weniger als der gewünschte Endstoff besitzen.

C. H. Boehringer Sohn, Ingelheim am Rhein:

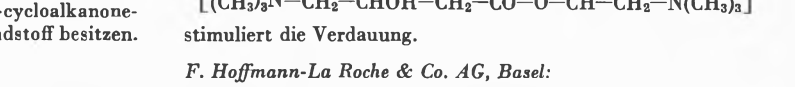
318638 (P 52). Morpholine, die in 2-Stellung durch einen unsubstituierten oder monosubstituierten Phenylrest und außerdem gegebenenfalls in 3- und 5-Stellung durch Alkyl oder Phenyl und in 6-Stellung durch Phenyl substituiert sind. Aus den entsprechend substituierten Diäthanolaminen.

Nepera Chemical Co. Inc., Nepera Park (USA):

319776 (P 52). Kondensationsprodukte aus Dialkylxanthinen und quaternären Ammoniumhydroxyden; leicht löslich in Wasser.

Société des Laboratoires Labaz, Renory-Ougrée (Belgien):

319789 (P 53). Stabiles Derivat des Carnitins der Formel



stimuliert die Verdauung.

F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel:

320585 (53). 1,3-Dialkyl-7-(3-keto-butyl-2)-xanthine; ähnliche Wirkung wie Theophyllin, in Wasser leicht löslich. Umsetzung von 2-Chlorbutanon-3 mit Salzen von 1,3-Dialkylxanthinen.

Farbenfabrik Bayer AG, Leverkusen:

320736 (P 51). Mischpolymerisat aus Acrylsäure und dem trimeren Anlagerungsprodukt von Formaldehyd an Acrylnitril; als Kationenaustauscher gegen Hyperazidität wirksam, ferner auf Grund seines Quellungsvermögens als Abführmittel verwendbar.

W. Hemmeler

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

[R] Cibacron-Farbstoffe

Cibacron-Farbstoffe stellen eine neue, zurzeit aus 8 Originalprodukten der Ciba bestehende Farbstoffklasse dar. Sie geben auf nativen und regenerierten Cellulosefasern Färbungen und Drucke von brillanten Nuancen und sehr hohen Gesamtechtheiten. Charakteristisch für diese Farbstoffe ist die chemische Verbindung, die sie in einfachem Färbe- oder Druckverfahren mit dem Cellulosemolekül eingehen. Diese feste, chemische Bindung mit der Faser erklärt die ausgezeichnete Beständigkeit aller Cibacron-Färbungen und -Drucke von allem gegen mehrfache Kochwäsche. Erwähnenswert sind auch die übrigen Fabrikations- und Tragechtheiten der Cibacron-Farbstoffe.

Die Cibacron-Farbstoffe sind ideale Foulardierfarbstoffe und geben in kontinuierlichen und diskontinuierlichen Verfahren enden- und seitengleiche Färbungen. Im Druck zeichnen sich die Cibacron-Farbstoffe durch vorzügliche Druckeigenschaften aus und ermöglichen die verschiedenartigsten Druckeffekte. Sie lassen sich neben praktisch allen Farbstoffklassen drucken und unter [R] Cibantinklotzfärbungen, Anilinschwarz und Variaminblau reservieren. Die meisten Cibacron-Färbungen sind weiß oder bunt ätzbar.

Cibacron-Farbstoffe stellen lagerbeständige Produkte dar, ebenso sind die daraus hergestellten Klotzlösungen und Druckpasten ausgezeichnet beständig. Cibacron-Farbstoffe lassen sich beliebig miteinander kombinieren, so daß sich neben leuchtenden Nuancen auch gedeckte, echte Modetöne herstellen lassen.

Außer dem Färben von Stückware nach dem Foulardierverfahren ist auch ein Färben von Tricot, Kreuzspulen und Kettbäumen nach dem Ausziehverfahren möglich.

Die einzelnen Cibacron-Typen seien nachstehend kurz charakterisiert:

Cibacronbrillantgelb 3G. Originalprodukt der Ciba. Brillantes, grünstichiges Gelb, hervorragend lichtecht, kochwaschecht, ätzbar, sehr gut für Kunstharzausrüstung geeignet. Gibt mit Cibacrontürkisblau G leuchtende Grüntöne.

Cibacrongelb R. Originalprodukte der Ciba. Klares, sehr rotstichiges Gelb, sehr gut lichtecht, kochwaschecht, ätzbar, sehr gut für Kunstharzausrüstung geeignet.

Cibacronbrillantorange G. Originalprodukt der Ciba. Brillantes Rotorange, gut lichtecht, kochwaschecht, ätzbar, gut für Kunstharzausrüstung geeignet.

Cibacronscharlach 2G. Oirginalprodukt der Ciba. Leuchtendes Scharlach, gut lichtecht, kochwaschecht, ätzbar, sehr gut für Kunstharzausrüstung geeignet.

Cibacronbrillantrot 3B. Originalprodukt der Ciba. Blaustichiges, brillantes Rot, gut lichtecht, kochwaschecht, ätzbar, für Kunstharzausrüstung geeignet.

Cibacronrubin R. Originalprodukt der Ciba. Gedecktes Bordeaux, sehr gut lichtecht, kochwaschecht, ätzbar, sehr gut für Kunstharzausrüstung geeignet.

Cibacronblau 3G. Originalprodukt der Ciba. Hervorragend lichtecht, kochwaschecht, nicht ätzbar, sehr gut für Kunstharzausrüstung geeignet.

Cibacrontürkisblau G. Originalprodukt der Ciba. Sehr gut lichtecht, kochwaschecht, ätzbar, sehr gut für Kunstharzausrüstung geeignet. Gibt mit Cibacronbrillantgelb 3G brillante Grüntöne.

[R] Mikrofix-Farbstoffe

Das Mikrofix-Verfahren ist ein neuartiges, in dem meisten Industrieländern zum Patent angemeldetes einbadiges Färbeverfahren, nach welchem sich auf einfachste Weise auf Geweben und Gewirken der verschiedensten Faserarten, einschließlich Chemiefasern, helle bis mittlere Farbtöne von höchsten Echtheiten erzielen lassen. Die Mikrofix-Farbstoffe sind spezielle, wasserunlösliche Farbstoffpigmente, welche durch ein System von drei Kunstharzbindern, den Mikrofixbindern I, II und III, auf der Ware fixiert werden. Besondere Merkmale der nach dem Mikrofixverfahren hergestellten Färbungen sind die sehr gute bis hervorragende Lichtechtheit in hellen bis hellsten Farbtönen, die gute bis sehr gute Kochwaschechtheit, auch in chlorhaltigen Waschflotten, die gute Trocken- und Naßreibechtheit, die gute bis sehr gute Beständigkeit gegen Trockenreinigungsmittel. Bemerkenswert sind ferner die hervorragende Egalität und Durchfärbung selbst schwerer Gewebequalitäten sowie der in weiten Grenzen variierbare, für ein Pigmentfärbeverfahren erstaunliche Warengriff. Ferner weisen Mikrofix-Färbungen gegenüber ungefärbtem Material eine erhöhte Scheuer- und Schiebefestigkeit sowie eine verringerte Schrumpftendenz auf.

Von den zahlreichen Anwendungsgebieten des Mikrofix-Färbeverfahrens bietet vor allem das Färben von Chemiefasern und deren Mischungen mit anderen Fasern Interesse, weil bisher Methoden fehlten, um darauf in einfachem Verfahren Färbungen von so hohen Echtheiten herzustellen.

Das Mikrofix-Färbeverfahren ermöglicht die Verlegung des Färbens in die Appretur und ist deshalb auch produktionsmäßig und kalkulatorisch interessant. Es ist ferner ein wesentlicher Vorteil des Verfahrens, daß Appreturmittel, Weichmacher und Kunstharze einbadig mit der Mikrofixfärbung kombiniert werden können.

[R] = Registrierte Marke

CHIMIA

Volumen 11 Fasc. 9 1957 Pag. 265–292

Zum fünfundsiebzigjährigen Bestehen der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Ansprache des Präsidenten Dr. Dr. h. c. A. WILHELM

an der Generalversammlung am 29./30. August 1957 auf dem Bürgenstock

I

Aus Anlaß unseres Jubiläums darf es wohl einmal mit aller Deutlichkeit ausgesprochen werden: Die Schweiz in ihrer heutigen gesellschaftlichen Struktur und ihrer Weltgeltung auf wirtschaftlichem Gebiet ist undenkbar ohne die Leistungen der Chemie in den letzten hundert Jahren. Aber ohne die Mannigfaltigkeit des schweizerischen Kulturlebens wäre der chemischen Industrie wiederum die reiche Ernte vorenthalten geblieben, die sie im Laufe dieses Zeitraumes eingebracht hat.

Die Chemie wurde im 19. Jahrhundert zu einem der wichtigsten Kristallisationspunkte des Fortschrittes. Sie erwies sich als eine der Haupteingangspforten für die wissenschaftliche Durchdringung unserer Wirtschaft.

Die ältesten Fabrikationsstätten der schweizerischen chemischen Industrie sind in der Ostschweiz beheimatet. Nur eines der drei Frühwerke, dasjenige der Schiffersleute SCHNORF in Uetikon, entstanden im Jahre 1818, vermochte den Stürmen der Zeit zu trotzen. Nachkommen der Gründerfamilie weilen heute unter uns.

Zwei große Absatzgebiete waren es, die sich der chemischen Industrie zuerst eröffneten: die Textilindustrie und die Landwirtschaft. Das Färben, Bedrucken und Ausrüsten aller Arten von Textilien erweckte von jeher die Neugierde des Chemikers. Seit den heroischen Anfängen unserer Industrie verbindet uns deshalb mit diesem Wirtschaftszweig eine enge Schicksalsgemeinschaft. Es ist symbolisch, daß das Präsidium unserer Gesellschaft viermal von Industriellen der Textilausrüstungsbranche ausgeübt wurde, und zwar 1882 bis 1887 von Herrn J. JENNY-STUDER, 1893 bis 1898 von Herrn C. WEBER-SULZER, 1898 und 1899 von Herrn Dr. W. SCHAEPPI und in den Kriegsjahren 1939 bis 1944 von dem unvergeßlichen Herrn Dr. W. DÜRSTELER in seiner Eigenschaft als geschäftsführender Vizepräsident.

Und weil wir schon von der fachlichen Herkunft der maßgeblichen Persönlichkeiten in unserer Vereinigung sprechen: Ist es nicht bezeichnend, daß schon der zweite Träger des Gesellschaftspräsidiums, Herr Professor GNEHM, der von 1887 bis 1893 amtete, Vizepräsident des Schweizerischen Schulrates war und anschließend die Professur für organische Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule innehatte? Die enge Verbindung mit den schweizerischen Hochschulen ist so alt wie die Gesellschaft selbst: während fünfundsiebzig Jahren haben, praktisch ohne Unterbruch, ein oder mehrere Hochschulvertreter unserem Vorstand angehört. Wir sind besonders glücklich darüber, daß durch diese schöne Tradition im Laufe der Jahrzehnte eine so wohlwollende Haltung der Wissenschafter unserem Verband gegenüber zustande gekommen ist.

In der Epoche der makromolekularen Chemie hat die Zusammenarbeit mit der Textilindustrie nochmals eine gewaltige Vertiefung erfahren. Im Lichte dieser neuen Erkenntnisquelle haben die Färbe- und Ausrüstungsprozesse einen richtungweisenden Einfluß auf die Aufgabenstellung der chemischen Industrie erlangt.

Die zweite wichtige Stammbaumlinie der chemischen Industrie des letzten Jahrhunderts entsprang den Einsichten LIEBIGS in die Fruchtbarkeit des Bodens und in die Ernährungsweise der Pflanzen. Eine aufgeschlossene Bauernsame und eine steigende Zahl chemischer Firmen, die landwirtschaftlich wichtige Chemikalien herstellen und vertreiben, trugen frühzeitig Sorge dafür, daß der Agrikulturchemie auch bei uns eine Pflege zuteil wurde, die das reiche Pflanzenkleid, das unser Land heute schmückt, zu einem der wertvollsten Aktivposten unserer Volkswirtschaft heranwachsen ließ.

Das, was die chemische Industrie in der Schweiz jedoch zu einem tragenden Pfeiler unserer Wirtschaft umgestalten sollte, hatte seinen eigentlichen Ausgangspunkt in den bahnbrechenden Erkenntnissen auf dem Gebiet der Chemie des Kohlenstoffs um die Mitte des 19. Jahrhunderts. Aus den Arbeiten von HOFMANN über den Steinkohlenteer und aus den daraus entwickelten industriellen Herstellungsverfahren von Mauvein in England und Fuchsin in Lyon erblühte in Basel die Industrie, die diese Stadt in einem Jahrhundert zu einem Mekka der organischen Chemie umwandelte. Die Grundlagen entsprangen dem Reagenzglas des Chemikers. Die industrielle Verwirklichung vollzogen weitblickende Unternehmer und kluge Bankleute, die in den Patentschriften nirgends erwähnt sind, die aber im schweizerischen Wirtschaftsleben durch die Klarheit ihrer industriellen Schau ihre eindrucksvollen Spuren bis heute hinterlassen haben.

Die Schlüsselstellung der Farbenindustrie entstand durch den Aufbau eines wirtschaftlichen «Common-

wealth» universeller Natur. Zwei Weltkriege haben dieses Beziehungsnetz nicht zu zertrümmern vermocht. Seine Wurzeln sind heute tiefer als je verankert.

Als verbrauchsorientiert ist sodann die schweizerische Lack- und Firnisindustrie zu bezeichnen. In ihren Denk- und Arbeitsmethoden äußerte sich ursprünglich ein tiefes Mißtrauen gegen die wissenschaftliche Betrachtungsweise. Aber auch diese Industrie ist neuerdings in den Bann der Chemie der hochmolekularen Verbindungen geraten, die sie mit einem ganzen Stammbaum neuer Ausgangsstoffe versorgte und damit eine große Bereicherung der Aufgabenstellung verursachte.

Eine ähnliche Entwicklung machte die bedeutsame, zu den ältesten Zweigen unserer Branche zählende Seifenindustrie durch. In den letzten Jahrzehnten stützte sie sich immer intensiver auf die Erkenntnisse der wissenschaftlichen Forschung und vermochte dadurch ihr jüngstes Betätigungsgebiet, dasjenige der synthetischen Waschmittel, kraftvoll zur Entfaltung zu bringen.

Zu den frühesten bodenständigen Industriezweigen gehört die Holzdestillation, die in waldreichen Gegenden der Schweiz an verschiedenen Standorten betrieben wurde. Aus dem Holz erwuchs in der Celluloseverarbeitung in Attisholz jene chemische Grundlage, die der Papierindustrie zu einer eigenen Rohstoffbasis verhalf. Durch die Forschungsergebnisse auf dem Gebiet der kolloidalen Lösungen hat die Cellulosechemie eine beträchtliche Bereicherung ihres wissenschaftlichen Rüstzeuges gefunden.

In unseren südlichen Alpentälern dient das Holz einem nicht unwichtigen Zweig unserer Industrie als Rohstoff. In Maroggia wird aus dem einheimischen Kastanienholz natürlicher Gerbstoff extrahiert.

Auch der Staat hat eine seiner frühesten fabrikatorischen Betätigungen in Form der Verwertung des Holzes zu Pulverkohle entfaltet. Es fehlt ihm deshalb im Wissen um die Geheimnisse der chemischen Industrie nicht an einer langjährigen Tradition. Ja, er darf sich mit historischer Legitimation auf das Salzbergwerk in Bex berufen, das der Kanton Bern schon im 16. Jahrhundert als Regiebetrieb ausbeutete und das heute vom Kanton Waadt betrieben wird. Es wurde der Vorläufer der seit 1909 im Eigentum der Kantone befindlichen Schweizerischen Rheinsalinen bei Basel, eines Betriebes der öffentlichen Hand, durch den die 1837 durch den unternehmungsfreudigen VON GLENCK am Rhein entdeckten Salzlager nach den modernsten Methoden zur Ausbeutung gelangen.

Ein neues Kapitel der schweizerischen Wirtschaftsgeschichte des letzten Jahrhunderts begründete die Entwicklung der Dynamomaschine und des Elektro-Ofens, der das Thermometer der künstlich erzeugbaren Wärme mit einem Schlag bis zu 3000 Grad Celsius ansteigen ließ. Die chemische Industrie erhielt damit direkten Zugang zu der auf die Sonnenenergie sich gründenden Wasserkraft. Mit der Fernübertragung des Stromes wurde der Pulsschlag der Chemie bis hoch hinauf in die Alpentäler fühlbar. Die Geburtsstunde der Industrie des Aluminiums, des Natriums, des Chlors und des ganzen Stammbaumes seiner Derivate hatte geschlagen. In weiteren Etappen erfolgte die Begründung der Fabrikation von Perchloraten und Persulfaten, des Ferrosiliciums, Ferrochroms sowie des Ferromolybdäns. Mit dem Carbid und dem Acetylen entstand sodann die Basis für die Kondensations- und Polymerisationsprodukte, die als plastische Massen ein neues Zeitalter der Werkstoffe und als synthetische Fasern eine beispiellose Umwälzung in der menschlichen Bekleidung auslösten.

Die Aluminiumindustrie hat – gleich wie die Farbenindustrie – eine weitverzweigte internationale Organisation aufgebaut, die die schweizerische Erfahrungswelt im Reiche der Leichtmetalle in alle Kontinente des Erdballes hinaustrug. Ihr Ursprung liegt in dem Entschluß mutiger Unternehmerpersönlichkeiten, die Energien des Rheinfalls und der Walliser Alpenbäche der epochemachenden Erfindung des französischen Metallurgen HÉROULT nutzbar zu machen, dem im Jahre 1886 die elektrolytische Trennung des Bauxits gelungen war.

Einen Markstein in der Chemie des letzten Jahrhunderts bildete die technische Meisterung der Explosivkraft der Nitrokörper. Basel ist wissenschaftlich an dieser Pionierleistung wesentlich mitbeteiligt, hat doch SCHÖNBEIN während seiner Lehrtätigkeit als Professor an der Universität im Jahre 1846 erstmals Kollodiumwolle hergestellt. Die Erfindung des Dynamits durch NOBEL hat eines der größten Wunder unserer Wirtschaftsentwicklung ermöglicht: die Eröffnung der Gotthardbahn im Jahre 1882, dem Gründungsjahr unserer Gesellschaft.

Die Schweiz hat durch diesen Alpendurchstich ihre in der Geschichte des Mittelalters erworbene Stellung als Hüterin der Übergänge über die Zentralalpen neu gefestigt. Erst durch diese Tat ist sie recht eigentlich das Verbindungsland zwischen Atlantik und Mittelmeer geworden. An dem Aufbau der für die wirtschaftliche Erschließung und die Verteidigung unseres Landes so wichtigen Sprengstoffindustrie ist auch die Fabrik in Dottikon maßgeblich mitbeteiligt.

Das frühzeitige Auftreten des Nobel-Konzerns in der Schweiz ist bezeichnend für die Aufgeschlossenheit unserer Industrie ausländischem Unternehmergeist gegenüber. Nie ist unser Land dem Gefühl der Furcht erlegen, wenn höhere ausländische Technik oder Wissenschaft bei uns Heimatrecht beanspruchte.

Außer NOBEL verdienen in dieser Beziehung besondere Erwähnung die Fabrik am Saut du Day im welschen Jura, die als Ableger des französischen Ugine-Konzerns seit 1889 die Entwicklung elektrochemischer Produkte fördert, sodann der weltbekannte Konzern der Lever Brothers, der 1898 die Sunlight-Fabrik in Olten begründete, und endlich die belgische Solvay-Gruppe, die nach dem Ersten Weltkrieg 1922 die heute vorbildlich organisierte Sodafabrik in Zurzach erwarb. Auch einzelne Firmen der deutschen und italienischen chemischen Indu-

strie sind durch Beteiligungen an Gesellschaften vertreten, die in der Schweiz ihr Domizil besitzen.

Von den wissenschaftlichen Institutionen ausländischen Ursprungs, die in unserem Lande Gastrecht gefunden haben, sind zu erwähnen das Battelle Memorial Institute in Genf, das Monsanto-Laboratorium und das im Aufbau begriffene European Centre des Stanford Institute in Zürich. Sie sind der Ausdruck für die weltumspannende Problemstellung, die sich in der Chemie mehr und mehr Bahn bricht. Außerdem ist diese Entwicklung symptomatisch für die sich infolge der Herausbildung eines gemeinsamen europäischen Marktes auch bei uns abzeichnende Tendenz zur Errichtung europäischer Produktionsstellen durch außereuropäische Firmen und Konzerne. Dieser Vorgang wird beim gegenwärtigen Mangel an Fachleuten mannigfaltige Gleichgewichtsstörungen zur Folge haben, deren Überwindung auch im Aufgabenkreis unserer Gesellschaft eine steigende Rolle spielt.

In Genf, wo von jeher die Luft der weiten Welt wehte, ist im Centre Européen de Recherches Nucléaires (CERN) in den letzten Jahren ein Gemeinschaftswerk entstanden, das alle bisherigen Maßstäbe der wissenschaftlichen Kooperation bei weitem in den Schatten stellt. Die allererste Garnitur europäischer Physiker, Elektroingenieure und von Experten der wissenschaftlichen Forschung haben sich hier zusammengefunden, um die von der Unesco zur Verfügung gestellten finanziellen Mittel der Mesonenforschung in einem Cyclotron von 20 bis 30 Milliarden Elektronenvolt nutzbar zu machen. Soll die schöpferische Leistungsfähigkeit des europäischen Chemikers erhalten bleiben, so werden wir nicht darum herumkommen, in diesem Beispiel der Physiker das Gebot der Stunde zu erkennen.

In das letzte Dezennium des 19. Jahrhunderts fällt die Begründung der Genfer Riechstoffindustrie, der das Interesse für Konstitution und Wirkungsmechanismus der dufterzeugenden pflanzlichen und tierischen Naturstoffe zu Gevatter stand. Die Chemie der ätherischen Öle und der Terpenverbindungen bereicherte das Gesamtgebäude der organischen Chemie besonders in der Richtung hochgliedriger Ringe des Benzols. Ruzicka nennt es in der Jubiläumsschrift des Hauses Firmenich in Genf ein Traumbild, das sowohl der Industrie als auch der Wissenschaft neue Pfade erschlossen hat, die ungewöhnliche Perspektiven des Fortschrittes eröffneten.

Zum Schluß möchten wir einen wichtigen Partner unserer Gesellschaft erwähnen, der ohne Zweifel die älteste chemische Betätigung unserer Bevölkerung symbolisiert: die Verwertung der kostbaren Bestandteile der Milch. Nestlé hat auf diesem Rohstoff sein imposantes, weltweites System ausländischer Fabrikationswerke und Verkaufsgesellschaften errichtet, das schweizerischer Unternehmungsführung Weltruf verliehen hat.

Auch Bern als Sitz der Wander AG hat auf dem diätetischen Gebiet mit den hohes Prestige besitzenden Nährmitteln eine ähnliche weltweite Entwicklung ausgelöst. – Die Nahrungsmittelchemie in ihrer Bedeutung für die Erhaltung und die physische Ertüchtigung der menschlichen Rasse bietet im Lichte der neuzeitlichen Erforschung der Stoffwechselprozesse volle Gewähr dafür, daß auch dieser Industrie namhafte Zukunftsperspektiven gesichert sind.

Wir gelangen so zu der bemerkenswerten Feststellung, daß sich sechs im Charakter nicht identische Zweige der chemischen Industrie völlig verschieden geartete Zugänge zum Weltmarkt eröffneten. Ein immer größerer Teil der Gesamtbevölkerung der Erde schenkt dem schweizerischen Produkt sein Vertrauen. Hier liegt das Geheimnis unserer Widerstandskraft. Hier liegt aber auch die Hoffnung für die Zukunft.

Damit habe ich die eindrucksvolle Silhouette umrissen, in der sich die schweizerische chemische Industrie um die Jahrhundertwende dem Beobachter darbot. Ein spektakulärer Hintergrund hatte diese Leistung ermöglicht. Die gesamte Weltwirtschaft ordnete sich in das Kraftfeld Europa. Die kosmopolitische Zusammenarbeit schuf eine Atmosphäre, die der Unternehmerinitiative auch in unserem Lande freien Lauf ließ. Die Einzelunternehmen wuchsen, Personen- und Aktiengesellschaften entstanden. Es ist nicht von ungefähr, wenn die Gründung unserer Gesellschaft zeitlich fast aufs Jahr mit der Einführung des schweizerischen Obligationenrechts zusammenfiel. Mit ihr erreichte die Vereinheitlichung des Privatrechts in unserem Lande ihren ersten Höhepunkt. Sie hat uns mit einer Institution bedacht, die wie kein zweites Instrument das Räderwerk unserer Wirtschaft in Gang hält.

II

Die Meilensteine unserer Gesellschaftsgeschichte markieren einen schicksalshaften historischen Zyklus. 1882 – unser Gründungsjahr – war das Geburtsjahr des Dreibundes zwischen Deutschland, Italien und Österreich-Ungarn. 1907 – das Jahr unseres 25jährigen Bestehens – war Zeuge des Abschlusses der Triple Entente. Zwei Lager bildeten sich heraus. Der Wettlauf der Nationen um die Begründung großer Kolonialreiche in den außereuropäischen Ländern erhöhte die Spannungen. Sieben Jahre nach unserem ersten Jubiläum brach der Erste Weltkrieg aus.

Die Kriegszeit war eine Notzeit. Die Schweiz sah sich in ihren internationalen Beziehungen auf einen Schlag wesentlich beeinträchtigt. Eine kriegswirtschaftliche Organisation, die sich auf den Durchhaltewillen eines kleinen Volkes und seiner Regierung, aber auch auf die lebendig gebliebene Initiative industrieller Unternehmungen und auf eine wendige und findige Händlerschaft stützen konnte, vermochte die wirtschaftliche Integrität des Landes zu erhalten.

Die chemische Industrie erfuhr auch in diesem zweiten Vierteljahrhundert bedeutende Wandlungen. Es war die Zeit der Verwirklichung der großen Synthesen des

Ammoniaks, des Benzins, des Kautschuks und der Derivate des Acetylens. Durch Beteiligung am «Consortium für elektrochemische Industrie» hatte die Lonza an den Entwicklungsarbeiten für die Verwertung des Acetylens regen Anteil genommen und damit auch unserem Lande eine Basis für diesen wichtigen Zweig der organischen Synthesechemie erarbeitet. Mit der Wasserelektrolyse schuf diese Firma später bei uns die Voraussetzung für die Bindung des Luftstickstoffes nach dem CASALE-Verfahren.

Durch die neuen Forschungsmethoden der physikalischen Chemie, der Thermodynamik und der Reaktionskinetik wurden die Vorgänge bei Stoffumwandlungen meßbar. Die Erkenntnisse auf dem Gebiet der Katalyse verfeinerten die industriellen Arbeitsmethoden. Die Indigosynthese, die in der Schweiz schon vor der Jahrhundertwende durch HEUMANN an der Eidgenössischen Technischen Hochschule und etwas später durch SANDMEYER bei Geigy realisiert worden war, fand in Monthey ihre endgültige industrielle Verwirklichung. In Freiburg entdeckte DE DIESBACH 1928 das Phtalocyanin. ALFRED WERNER, der in Zürich dozierte, wurde mit seiner Koordinationslehre zum maßgebenden Förderer der Komplexchemie. Daraus entstanden mannigfache neue Farbkörper, durch welche die echten Farbstoffgruppen der Küpen- und der Polyazoreihe eine namhafte Bereicherung erfuhren. Besondere Erwähnung verdienen hier die indigoiden Küpenfarben, die sich vom Cyanurchlorid ableitenden Triazinfarbstoffe, die Metallkomplexfarben, die Anthrachinonfarbstoffe, die Alizarine, die Indigosole und in neuester Zeit die Pigment- und die Dispersionsfarbstoffe sowie die kontinuierlich anwendbaren Reaktivfarbstoffe.

Auf dem pharmazeutischen Gebiet bildete sich eine enge Zusammenarbeit mit der Medizin heraus. Die vielversprechenden Forschungsreihen zur Gewinnung biochemisch wirksamer Substanzen wurden in diesem Zeitraum in Angriff genommen. Sie führten zur Chemie der Alkaloide, der Vitamine, der Hormone und eröffneten später die Pforten zu der auf der modernen Bakteriologie und Virusforschung fußenden Chemotherapie. In dem fruchtbaren Boden der schweizerischen chemischen Industrie schlugen alle diese Entdeckungen besonders tiefe Wurzeln. Basel und Zürich wurden die Zentren dieser großangelegten Gemeinschaftsarbeit von Wissenschaft und Wirtschaft. Die pharmazeutische Industrie ist – wie z. B. Siegfried in Zofingen und die Cilag in Schaffhausen – aus den Apotheken hervorgegangen. In der Mehrzahl der Fälle entwickelte sie sich in Anlehnung an die Teerfarbenindustrie, oder aber sie entstand aus selbständigen Firmen, wie z. B. Roche, die sich von Anfang an der Herstellung von Pharmazeutika widmeten. Zu Beginn dieses Jahrhunderts erfuhr sie einen Aufschwung, der ihr weltumfassende Bedeutung verlieh und unserem Lande den höchsten Prestigegewinn dieses Jahrhunderts eintrug.

Der Krieg hatte aber noch eine andere Wirkung.

Wir mußten mit den beschränkten Produktivkräften und kargen Einfuhren haushalten. Dadurch wurden wir in allen Zweigen der Industrie gezwungen, den Unterbau unserer organischen und anorganischen chemischen Industrie wesentlich zu verbreitern.

Aber noch größer als die Veränderung in bezug auf die fabrikatorische Struktur war die Wandlung des Menschen im Betrieb. Nachhaltig wurde fühlbar, wie stark der Erfolg eines Unternehmens vom Einsatz der Persönlichkeit und wie sehr die Lebensfähigkeit der schweizerischen Volkswirtschaft vom Zusammenwirken aller ihrer Glieder abhängt.

Wir wissen es aus der Geschichte unserer Gesellschaft: Die führenden Industriellen sind in diesen Jahren menschlich einander nähergetreten. Aber auch zwischen den Vorgesetzten und den Angestellten und Arbeitern hat sich der Abstand verringert. Auch der Kontakt mit den Behörden intensivierte sich im Laufe des Kriegsgeschehens. Unsere Gesellschaft stand in diesen Jahren unter dem Präsidium von Herrn Dr. LANDOLT, der sich während eines Vierteljahrhunderts – von 1899 bis 1924 – diesem Amt mit großer Hingabe widmete und in der Person von Herrn Dr. BÖNIGER einen hervorragenden Nachfolger fand. Der Sitz der Gesellschaft befand sich während dieser Zeit in Zofingen. Sein kundiger Sekretär war von 1918 bis 1944 der von allen geschätzte Dr. RINGIER. Die Kriegswirtschaft auf dem chemischen Gebiet betreute von 1914 bis 1918 Dr. DIETHELM. Sein hervorragender Mitarbeiter war Herr Dr. VETTER, unser gegenwärtiger Vizepräsident.

In diesen schweren, viel Bekümmernis bewirkenden Jahren von 1914 bis 1918 sind aber auch die Voraussetzungen entstanden, die unseren späteren sozialen Einrichtungen, den Kollektivarbeitsverträgen und der Institution der Arbeiterkommissionen zugrunde liegen. Ihr Ursprung wurzelt in der aus der allgemeinen Wehrpflicht erwachsenen Fürsorgeverantwortung der schweizerischen Unternehmer für die durch den Militärdienst verpflichteten Werksangehörigen.

Das Kriegserlebnis ist in letzter Analyse verantwortlich für die Konzentrationsbewegung, welche nach dem Ersten Weltkrieg die großen chemischen Unternehmen in England, Frankreich, Deutschland, Amerika und in der Schweiz erfaßte. Man hoffte, die Leistungsfähigkeit der Werke zu erhöhen, die Inangriffnahme großer Aufgaben auf dem Wege rationellster Betriebsführung zu beschleunigen. Die Koalition der industriellen Unternehmen in den einzelnen Ländern aktivierte auch die Fühlungnahme auf internationalem Boden.

Diese vielgestaltige Verknüpfung hat in den chemischen Konjunkturverlauf ein Element der Kontinuität hineingetragen. Sie hat den wissenschaftlichen, technischen und kommerziellen Fortschritt gefördert. Sie hat bewirkt, daß der Preisindex der chemischen Produkte überall beträchtlich hinter dem Lebenskostenindex zurückgeblieben ist. Das Ausmaß der produktiven Leistungsfähigkeit der synthetisch arbeitenden Chemie geht

am besten aus folgendem Beispiel hervor: zur Herstellung von einem Kilo Östradiol und einem Kilo Testosteron, die heute synthetisch gewonnen werden, wären Organe von 15 bis 20 Milliarden bzw. von 12 Millionen Tieren notwendig.

Die internationale Zusammenarbeit ist ein konstitutives Element des chemischen Fortschrittes. Sie entspringt dem gleichen Verantwortungsgefühl dem Gesamtinteresse gegenüber wie beispielsweise die Gentleman's Agreements, die unsere Nationalbank zur Regelung des Kapital- und Geldmarktes mit den schweizerischen Banken und Versicherungsgesellschaften abschließt. Wir freuen uns, daß ein so hochangehenes Institut wie die Schweizerische Nationalbank der auf freiem Willensentschluß der Beteiligten zustande kommenden Kooperation in seiner diesjährigen Schrift zum fünfzigsten Jubiläum öffentliche Anerkennung zollt. Der einsichtsvollen Zusammenarbeit zwischen Nationalbank, Bund und Wirtschaft ist es in erster Linie zu verdanken, wenn unsere gesunde Währung einen in Europa einzig dastehenden Kapitalreichtum bewirkte und damit der chemischen Industrie jenes Lebenselement verschaffte, das an Breiten- und Tiefenwirkung alle übrigen materiellen Produktionsfaktoren, die unseren Industriezweig befruchtet haben, bei weitem überragt.

III

Das 50jährige Bestehen unserer Gesellschaft wurde unter Herrn Dr. G. Engi in einem Jahr begangen, das die *Weltgeschichtlichen Betrachtungen* unseres Basler Historikers Jacob Burckhardt auf das lebendigste mitten in unser Gegenwartsgeschehen treten ließ. An einer denkwürdigen Stelle dieses Werkes heißt es: «Die Macht ist an sich böse, gleichviel wer sie ausübt. Sie ist kein Beharren, sondern eine Gier und *eo ipso* unerfüllbar, daher in sich unglücklich und muß andere unglücklich machen.» Der Mißbrauch der Macht wird für den Historiker der Zukunft das Kennzeichen unseres Jahrhunderts sein.

Unser Jubiläum fiel 1932 mitten in die größte Wirtschaftskrise aller Zeiten. Gewaltige Werte fielen der Zerstörung anheim, und ungeheure Ressourcen in aller Welt lagen brach.

In eklatantem Gegensatz zu diesem Marasmus, war es der chemischen Industrie in einer Reihe wichtiger Sektoren auf europäischem Boden gelungen, eine auf dem Prinzip der Fortschrittsentwicklung aller Partner begründete Ordnung zu schaffen, die nicht nur die Schäden autarker Wirtschaftsführung teilweise neutralisierte, sondern auch wirkungsvoll dazu beitrug, den depressiven Folgen der Krise mit tauglichen Mitteln zu begegnen. Aber auch das solideste Netz kommerzieller Beziehungen auf internationaler Ebene vermochte die Katastrophe nicht aufzuhalten. Gleich wie in der Zeit unseres 25jährigen Bestehens im Jahre 1907 dauerte es auch diesmal nur sieben Jahre, bis der Zweite Weltkrieg ausbrach. Das Zerstörungswerk wiederholte sich in vielfach erhöhter Potenz.

Wiederum mußte die Schweiz eine kriegswirtschaftliche Organisation aufbauen, wobei die Chemie das Privilegium genoß, daß ihre heiklen Aufgaben in kompetenter und selbstloser Weise von unserem damaligen Präsidenten und heutigen Ehrenpräsidenten, Herrn Dr. h. c. Carl Koechlin, betreut wurden.

Europa sank in seinem chemischen Produktionspotential im Zweiten Weltkrieg hinter die Vereinigten Staaten und Rußland zurück. Der schweizerischen chemischen Industrie blieb ein solcher Rückschlag weitgehend erspart. Ihr wissenschaftlicher Apparat und ihre produktive Leistungsfähigkeit wurden durch den Krieg nicht wesentlich beeinträchtigt. Was aber heute im Rückblick auf die Geschichte des Zweiten Weltkrieges völlig unglaubbar anmutet, ist die Tatsache, daß das Prinzip unserer politischen Neutralität uns trotz völliger Einkreisung durch einen Kriegspartner die Beziehungen zu beiden Mächtegruppen offen ließ. Das war für die Aufrechterhaltung unserer Verbindungen zu den inzwischen auch fabrikatorisch und kommerziell in Europa und in den überseeischen Ländern beträchtlich ausgebauten Organisationen von besonderer Wichtigkeit. Diese Sachlage mag auch die Erklärung dafür enthalten, daß die Schweiz nach Aufhören der Feindseligkeiten in Europa als erstes Land des Kontinentes die Beziehungen auf internationaler Basis unbelastet wieder fruktifizieren konnte.

So fällt denn der Ausklang der 75jährigen Geschichte unserer Gesellschaft in ein Dezennium, das die Chemie aus der Phase der Zerstörung in ein neues Zeitalter des Aufbaues zurückführte.

Auf dem Gebiet der Physik und der Chemie hatten sich inzwischen grundlegend neue Entwicklungswege angebahnt, deren Folgen heute noch unabsehbar sind. Die Erschließung der faszinierenden Welt der Radioaktivität durch Curie und Rutherford, die zur Entdeckung der spaltbaren Isotopen des Urans sowie des Plutoniums führten, hat in der Folge auch die Spaltungsenergie bestimmter Atome dem menschlichen Willen und der Beherrschung durch seine Technik unterworfen. Chemie und Physik haben sich so zu mächtigen Alliierten zusammengeschlossen.

In der organischen Sphäre erlangte die Chemie der Aminosäuren, der Eiweißstoffe, der Zucker eine für Wissenschaft und Industrie umwälzende Bedeutung. Nachdem unser Mitglied und Freund Staudinger die Systematik der Riesenmoleküle des Kohlenstoffs aufgehellt hatte, war der Weg freigelegt für die durch Polymerisation bewerkstelligte Umwandlung niedermolekularer in hochmolekulare Produkte. Damit erschloß sich das Reich der künstlichen Faserstoffe, der plastischen Massen und des synthetischen Kautschuks. Die Schweiz, arm an Rohstoffen für Massenprodukte, konzentrierte ihre Tätigkeit auf eine Reihe von Spezialerzeugnissen, wie die von der Lonza fabrizierten Polyvinylderivate und die in

der Ciba entwickelten Produkte für die Fabrikation von Melamin- und Äthoxylinkunststoffen.

Die moderne biologische Forschung dringt mit den raffiniertesten experimentellen Methoden immer tiefer in das Geheimnis des Lebendigen vor. Das Forschungsziel richtet sich ebensosehr auf den Chemismus der einfachen Zelle wie auf das Verständnis der kompliziertesten Lebens- und Koordinationsvorgänge im pflanzlichen, tierischen und menschlichen Organismus. Dabei lauscht man mit derselben Spannung auf das Ticken der Lebensuhr, ob sie im gesunden oder im kranken Organismus schlage.

Der Fundus solcher Beobachtungen bildet die Grundlage für die Weiterentwicklung unserer pharmazeutischen Industrie und unserer hochentwickelten Industrie der Schädlingsbekämpfungsmittel. Die führende Stellung, die die schweizerische Chemie auf diesen Gebieten erlangt hat, kommt durch die an KARRER, RUZICKA, REICHSTEIN und MÜLLER verliehenen Nobelpreise zum Ausdruck. Sie äußert sich aber auch besonders augenfällig in den wissenschaftlichen und industriellen Erfolgen auf dem Gebiete der Steroidhormone und der blutdrucksenkenden Pharmaka (Ciba), in den Rheumamitteln und den Kontaktgiften (Geigy), in den Vitaminen (Roche), in den herzaktiven Glucosiden (Sandoz).

Aber auch in der anorganischen Chemie haben sich neue, hochinteressante Entwicklungsmöglichkeiten eröffnet. Die Technik der Gewinnung von Atomenergie, die Fortschritte auf dem Gebiet des Gasturbinenbaus, der Düsenantriebswerke für Flugzeuge und der Raketentechnik sowie die rasche Ausbreitung der Verwendung elektronischer Steuersysteme haben ganz neuartige Anforderungen an die chemische Metallurgie gestellt, die auf die Superreinheit und auf die technische Herstellung seltener, bisher nur wenig beachteter Metalle abzielen. Eine neue Chemie entsteht aus dieser Problematik, und spezifische Ansprüche erwachsen daraus für die Forschungsabteilungen unserer Hochschulen und Industriegesellschaften.

Oft ist das Einzelunternehmen heute nicht mehr stark genug, die Probleme zu bewältigen. Die Herstellung von Kontakten mit interesseverwandten Firmen im In- und Ausland wird zu einer alltäglichen Erscheinung. Das ist vielleicht das charakteristische Merkmal des 20. Jahrhunderts, daß die Einzelwissenschaft ihre Isolierung aufgibt, daß das Teamwork – wobei die Originalität des Gruppenleiters und der Forschungsführung gewahrt bleiben muß – eine stets wachsende Bedeutung erlangt. Wir stehen in der Schweiz mit Bezug auf die Bewältigung der atomwirtschaftlichen Fragen vor wichtigen Entscheiden. Zahlreiche Kommissionen wurden gebildet. Der Swimmingpool-Reaktor in Würenlingen ist im Betrieb. Im Bau und teilweise projektiert sind der Schwerwasserreaktor P 34 in Würenlingen, der für Wärme- oder Energieerzeugung vorgesehene Reaktor der Eidgenössischen Technischen Hochschule, der zur Energieerzeugung vorgesehene Versuchsreaktor in Lausanne sowie ein Leistungsreaktor der führenden schweizerischen Elektrizitätsunternehmungen. Für den Ausbau dieser Reaktoren, für die Unterstützung der Atomforschung an den Universitäten und endlich für die Beteiligung an internationalen Gemeinschaftsaufgaben auf dem Gebiet der Kernphysik sieht der Bund gemäß Äußerungen von Herrn Bundespräsident STREULI für die nächsten fünf Jahre einen Ausgabenetat in der Größenordnung von annähernd 200 Millionen Franken voraus. Es sollen in unserem Land optimale Voraussetzungen für die Ausbildung von Fachleuten für die Kernphysik und die Atomtechnik sowie die damit in Zusammenhang stehenden chemischen Fragen geschaffen und zugleich ein schweizerischer Goodwill auf dem Gebiet der Grundlagenforschung begründet werden. Das setzt eine vernünftige Koordination der Forschungsaufgaben voraus, die nur durch eine gemeinsame Aktion von Wissenschaft und Industrie herbeigeführt werden kann. Sollte eine solche Koordination mißlingen, so verliert die Privatinitiative den Führungsanspruch in bezug auf das Programm der künftigen Entwicklungsarbeiten. Das, was in vielen unserer Nachbarländer infolge Uneinigkeit eingetreten ist, würde sich auch bei uns wiederholen: der Staat träte als Prospektor der Zukunft an die Stelle der Privatindustrie. Herr Dr. h.c. O. ZIPFEL, der Delegierte für Fragen der Atomforschung, sowie Herr Professor VON MURALT, der Betreuer des Nationalfonds, weilen heute unter uns. Wäre es nicht ein wegweisendes Ergebnis unserer Jubiläumsfeier, wenn wir durch die heute und morgen mögliche persönliche Fühlungnahme uns einer Formel annähern könnten, die die Ansprüche der Industrie, der Wissenschaft und des Bundes auf einen gemeinsamen Nenner zu bringen vermöchte?

IV

Von BALFOUR stammt der berühmte Satz, daß die Wissenschaftler mit jener Klasse von Menschen identisch sind, die die Welt grundlegend verändern, ohne es selber zu merken. Die schweizerische Chemie war immer vom Bestreben geleitet, ihren jeweiligen Standort peinlich genau zu kennen. Auch heute, an unserer denkwürdigen Jubiläumsfeier, habe ich mich bemüht, das Erbteil zu schildern, das wir verwalten. Ich bin dabei mit Vorliebe den Gründen nachgegangen, die Aufstieg und Blüte unserer Industrie auslösten.

Vielleicht ist es nun angezeigt, ein paar Worte über unsere Schwächen und die uns drohenden Gefahren hinzuzufügen. Wir müssen uns davor hüten, sie als geringfügig zu betrachten. Bei unserer Aufzählung beschränken wir uns auf die Nachteile, die wir nicht beseitigen können, weil sie entweder der geologischen Struktur oder der geographischen Lage unseres Landes entstammen.

Wir haben keine Kohle, keine Kokereigase, kein Erdgas und kein Erdöl, keine radioaktiven Grundstoffe, keine Erzlagerstätten von Bedeutung, kein Kali, keine

Phosphate, keine Pyrite, keinen elementaren Schwefel. Wir besitzen bis anhin keine unser Land erreichende Pipeline für die Versorgung mit Rohöl oder Benzin. Unsere vielen Freunde aus dem Ausland, die hier versammelt sind, werden uns bestätigen, daß ihre großen Erfolge und ihre weitere Expansion in den kommenden Jahren durch diese Rohstoffquellen maßgeblich beeinflußt werden. *Wir können sie nur durch das menschliche Element kompensieren.*

In keinem Jahr meiner Amtstätigkeit hat es an Stoff gefehlt, meine Auffassungen über die Freiheit der Wirtschaft an praktischen Beispielen zu demonstrieren. Ich möchte diese Tradition auch dieses Jahr nicht durchbrechen.

Im unmittelbaren Blickfeld stehen zwei lebenswichtige Probleme: im Innern die Auseinandersetzung über die Kartellfrage, in der Außenwirtschaft unsere Stellung zur Freihandelszone.

Die soeben publizierte schweizerische Kartellenquête hat ergeben, daß die Chemie nicht zu den Wirtschaftszweigen gehört, die durch ein System von Kartellabreden protegiert werden. Ihr Schutz liegt in dem großen Patrimonium von Fabrikations- und Betriebserfahrungen sowie in dem geistigen Eigentum, über das sie in Form zahlreicher Patente und Marken heute verfügt. Ihre Elastizität wird durch den ihr eigenen Rhythmus der Fortschrittsentwicklung gesichert. Diese Verhältnisse machen es verständlich, wenn über die Opportunität einer Sondergesetzgebung, die das Kartellwesen regeln soll, auch in unserem Industriezweig verschiedene Auffassungen vorhanden sind.

Wollte man ein objektives Urteil über die Auswirkungen der Kartellierung als Ordnungsprinzip in unserer Wirtschaft gewinnen, so müßte man sich zunächst fragen, was mit den durch den Kartellschutz entstandenen Differentialrenten in unserem Lande in Wirklichkeit geschieht. Der Unternehmer, der Gewerbetreibende, der Handelsmann unterhalten mit ihrem Einkommen in angemessenem Rahmen Haus und Hof, sie kleiden ihre Familie sauber und anständig, sie erziehen ihre Kinder in der Richtung einer höheren Gesellschaftsstufe, sie nehmen aktiv am Kulturleben teil, sie versuchen, durch Sparen ihr Haushaltsbudget zu konsolidieren und die Reserven der Unternehmungen zur Krisensicherung ausreichend zu dotieren. Sie wagen da und dort zusätzliche Summen und laufen damit das nicht geringe Risiko der Expansion.

Darin liegt einer der Hauptgründe für die Aufrechterhaltung einer Wirtschaftsstruktur, die auch dem mittleren und kleineren Unternehmen in unserem Land eine kontinuierliche Existenzgrundlage gesichert hat.

Persönlich möchte ich deshalb die Meinung vertreten, daß die Vorschriften unseres Rechts dem Richter Handhabe genug dafür bieten, um die nicht zu leugnenden Mißbräuche des Kartellwesens bei uns wirksam zu bekämpfen. Die Praxis des Bundesgerichts kann das Ihrige dazu beitragen, eine Sondergesetzgebung, die einen neuen Eingriff in unsere freiheitliche Wirtschaftsorganisation zur Folge hätte, zu erübrigen.

Und nun zur Freihandelszone.

Die Mitwirkung der Schweiz an der Integration Europas drängt sich für uns aus der Analyse der schweizerischen chemischen Industrie und aus ihrer geschichtlichen Entwicklung gebieterisch auf. Die Schweiz mit ihren universellen Verbindungen muß sich eine maßgebende Stellung in der europäischen Zukunftsorganisation sichern. Bern und der Vorort, deren kompetenteste Vertreter heute so zahlreich zu uns gekommen sind, unterstützen sich in wirksamster Weise, um dieses Ziel im Interesse unseres Landes und unserer Wirtschaft voll zu verwirklichen.

Was einem in der gegenwärtigen Diskussionsphase Bedenken einflößt, ist die Beobachtung, daß die Integrationsbestrebungen in Europa primär politischen Zielsetzungen gehorchen. Unsere Mitwirkung wird uns über kurz oder lang vor die fundamentale Gewissensfrage stellen, ob wir unsere Souveränität aufrechterhalten können. Ich persönlich habe mich noch nicht zu der von einflußreichen europäischen Politikern vertretenen Ansicht durchringen können, daß der Verzicht auf die eigene Souveränität den Sinn für das Verständnis wahrer Freiheit erst eigentlich beweise. Auch bin ich nach den Erfahrungen der beiden Weltkriege wie viele meiner Mitbürger der Meinung, daß unsere Selbständigkeit nicht eine schweizerische, sondern eine europäische Konstante darstellt.

Die kulturelle Entwicklung unseres Landes darf auf drei Gebieten universale Geltung beanspruchen: Seit drei Jahrhunderten steht sie mit den Leistungen der Basler, Zürcher, Genfer und noch vieler anderer Gelehrter in der vordersten Front der europäischen Geschichte der Naturwissenschaften. – Im Widerstreit zur Napoleonischen Kontinentalsperre, zum europäischen und amerikanischen Protektionismus des 19. Jahrhunderts, zum wirtschaftlichen Nationalismus des 20. Jahrhunderts, hat die Schweiz der Universalität ihrer Auslandsbeziehungen stets den Vorrang vor allen anderen Ordnungsprinzipien eingeräumt. – Endlich hat sie in ihrem sozialen Kräftefeld unter bewußter Aufrechterhaltung der Differenzierung von jeher ein Gleichgewicht angestrebt, in dem alle Klassen an der kulturellen Erziehung, an der politischen Mitverantwortung und an der wirtschaftlichen Wohlstandsbildung teilzunehmen vermochten.

In einem Zeitpunkt, in dem die Welt sich anschickt, diesen Grundsätzen auf internationaler Ebene Geltung zu verleihen, gehört die Schweiz, wo die Begegnung europäischer Sprachen und Rassen staatsbildende Kräfte schuf, in den Brennpunkt der Ingetrationsbestrebungen. Die Wirtschaft wird ihre besten Kräfte in den Dienst dieser Aufgabe stellen. Aber sie möchte in der Sorge um den Erfolg des europäischen Gedankens *eine* fundamentale Bedingung erfüllt wissen:

Der Beitrag der Wirtschaft an die geschichtliche Synthese unseres Landes ist so eminent, daß sie auch in den institutionellen Organen einer europäischen Gruppierung ein gleiches Mitspracherecht beansprucht. Dieses Mitspracherecht ist aber nur vollwertig, wenn es auf dem ministeriellen Niveau eingeräumt wird, dort also, wo die Entscheidungen über die Gestaltung der wirtschaftlichen Zukunft unseres Kontinentes gefällt werden. Es wäre unser Wunsch, daß dieser Anspruch auch von weiteren europäischen Wirtschaftsgruppen erhoben würde.

Als Hauptziel schwebt uns vor, dem heute in so vielen europäischen Ländern herrschenden Planismus das europäische Bürgerrecht zu verweigern.

Wir dürfen die Anwesenheit der Aristoi der europäischen Chemie hier auf dem Bürgenstock nicht ungenützt vorbeigehen lassen. Sie müssen uns mithelfen, für unsere Postulate eine möglichst breite Verankerung zu gewinnen.

Wir kommen zum Schluß.

Den in der öffentlichen Diskussion heute vielfach hervortretenden Pessimismus über Planungsbürokratie, über Kollektivierung der individuellen Kräfte, über den Untergang des Persönlichen können wir nicht teilen, trotzdem auch die Chemie von der Dynamik des Marktes, vom Gedanken der Produktivitätssteigerung beherrscht ist. Unsere Branche hat den Menschen als Ganzes weder in der Eingliederung im Betrieb noch in seiner sozialen Stellung entrechtet. Der Lebensstandard und damit auch die Möglichkeit zur Befriedigung kultureller Ansprüche hat sich für jeden Betriebangehörigen an seinem Platze gehoben, und die sichtbar werdenden Lebensäußerungen verkünden alles andere als den Niedergang des Individuums. Die Totalsynthese eines Wirkstoffes, die Installation eines Hochdruckapparates, die Aufstellung eines Forschungsprogrammes, die Errichtung eines Investitionsbudgets, aber auch die Arbeit im Büro, im Laboratorium und im chemischen Fabrikationsbetrieb sind Aufgaben, die an Selbständigkeit und Unabhängigkeit der Persönlichkeit die höchsten Ansprüche stellen.

Die Führung steht bei uns nicht bei der amorphen Masse. Wir brauchen uns weder der Fatalität des Symbolischen noch der Verantwortungslosigkeit des Unbewußten zu verschreiben. In Analogie zu den Aussagen der Quantentheorie möchten wir eher sagen, daß in der menschlichen Lebensführung genau wie in der Biophysik nicht eine streng kausale, sondern eine statistisch determinierte Norm vorwaltet, welche die freie Willensentscheidung und die sittliche Verantwortung jedes Einzelnen in einem helleren Lichte als je zuvor in der Geschichte der Menschheit erscheinen läßt. Auch die Mutationslehre spricht für die ununterbrochene Schöpfung neuer Individualitäten.

Der Lebensrhythmus pulsiert bei uns ohne dogmatische Verknöcherung, ohne hierarchische Abschließung. Reicher als je zuvor ist die Grundlage unserer Existenz. Aussichtsreicher als je zuvor sind die Möglichkeiten, die vor uns liegen. Die soziale Mobilität ist nicht zugrunde gegangen. Dem Tüchtigen zollt die Schweiz immer noch ihren Tribut. Es ist an uns, mit Mut und Entschlossenheit, mit Energie und Beharrlichkeit die Elite zur Entfaltung zu bringen, die uns auf die *via regis* führt, auf der wir die Unsicherheit der Gegenwart überwinden und den Glauben in die Zukunft zurückgewinnen. Das Jubiläum des 75jährigen Bestehens unserer Gesellschaft möge einen denkwürdigen Markstein auf dem Wege zu diesem hohen Ziele bilden.

Die katalytische Kernreaktion

Von P. Erdős, dipl. Phys. ETH
Physikalisches Institut der ETH

Einem Forschungsbericht der Universität von Kalifornien[1] ist zu entnehmen, daß einigen Physikern die Entdeckung einer neuartigen Kernreaktion, die sogenannte «Katalytische Kernfusion», gelungen ist, die vielleicht für die Gewinnung von Kernenergien äußerst bedeutungsvoll werden könnte. Es handelt sich um die Verschmelzung eines Protons (Wasserstoffkern) mit einem Deuteron (Atomkern des schweren Wasserstoffs) zu einem Heliumkern.

Warum gewinnt man bei einer solchen Reaktion Energie? Diese und damit zusammenhängende Fragen sollen uns zunächst beschäftigen.

A. Energiegewinnung mit Kernreaktionen

Damit eine Kernreaktion zur Energiegewinnung ausgenützt werden kann, muß sie mehr Energie liefern, als zu ihrer Erzeugung gebraucht wird. Im allgemeinen genügt dies jedoch nicht, um auf wirtschaftliche Weise Kernenergie nutzbar zu machen, wie wir im folgenden sehen werden.

Dem italienischen Physiker E. Fermi ist es im Jahre 1942 zum erstenmal gelungen, Kerne der Uranatome in einer kontrollierten Kettenreaktion zu zerstören. Einem Wassertropfen gleich, der erschüttert wird, spaltet sich der Urankern durch die Einwirkung eines Neutrons in zwei Teile, welche mit großer Geschwindigkeit auseinanderfliegen. Die Spaltprodukte werden in der Materie gebremst und erzeugen Wärme, die man in andere Energieformen umwandeln und ausnützen kann. Die große praktische Bedeutung dieses energieliefernden Prozesses liegt bekanntlich darin, daß beim Spaltvorgang noch weitere Neutronen ausgesandt werden, die ihrerseits die Möglichkeit haben, andere Urankerne zu spalten. La-

[1] *Univ. California Rad. Lab. Report 3620* (10. Dezember 1956).

winenartig breitet sich der Spaltungsprozeß in einer sogenannten «Kettenreaktion» aus, die sich ohne Kontrollmaßnahmen in kürzester Zeit zu einer gewaltigen Explosion ausweitet. Gelingt es jedoch, die Zahl der Neutronen, die im Uran herumfliegen, zu kontrollieren, d.h.Neutronen herauszunehmen, sobald die Kernreaktion zu schnell zu werden droht, so haben wir in der Uranspaltung eine Reaktion vor uns, die eine ergiebige Energiequelle darstellt.

Nach diesem Prinzip funktioniert heute schon eine große Zahl von Leistungsreaktoren auf der ganzen Welt. Diese Energiespender werden schon in naher Zukunft eine bedeutende Stellung in der Energiewirtschaft einnehmen.

Es ist aber noch ein ganz anderer Typ von Reaktionen bekannt, der als Energiespender in Frage kommt. Dieser Reaktionstyp ist unter dem Namen Fusion oder Kernverschmelzung bekannt. Die ungeheuren Energien, die entfesselt werden können, sind uns durch die Wirkung der Wasserstoffbombe wohl allzu eindrücklich demonstriert worden.

Während die Uranspaltung zuerst im Laboratorium entdeckt und studiert werden konnte, schien es lange Zeit unmöglich, die Kernverschmelzung im Forschungslaboratorium zu verwirklichen. Das Laboratoriumsexperiment ist natürlich der erste Schritt in der Entwicklung einer Reaktion zu einem wirtschaftlichen Energiegewinnungsprozeß.

Weshalb scheint denn die Verwirklichung der Fusion im Laboratorium auf so große Schwierigkeiten zu stoßen, und weshalb war sie in der Wasserstoffbombe möglich?

Unter Kernfusion versteht man die Verschmelzung von leichten Atomkernen (Wasserstoff, Deuterium [schwerer Wasserstoff], Lithium usw.) zu einem schwereren Kern. Falls es gelingt, ein Proton mit einem schweren Wasserstoffkern zu einem Heliumkern zu vereinigen, wird Energie gewonnen, weil ein Massendefekt entsteht. Der gebildete Heliumkern ist leichter als die beiden Ausgangskerne zusammen. Nach EINSTEIN ist bekanntlich die Materie eine spezielle Form von Energie. Auf unsere Reaktion angewandt, bedeutet dies, daß der Anteil der Protonen- und Deuteronenmasse, die bei der Verschmelzung zu einem Heliumkern verlorengegangen ist, sich in Energie umgewandelt hat. Diese Energie ist es, welche bei der Kernverschmelzung gewonnen werden kann.

Wenn wir nun versuchen, ein Proton einem schweren Wasserstoffatom zu nähern, so wird das ohne Schwierigkeiten möglich sein, solange sich das Proton außerhalb des eigentlichen Atomradius befindet. Das Atom ist ja nach außen neutral und wirkt nicht auf das sich nähernde Proton. Der Atomradius ist aber nichts anderes, als der Radius der den Kern umgebenden Elektronenbahn. Der Abstand vom Kern bis zur Elektronenbahn beträgt 100000 Kernradien. Sobald wir die Kerne näher aneinander heranbringen wollen, machen sich die positiven Kernladungen bemerkbar: Die Kerne stoßen sich ab, und zwar immer stärker, je mehr wir sie einander zu nähern versuchen. Falls es uns gelingen würde, die Kerne mit sehr großer Geschwindigkeit gegeneinander zu schießen, müßten sie sich immer näher kommen, bis sie sich berühren, d.h. bis sie im Bereich der Kernkräfte sind, welche die Teilchen außerordentlich stark anziehen: Die Kernverschmelzung würde eintreten.

Es gibt ein einfaches Mittel, um Teilchen auf große Geschwindigkeit zu bringen. Wir wissen aus der kinetischen Gastheorie, daß die Moleküle eines Gases um so größere Geschwindigkeiten haben, je höher ihre Temperatur ist. Man wird also versuchen, auch im Fall der Kerne durch hohe Temperaturen eine starke Bewegung zu erzwingen. Die Rechnungen zeigen, daß zur Kernfusion Temperaturen von einigen Millionen Grad Celsius notwendig sind. Im Fall der H-Bombe wurden diese Temperaturen durch die Explosion einer Uranbombe erzeugt.

Es liegt auf der Hand, daß es ein besonders schwieriges Problem ist, so hohe Temperaturen im Laboratorium herzustellen.

Es fehlt allerdings nicht an Versuchen, die Kernverschmelzung durch hohe Temperaturen zu verwirklichen. Man hatte gewaltige elektrische Blitze durch gasgefüllte Röhren hindurchgeschickt. Die Gasfüllung der Röhren bestand aus Wasserstoff und schwerem Wasserstoff. Infolge der hohen Temperaturen sind diese Gase vollständig ionisiert, das heißt die Elektronen haben sich von den Atomen abgelöst, so daß das Gas aus einer Mischung frei fliegender Atomkerne und Elektronen besteht. Eine solche Mischung nennt man ein *Plasma*.

Es kann nicht zugelassen werden, daß das durch den elektrischen Blitz erhitzte Plasma die Rohrwandung berührt. Jedes Rohr würde ja bei Temperaturen von Millionen von Graden Celsius verdampfen. Aus diesem Grunde wurde das Plasma durch magnetische Felder zusammengehalten.

Zunächst herrschte der Eindruck, daß diese Experimente von Erfolg gekrönt waren: Man beobachtete Neutronen, die aus dem Rohr traten, als Zeichen einer erfolgten Kernfusion. Später zeigte es sich aber, daß die gewünschten Temperaturen gar nicht erreicht worden sind. Die Kernverschmelzung trat lediglich an einigen winzigen Stellen im Inneren des Plasmas auf, wo infolge des magnetischen Feldes kleine Wirbel entstanden sind. Diese Wirbel wirkten dann wie kleine, aber kräftige Teilchenbeschleuniger von der Art eines Cyclotrons und erzeugten eine örtlich beschränkte Fusion.

B. Das Mesonen-Atom und die katalytische Kernverschmelzung

An der Beschleunigungsmaschine Bevatron der Universität von Kalifornien wurde eine hochinteressante Beobachtung gemacht, welche neue Aspekte auf dem Gebiet der Kernfusion eröffnet. In der sogenannten «Blasenkammer» wurde ein Ereignis beobachtet, das unzweifelhaft als Kernfusion gedeutet werden konnte, und zwar ging die Reaktion ohne Anwendung hoher

Temperaturen vor sich. Es handelt sich um die katalytische Kernverschmelzung.

Die großen Teilchenbeschleuniger der Kernphysik, wie das Cyclotron, Synchrotron und Bevatron, gestatten es, Elementarteilchen herzustellen, welche man früher nur gelegentlich in der kosmischen Strahlung beobachtet hat.

So konnte man auch das μ-Meson erzeugen, ein Teilchen, das zwar schon 1937 durch ANDERSON entdeckt worden ist, aber in seinen Eigenschaften nur wenig bekannt war.

Das μ-Meson ist rund 200mal schwerer als das Elektron, aber 10mal leichter als das Proton oder Neutron. Es gibt μ-Mesonen verschiedener elektrischer Ladung: Wie wir sehen werden, sind nur die negativen μ-Mesonen für die Kernverschmelzung von Bedeutung.

Nach theoretischen Vorhersagen von E. FERMI und E. TELLER wurde in den Jahren 1951/1952 die Entdeckung gemacht, daß ein negatives μ-Meson, das durch die Materie fliegt, plötzlich von einem Atomkern eingefangen und wie ein Elektron zum Umlauf um den Kern gezwungen wird. Da das μ-Meson etwa 200mal schwerer ist als ein Elektron, wird es viel stärker an den Atomkern gebunden. Die Gesetze der Quantenmechanik besagen nämlich, daß der mittlere Abstand eines solchen Teilchens von einem Wasserstoffkern gerade 200mal kleiner ist als der Abstand des Elektrons im Wasserstoffatom, d. h. der Abstand vom Kern beträgt nur noch etwa 250mal den Kerndurchmesser.

Es ist klar, daß sich ein solches «Mesonen-Atom», bei dem also das Elektron durch ein μ-Meson ersetzt ist, viel besser zur Kernverschmelzung eignet als ein gewöhnliches Atom, denn es kann 200mal näher an den zweiten Kern herangebracht werden, ohne daß sich die Abstoßung der Kerne bemerkbar macht. Das μ-Meson wirkt also als «Katalysator» für die Kernfusion. Deshalb wird die Kernverschmelzung mit Hilfe eines Meson-Atoms eine «katalytische» Kernreaktion genannt.

C. Beobachtung der katalytischen Kernverschmelzung in der Blasenkammer

Das Bevatron der Universität von Kalifornien gehört zu den größten bisher gebauten Teilchenbeschleunigern. Die Maschine beschleunigt Protonen bis zu einer Energie von 6,2 Milliarden Elektronvolt. Diese Protonen werden verwendet, um μ-Mesonen zu erzeugen. Die Reaktionen dieser Mesonen werden in der Blasenkammer beobachtet.

Die Blasenkammer ist wohl das jüngste Nachweismittel der Kernphysik für geladene Teilchen. Sie ist erst vier Jahre alt, und geht auf eine Beobachtung des amerikanischen Physikers D. A. GLASER zurück. Er beobachtete nämlich, daß eine überhitzte Flüssigkeit beim Durchgang schneller elektrisch geladener Teilchen plötzlich zum Sieden kommt. Längs der Spur eines Mesons oder eines anderen geladenen Teilchens bilden sich winzige Bläschen, die sich rasch vergrößern und zur Oberfläche aufsteigen. Gelingt es aber, einige Tausendstelsekunden nach dem Teilchendurchgang eine Blitzlichtaufnahme zu machen, so sind im Bilde die Bläschen einer Perlenkette ähnlich erkennbar und bezeichnen die Spur des durchgeflogenen Teilchens.

Als Flüssigkeit der Blasenkammer hat sich bis jetzt Wasserstoff (auf $-235\,°C$ abgekühlt) bewährt. Einmal ist der Wasserstoff das meistgebrauchte Bestrahlungsobjekt für Mesonen. Zudem bremst er die Teilchen wenig, so daß ihre Spuren auf lange Strecken beobachtet werden können, und schließlich sind seine Eigenschaften für die Blasenbildung besonders günstig. Der überhitzte Zustand der Flüssigkeit wird dadurch hergestellt, daß man vor der Aufnahme den Kammerdruck von drei Atmosphären auf eine Atmosphäre erniedrigt. Die Kammer wird gewöhnlich zwischen die Pole eines großen Elektromagneten gebracht, damit aus der Bahnkrümmung der Teilchen ihre Energie bzw. Masse bestimmt werden kann. Dies ist für die Identifizierung der Teilchen wichtig.

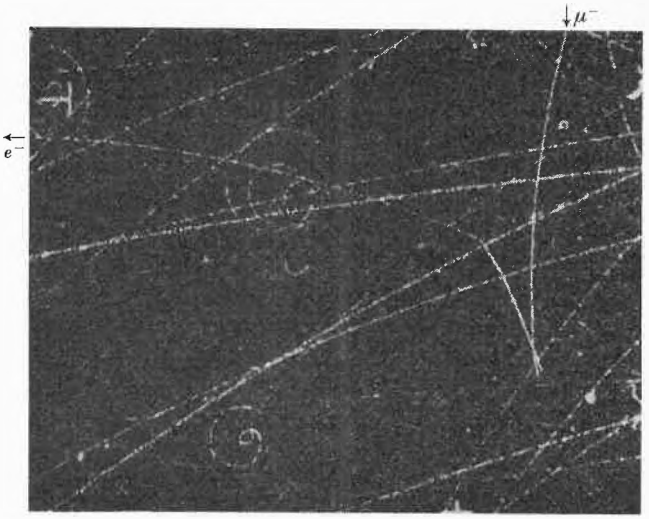


Abb. 1
Beispiel einer durch ein μ-Meson katalysierten H–D-Reaktion[2]

An der Universität von Kalifornien war nun eine Gruppe von Physikern[2] damit beschäftigt, den Zerfall der μ-Mesonen in der Blasenkammer zu untersuchen. Dabei beobachteten sie ein Ereignis, das in Abb. 1 dargestellt ist: Die Blitzlichtaufnahme zeigt eine lange Spur (von oben nach unten, rechts im Bilde), die von der Beschleunigungsmaschine wegführt. Aus der Bahnkrümmung im Magnetfeld konnten sie schließen, daß es sich um ein negativ geladenes μ-Meson handelte. Die Spur hörte plötzlich auf. Dann geschah etwas Unerwartetes. In kleinem Abstand vom Endpunkt der Mesonenspur trat wieder eine Spur auf mit ungefähr derselben Krümmung wie die Mesonenbahn. Plötzlich machte diese Spur einen Knick, von dem eine feine Spur, die aus viel kleineren Blasen besteht, weiterging. Aus der Krüm-

[2] L.W. ALVAREZ, H. BRADNER, F. S. CRAWFORD jr., J. A. CRAWFORD, P. FALK-VAIRANT, M. L. GOOD, J. D. GOW, A. H. ROSENFELD, F. SOLMITZ, M. L. STEVENSON, H. K. TICHO und R. D. TRIPP, *Physic. Rev. 105* (1956) 1127.

mung dieser letzten Spur sah man sofort, daß es sich um ein Teilchen mit negativer Ladung handeln muß. Aus der Tatsache, daß die Spur feiner ist als die Mesonenspur, schließt man ferner, daß sie durch ein leichteres Teilchen erzeugt sein muß: Es kann sich nur um ein Elektron handeln.

Die Forscher interpretierten nun dieses Ereignis als Kernverschmelzung (katalytische Kernfusion). Die Beobachtung wird folgendermaßen erklärt: Am Ende seiner Bahn hat das μ-Meson vom Bevatron ein Wasserstoffatom getroffen und bildet mit seinem Kern ein μ-Mesonen-Atom, das in der Blasenkammer unsichtbar bleibt, weil es elektrisch neutral ist. Das erklärt den Unterbruch zwischen der ersten und zweiten Spur. Das μ-Mesonen-Atom wanderte nur kurze Zeit durch die Kammer, bis es ein schweres Wasserstoffatom trifft. Es bildet ein mesonisches H–D-Molekül, dessen Atomkerne aber bald zu einem Heliumkern verschmolzen werden. Gleichzeitig wird das μ-Meson wieder herausgeworfen und hinterläßt in der Blasenkammer die zweite Spur. Da ein μ-Meson nur etwa 10^{-6} sec lebt, zerfällt es dann rasch in ein Elektron (scharfer Knick am Ende seiner Bahn) und einige Neutrinos. Das Paulische Neutrino ist ein masseloses und elektrisch neutrales Teilchen, welches in der Blasenkammer nicht beobachtet werden kann. Nur elektrisch geladene Teilchen hinterlassen in der Blasenkammer Spuren.

Diese Erklärung wurde zunächst mit Vorsicht aufgenommen, denn obwohl das μ-Meson 200mal näher beim Wasserstoffkern ist als das Elektron des Wasserstoffatoms, beträgt sein mittlerer Abstand immer noch etwa 250 Kerndurchmesser. Von dieser Größe ist auch der mittlere Kernabstand im H–D-Molekül, so daß eine Verschmelzung als unwahrscheinlich erscheint. Aus der Wellennatur der Materie folgt jedoch, daß die zwei Kerne um diesen mittleren Abstand dauernd oszillieren, und sich sogar berühren können. Berühren sich die zwei Kerne, so kann eine Verschmelzung tatsächlich eintreten. Genaue Berechnungen und weitere Versuche zeigten, daß diese Interpretation richtig ist, und daß es sich wirklich um die katalytische Kernverschmelzung handelte.

Diese Kernverschmelzung könnte sich in der Zukunft als eine äußerst interessante Methode zur Gewinnung von Kernenergie erweisen. Dann nämlich, wenn das μ-Meson noch vor seinem Zerfall weitere Kernfusionen erzeugen würde.

Ob sich die Reaktion aber zu einem wirtschaftlichen Prozeß der Kernenergiegewinnung ausbauen läßt, wird sich erst in der Zukunft zeigen. Sicher wird aber auf diesem Gebiet noch eine riesige experimentelle und theoretische Arbeit zu leisten sein.

J. D. Jackson[3] von der Universität von Princeton in den Vereinigten Staaten hat bereits einige theoretische Berechnungen über die katalytische Kernreaktion veröffentlicht. Er hat festgestellt, daß die Zeit, die zur Bildung des μ-Mesonen-Moleküls erforderlich ist, etwa 10^{-8} sec beträgt. Da die mittlere Lebensdauer des μ-Mesons $2{,}2 \cdot 10^{-6}$ sec beträgt, kann es höchstens 100 nacheinanderfolgende Kernfusionen auslösen, bis es zerfällt. Es kann aber auch vorkommen, daß das μ-Meson nach der Verschmelzung den neu entstandenen Heliumkern nicht mehr verläßt, sondern ihn umkreist, und auf diese Weise ein Mesonenatom bildet. Ein solches μ-Meson wird natürlich keine weitere Kernverschmelzungen mehr auslösen können. Dies geschieht allerdings auf 100 Reaktionen nur einmal, so daß ein μ-Meson durchschnittlich trotzdem noch etwa 100 Kernfusionen erzeugen kann. Es ist zu bemerken, daß die Berechnungen von Jackson für ein Gemisch von zwei- und dreifachschwerem Wasserstoff (Deuterium und Tritium) ausgeführt worden sind, da sich dieses Gemisch am besten für die Kernfusion eignet. In einem Gemisch von gewöhnlichem und schwerem Wasserstoff treten wesentlich weniger als 100 aneinanderfolgende Kernverschmelzungen auf.

Es ist noch nicht völlig abgeklärt, warum sich viel häufiger mesonische H–D-Moleküle bilden als mesonische H_2-Moleküle. H. Marschall und Th. Schmidt[4] in Deutschland haben sich eingehend mit dieser Frage beschäftigt. Sie haben Berechnungen durchgeführt, aus denen hervorgeht, daß das mesonische H–D-Molekül außer seinem Grundzustand auch in einem angeregten Zustand gebildet werden kann, also in einem Zustand, in welchem die zwei Atome des H–D-Moleküls eine gegenseitige Schwingungsbewegung ausführen. Ein solcher angeregter Zustand ist beim mesonischen H_2-Molekül nicht möglich. Um ein mesonisches Molekül im angeregten Zustand zu bilden, braucht das mesonische D-Atom, das sich dem H-Atom nähert, eine viel kleinere Energie abzugeben als die Energie, welche zur Bildung des H_2-Moleküls im Grundzustand nötig wäre. Diese Tatsache sollte die Häufigkeit der mesonischen H–D-Moleküle erklären. Die Bildung des H–D-Moleküls wird auch dadurch begünstigt, daß es ein Dipolmoment besitzt, im Gegensatz zum mesonischen H_2-Molekül.

Wie bereits erwähnt, kann ein μ-Meson im günstigsten Falle etwa 100 Kernverschmelzungen katalysieren. Berechnet man die Energie, die durch 100 Kernverschmelzungen gewonnen wird, und vergleicht man sie mit der Energie, die man der Beschleunigungsmaschine zuführen muß, um ein μ-Meson zu erzeugen, so stellt man fest, daß die durch Verschmelzungen gewonnene Energie kleiner ist als die Energie, welche man zur Erzeugung des μ-Mesons im Bevatron benötigt.

In ihrer heutigen Form läßt sich also die katalytische Kernreaktion noch nicht zur Energiegewinnung ausnützen.

Nach Ansicht des amerikanischen Kernforschers Alvarez könnte die katalytische Kernverschmelzung dann zur Energiegewinnung benützt werden, wenn sie

[3] *Physic. Rev. 106* (1957) 330.

[4] *Z. Physik 148* (1957) 233.

nicht durch das kurzlebige μ-Meson, sondern durch ein langlebiges Teilchen mit ähnlichen Eigenschaften katalysiert würde. Ein solches Teilchen ist allerdings gegenwärtig nicht bekannt. In diesem Falle könnten nicht nur 100, sondern entsprechend mehr Kernverschmelzungen durchgeführt werden. Da die Anzahl neuentdeckter Mesonen immer noch im Anstieg begriffen ist, kann man auf die Entdeckung eines solchen Teilchens hoffen.

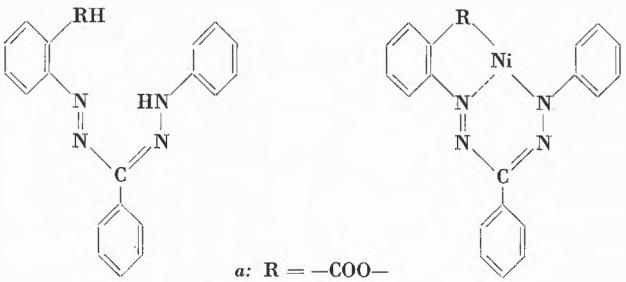
Die Entwicklung auf diesem äußerst interessanten Gebiet der Kernphysik ist heute sehr schnell. Wenn man bedenkt, wie rasch die bestehenden Auffassungen durch eine neue Erkenntnis gewandelt werden, kommt man zum Schluß, daß es in diesem Moment noch verfrüht ist, ein endgültiges Urteil über die Verwendbarkeit der katalytischen Kernfusion zur Energiegewinnung abgeben zu wollen. Dies um so mehr, als der geniale Forscher und eigentliche Begründer der Kernphysik, Lord Rutherford, in den zwanziger Jahren noch die Meinung äußerte, es sei völlig absurd, den Atomkern als eine mögliche Energiequelle zu betrachten. Die Zeit hat das Gegenteil bewiesen.

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Diamagnetische Nickelkomplexe mit Koordinationszahl 3 *

P. Pfeiffer[1], R. Wizinger[2,3] und andere Autoren[4] beschreiben Cu- und Ni-Verbindungen mit drei Liganden pro Metallatom. Wir haben auf Anregung von Herrn Professor Wizinger begonnen, solche Verbindungen physikalisch zu untersuchen. Wir wählten die Nickelkomplexe der Formazyle I*a* (*o*-Carboxyformazylbenzol) und I*b* (*o*-Hydroxyformazylbenzol), denen die Struktur II zugeordnet wird. Ni^{++} besitzt ein magnetisches Moment von 2,8 Bohrschen Magnetonen und ändert beim Einbau in Komplexe je nach Bindungsart die Magnetonenzahl.



a: R = —COO—
b: R = —O—

I II

Wir stellten die Komplexe nach der l. c. [2] gegebenen Vorschrift dar und bestimmten ihre magnetischen Suszeptibilitäten. Beide Verbindungen erwiesen sich als diamagnetisch, sie besitzen somit das magnetische Moment $\mu_{eff} = 0$. Dieses magnetische Verhalten kannte man bisher nur bei planaren Komplexen des zweiwertigen Nickels mit Koordinationszahl 4. Überraschend scheint es für einen Komplex mit drei Liganden.

Deshalb muß geprüft werden, ob in den Komplexen die vierte Koordinationsstelle (z. B. mit Wasser) besetzt ist oder ob eine koordinative Absättigung durch Assoziation stattfindet.

Die nach obiger Vorschrift dargestellten Komplexe enthalten tatsächlich 1 Mol H_2O. Sie geben es jedoch bei 100 °C im Vakuum (10^{-2} mm Hg) ab. Diese scharf getrockneten Substanzen haben wir analysiert und ihre Absorptionsspektren aufgenommen. Wir müssen annehmen, daß zum mindesten in den getrockneten Verbindungen die vierte Koordinationsstelle unbesetzt ist. Ferner sind die wasserfreien Substanzen in organischen Lösungsmitteln löslich, lassen sich daraus kristallisieren und sind im Vakuum sublimierbar. Kryoskopische und ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol ergeben die in Tab. 1 aufgeführten Werte:

Tab. 1

Substanz	kryoskopisch	ebullioskopisch	berechnet
Ni-*o*-Carboxyformazylbenzol (II*a*)	380 ± 30	370 ± 50	400,9
Ni-*o*-Hydroxyformazylbenzol (II*b*)	410 ± 30	330 ± 50	372,9

Somit liegen keine Doppelmoleküle bzw. Makromoleküle vor.

Bemerkenswert ist nun, daß diese wasserfreien und monomolekularen Verbindungen ebenfalls diamagnetisch sind (Tab. 2):

Tab. 2

Substanz	χ	χ_{mol}	μ_{eff}
Ni-*o*-Carboxyformazylbenzol (II*a*)	$-0{,}050 \cdot 10^{-6}$	$-20 \cdot 10^{-6}$	0
Ni-*o*-Hydroxyformazylbenzol (II*b*)	$-0{,}371 \cdot 10^{-6}$	$-138 \cdot 10^{-6}$	0

Substanz II*a* erweist sich auch in absolutem Benzol gelöst als diamagnetisch.

* Vorläufige Mitteilung. Eingegangen am 19. August 1957.

[1] P. Pfeiffer *et al.*, *J. prakt. Chem. 149* (1937) 217.

[2] R. Wizinger und V. Biro, *Helv. Chim. Acta 32* (1949) 901.

[3] R. Wizinger, *Z. Naturforsch. 9b* (1954) 729.

[4] z. B. M. Yamaguchi, *J. Chem. Soc. Japan 74* (1953) 261; Y. Muto, *J. Chem. Soc. Japan 74* (1953) 274, *76* (1955) 1407 zit. in [5].

Wir haben damit folgende Befunde:

1. Verhältnis Komplexbildner : Metall = 1 : 1, keine weiteren Liganden.
2. Einfache, oder nicht stark assoziierte Moleküle.
3. Diamagnetismus.

In diesen Komplexen ist somit das Ni-Atom in neuartiger Weise gebunden.

Cu-Verbindungen mit Koordinationszahl 3 von ähnlichen Komplexbildnern wurden kürzlich[5] magnetochemisch untersucht. Die Autoren stellen «subnormale» magnetische Momente fest und deuten ihre Ergebnisse durch Wechselwirkungen zwischen den Cu-Atomen benachbarter Moleküle.

Eine ausführliche Mitteilung erfolgt voraussichtlich in den *Helv. Chim. Acta.* Einzelheiten wird die Dissertation W. FREIESLEBEN enthalten.

Wir danken Herrn Professor WIZINGER für Anregungen und die Bereitstellung der Komplexbildner, der Ciba-Stiftung in Basel für materielle Unterstützung.

W. FREIESLEBEN und F. GRÜN

Physikalisch-Chemische Anstalt der Universität Basel

[5] M. KISHITA *et al.*, *Naturwiss.* *44* (1957) 372.

Viskosimetrischer Verlauf des enzymatischen Stärkeabbaus

Mit Hilfe eines Drage-Torsionsviscosimeters (System Epprecht) wurde versucht, den enzymatischen Abbau von Kartoffelstärke zu verfolgen. Da mit dem Torsionsviscosimeter leicht zu beliebiger Zeit die Viskosität abgelesen werden kann, eignet sich ein solches Viscosimeter sehr gut für diese Messungen. Allerdings mußten die Messungen jeweils mit diversen Meßkörpern wiederholt werden, weil der ganze Meßbereich größer ist als die Bereiche der einzelnen Meßkörper. Die Zeit Null entspricht stets dem Zeitpunkt, bei dem ein aliquoter Teil einer konzentrierten Enzymlösung der Stärkelösung zugesetzt wurde. Dann wurde weiter in kontinuierlichen Abständen von ein bis zwei Minuten die Viskosität abgelesen. Da die Stärke bis zu einem gewissen Abbaugrad Strukturviskosität zeigt, wurden die Viskositätswerte graphisch auf die Viskosität bei der Schubspannung Null extrapoliert (η_{τ_0}, Abb. 1). Die Schubspannung ergab sich aus der Beziehung

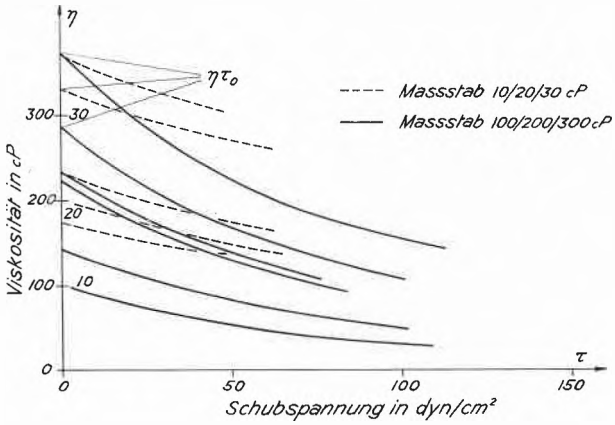


Abb. 1. η/τ-Kurven zur Ermittlung von η_{τ_0}
4 Vol.% Kartoffelstärke

$$\eta = \frac{\tau}{D}$$

η = Viskosität in Poise, τ = Schubspannung in dyn/cm², D = Geschwindigkeitsgradient in sec^{-1}, wobei die D-Werte beim Drage-Viscosimeter für jeden Meßkörper konstant sind.

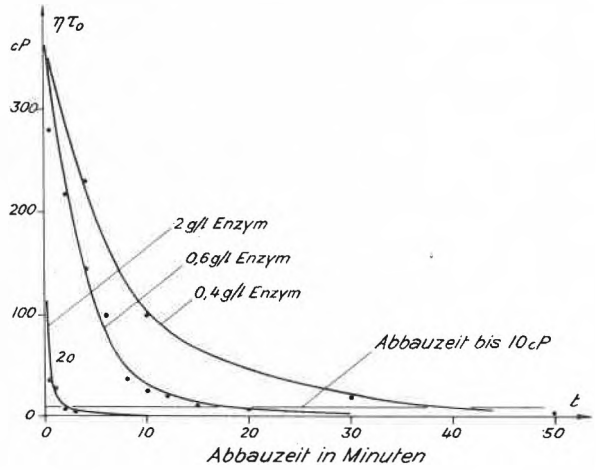


Abb. 2. Viskositätsabfall mit der Abbauzeit

Abb. 2 zeigt den Viskositätsverlauf in Funktion der Abbauzeit. Die Kurven gehorchen approximativ der Grundgleichung

$$\eta_{\tau_0} = b \cdot a^t,$$

worin a, b = Konstanten, η_{τ_0} = Viskosität bei τ_0, t = Abbauzeit in Minuten, allerdings ohne Berücksichtigung des ungenauen Viskositätsabfalles zu Beginn der Messung.

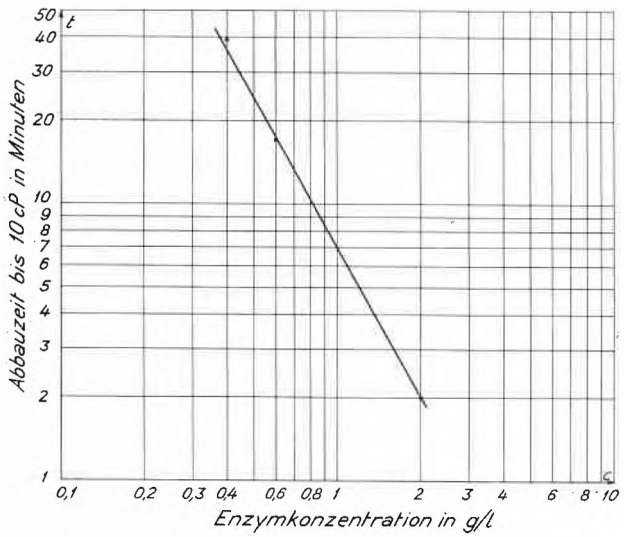


Abb. 3. Abbauzeit–Enzymkonzentration

Abb. 3 zeigt die Abhängigkeit der Enzymkonzentration von der Zeitdauer, bis die Stärke auf 10 cP abgebaut war. Wir sehen, die Werte gehorchen annähernd der Gleichung:

$$t = b \cdot c^a \simeq 6{,}8 \cdot c^{-1{,}82},$$

worin t = Abbauzeit; c = Enzymkonzentration; a, b = Konstanten.

Schlußfolgerung: Mit Hilfe eines Drage-Torsionsviscosimeters läßt sich die Abbauwirkung von Enzymen auf Stärke sehr gut verfolgen, und zugleich erhalten wir Auskunft über die Größe der Stärketeilchen zu jedem Zeitpunkt der Reaktion.

Eingegangen am 24. Juli 1957.

R. Loss
Färberei Sitterthal AG, St. Gallen

Chronique Chronik Cronaca

Prof. Dr. L. Ruzicka 70jährig

Am 13. September 1957 konnte Professor Leopold Ruzicka Ordinarius für organische Chemie an der ETH Zürich, seinen siebzigsten Geburtstag feiern. Die außerordentliche wissenschaftliche Leistung des Jubilars ist in der ganzen Welt anerkannt worden.

Professor Ruzicka studierte von 1906 bis 1910 an der Technischen Hochschule in Karlsruhe. 1912 kam er zusammen mit seinem Lehrer H. Staudinger als Assistent nach Zürich. 1918 wurde er Privatdozent an der ETH und 1919 an der Universität Zürich. Vier Jahre später erhielt er den Titel eines Professors. 1926 wurde er, nach einem anderthalbjährigen Aufenthalt in einer Genfer Riechstoff-Firma, als Professor der organischen Chemie an die Universität Utrecht und 1929 an die ETH Zürich berufen, wo er bis zu seinem kürzlich erfolgten Rücktritt eine ungewöhnlich erfolgreiche Lehr- und Forschertätigkeit entfaltete. Er hat sich schon früh der Untersuchung organischer Naturstoffe zugewandt. Grundlegend sind seine Arbeiten auf dem Gebiet der Terpene und Polyterpene. In der Isoprenregel formulierte er das Aufbauprinzip einer großen Gruppe von Naturstoffen. Die Aufklärung der Struktur der natürlichen Geruchstoffe Muscon und Zibeton führte zur Entdeckung und zur Synthese früher unbekannter vielgliedriger Ringverbindungen. In den Jahren 1934 und 1935 gelang ihm die Teilsynthese des Androsterons und des Testosterons. Er hat damit die Steroidchemie in außerordentlichem Maße befruchtet und einer Entwicklung Bahn gebrochen, die in der Folge zur künstlichen Herstellung der weiblichen Sexualhormone und der Nebennierenrindenhormone führte.

Für seine Leistungen wurde ihm bereits im Jahre 1939 die höchste wissenschaftliche Auszeichnung durch die Verleihung des Nobelpreises für Chemie zuteil. Die internationale Anerkennung seiner Arbeit kommt auch in den zahlreichen akademischen Ehrungen zum Ausdruck, die er erhielt. Er ist Ehrenmitglied zahlreicher wissenschaftlicher Gesellschaften. Mehrere Universitäten haben ihm den Ehrendoktor verliehen. Er ist Inhaber des Cannizzaro- und des Marcel-Benoist-Preises.

Als Leiter des organisch-chemischen Laboratoriums der ETH hat er sich unermüdlich für den Ausbau und die moderne Ausrüstung der Laboratorien eingesetzt. Aus seiner Schule sind zahlreiche hervorragende junge Forscher hervorgegangen, die wesentlich zum hohen Stand unserer chemischen Industrie beigetragen haben und weiterhin beitragen.

Ruzicka-Preis für Chemie. Auf den siebzigsten Geburtstag von Professor Ruzicka ist an der ETH mit Schenkungen mehrerer schweizerischer Firmen der chemischen Industrie ein Fonds für die Verleihung eines Ruzicka-Preises für Chemie errichtet worden. Der Preis wird alljährlich einem jungen Forscher für eine hervorragende veröffentlichte Arbeit auf dem Gebiet der allgemeinen Chemie erteilt. Die Arbeiten, die durch einen Preis ausgezeichnet werden sollen, müssen entweder in der Schweiz oder von Schweizern im Ausland ausgeführt worden sein. Die Höhe des Preises wird jeweils vom Schulrat festgesetzt.

Auf Antrag des aus Fachleuten bestehenden Kuratoriums des Fonds hat der Schweizerische Schulrat erstmals den Ruzicka-Preis für Chemie in der Höhe von Fr. 4000.– Herrn Dr. H. G. Büchi, dipl. Ing.-Chem. ETH (von Elgg, Kanton Zürich), zurzeit Associate Professor am Massachusetts Institute of Technology, für seine Arbeiten über lichtkatalysierte organische Reaktionen und über Terpene verliehen.

60e anniversaire de M. le professeur H. Goldstein

M. le professeur Henri Goldstein, directeur du Laboratoire de Chimie organique de l'Université de Lausanne, a fêté le 14 septembre son soixantième anniversaire. Après avoir obtenu le diplôme d'ingénieur-chimiste à l'Ecole d'Ingénieurs de l'Université de Lausanne, le professeur Goldstein devint assistant et collaborateur du professeur Kehrmann. Docteur ès sciences en 1919, il complète alors sa formation par un stage de deux ans à l'E. P. F., où il est assistant du professeur Staudinger, puis par un séjour d'une année chez le professeur Effront à Bruxelles. En 1922, il entre chez Sandoz à Bâle, y travaille durant trois ans comme chimiste de recherche, puis revient à l'Université de Lausanne où il fait dès lors toute sa carrière universitaire. Privat-docent en 1925, chargé de cours de chimie organique appliquée en 1928, il est nommé professeur extraordinaire de chimie organique à la mort du professeur Kehrmann en 1929 et devient professeur ordinaire en 1934. Le professeur Goldstein, qui fut président de la Société Suisse de Chimie, s'est fait connaître par de nombreux travaux de synthèse organique.

75 Jahre Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie. Die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie hielt ihre ordentliche Generalversammlung am 29. August auf dem Bürgenstock ab, die mit einer Feier des 75jährigen Bestehens der Gesellschaft verbunden war. Der Präsident, Dr. A. Wilhelm, skizzierte Werdegang und Entwicklung der 1882 gegründeten Gesellschaft (vgl. Textteil S. 265). Bundesrat Holenstein entbot die Grüße der Landesregierung. Der Präsident des Schweizerischen Schulrates, Professor Pallmann, überbrachte die Glückwünsche der ETH und der schweizerischen Hochschulen. Im geschäftlichen Teil wurden Protokoll, Jahresbericht und Jahresrechnung genehmigt und den Verwaltungsorganen Décharge erteilt. Jahresbeiträge und Statutenrevision wurden entsprechend den Anträgen des Vorstandes gutgeheißen. Vizepräsident Dr. Vetter würdigte die Verdienste des Präsidenten. Auf seinen Antrag wurde Dr. Wilhelm für das Jahr 1958 als Präsident wiedergewählt. Die Versammlung ernannte Dr. H. Ringier und Oberst M. Hoegger zu Ehrenmitgliedern der Gesellschaft. Zum Abschluß der Generalversammlung sprach Professor Rappard (Genf) über «Conditions de prospérité helvétique».

Universität Lausanne. Der Staatsrat hat, als Nachfolger des verstorbenen Professors L. Babaiantz, Dr. Georges Candardjis, Hilfsarzt am Radiologischen Universitätsinstitut des Genfer Kantonsspitals, zum außerordentlichen Professor für Radiologie an der Medizinischen Fakultät der Universität

Lausanne und zum Chef des Radiologischen Instituts am Kantonsspital ernannt.

Preisaufgaben der Firma J.R.Geigy AG, Basel. In der Absicht, ihr 200jähriges Geschäftsjubiläum 1958 durch eine allgemeine Förderung der wissenschaftlichen Arbeit auf allen Gebieten zu begehen, hatte die Firma J.R.Geigy AG der Universität Basel 1954 die Mittel zur Durchführung einer Reihe von Preisaufgaben zur Verfügung gestellt. Von den 8 ausgeschriebenen Themen sind 7 durch 13 Bearbeiter behandelt worden, zum Teil in Gemeinschaftsarbeit mehrerer junger Gelehrter. Erste Preise erhielten: Theologische Fakultät: P. HANDSCHIN (Baden), R. SMEND, stud. theol. (Göttingen); Medizinische Fakultät: Dr. W. ROTH (Basel), Dr. R. RICHTERICH (Neuewelt-Basel); Philosophisch-historische Fakultät: Dr. J. MÜHLETHALER (Riehen); Philosophisch-naturwissenschaftliche Fakultät: Dr. W. STINGELIN (Basel), H.-R. HÄFELFINGER (Basel), Dr. A. AEBI und Dr. T. WAALER (Zürich). Die erstprämiierten Arbeiten werden in einer speziellen Publikationsreihe veröffentlicht werden.

CERN, Genf-Meyrin. Nach über zwei Jahren intensiver Arbeit im Laboratorium des CERN in Meyrin ist es der Equipe des Synchrocyclotrons unter der Leitung von Professor W. GENTNER gelungen, im August die ersten Versuche mit der Maximalenergie von 600 Millionen Elektronenvolt durchzuführen. Das Synchrocyclotron ist eine der drei größten Bescheunigungsmaschinen der Welt. Etwas größere Apparate sind an der California University in Berkeley und am Kernforschungsinstitut in Dubno bei Moskau in Betrieb. Die zweite Beschleunigungsmaschine des CERN, das riesige Protonsynchrotron von 25 Milliarden Elektronenvolt, befindet sich noch im Bau und soll Ende 1960 fertiggestellt werden.

Deutsche Akademie der Naturforscher. Die Deutsche Akademie der Naturforscher (Leopoldina) zu Halle an der Saale hat Prof. Dr. E.BARMANN, Ordinarius für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie, Direktor des Instituts für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München, zum Mitglied gewählt.

Weltatomagentur. Am 29.Juli 1957 haben die USA die Ratifikationsdokumente zum Abkommen über die internationale Atomagentur unterzeichnet. Damit haben die Vereinigten Staaten – nach der Sowjetunion und Großbritannien – als dritte Weltmacht ihren Beitritt vollzogen. Die internationale Atomagentur, der bisher 22 Nationen beigetreten sind, hat somit an diesem Tag offiziell zu existieren begonnen. Die Schweiz hat ihren Beitritt bereits im Januar 1957 ratifiziert.

Zweite Atomenergiekonferenz in Genf 1958. Die Vereinigten Nationen haben die Einladungen zur zweiten Internationalen Konferenz über die friedliche Verwendung der Atomenergie an 88 Regierungen verschickt. Neben den 81 Mitgliedern der UNO wurden Deutschland, Korea, Monaco, San Marino, die Schweiz, der Vatikan und Vietnam eingeladen. Jede eingeladene Regierung kann fünf Vertreter sowie die notwendigen Berater nach Genf schicken. Die provisorische Tagesordnung sieht eine Reihe von allgemeinen Vorträgen über die Produktion von elektrischer Energie in Kernkraftwerken, die Erfahrungen auf diesem Gebiet, die Verwendung der Atomenergie zu andern Zwekken, die Gewinnung thermonuklearer Energie durch Fusion und die Verwendung radioaktiver Isotope sowie über Fragen der Sicherheit und Gesundheit vor.

Nobelium. Kürzlich wurde durch Zusammenarbeit von amerikanischen, englischen und schwedischen Wissenschaftern ein kurzlebiges Isotop des Elements 102 hergestellt. Es wurde durch Beschuß von Element 96 (Curium) mit Kohlenstoffkernen erhalten. Es handelt sich um das zehnte künstlich hergestellte Element in der Reihe der Transurane, für das zu Ehren von ALFRED NOBEL der Name Nobelium vorgeschlagen wird.

Prof. Dr. E. Schrödinger 70jährig. Professor SCHRÖDINGER, Dr. h.c., Dr. sc. h.c., Leiter des Instituts für theoretische Physik der Universität Wien, konnte am 12.August 1957 seinen siebzigsten Geburtstag feiern. Professor SCHRÖDINGER ist einer der bedeutendsten theoretischen Physiker. Sein Hauptwerk ist die Schaffung der Wellenmechanik, deren Grundlage die Schrödinger-Gleichung bildet. Er wurde dafür (zusammen mit DIRAC) 1933 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet.

Prof. Dr. F.A.Paneth 70jährig. Am 31.August 1957 konnte Professor PANETH, Direktor des Max-Planck-Instituts für Chemie in Mainz, seinen siebzigsten Geburtstag feiern. Professor PANETH, der sich schon vor rund fünfzig Jahren mit der Anwendung radioaktiver Isotopen auf chemische Probleme befaßte, gehört zu den Pionieren der Radiochemie. Die internationale Anerkennung seiner Arbeiten hat ihm zahlreiche akademische Ehrungen eingetragen.

† *Prof. Dr. Ing., Dr. med. B. Flaschenträger,* Professor für Biochemie an der Universität Alexandrien, verstarb am 9.Juli 1957 im Alter von 63 Jahren. Er hat sich besonders als Mitherausgeber des *Handbuches für physiologische Chemie* einen Namen gemacht.

† *Prof. Dr. H. Wieland* (Dr.-Ing. E. h., Dr. med. h. c., Dr. phil. h. c.), ehemaliger Ordinarius für organische Chemie an der Universität in München, verstarb am 5.August 1957 in München. Professor WIELAND war der Nachfolger RICHARD WILLSTÄTTERS auf dem Münchner Lehrstuhl. Mit seinen Arbeiten förderte er besonders die Chemie der Stickstoffverbindungen, der Alkaloide und der Gallensäuren. Für die Aufklärung der biologischen Bedeutung und der chemischen Struktur der Gallensäuren erhielt er 1927 den Nobelpreis für Chemie. Er war jahrelang Herausgeber von *Liebigs Annalen der Chemie.* Dem organisch-chemischen Unterricht hat er durch Neubearbeitung der *Praxis des organischen Chemikers* von GATTERMANN, das zahlreiche Neuauflagen erlebte, große Dienste erwiesen.

† *Dr. Irving Langmuir* (Dr.-Ing. E.h.), ehemaliger Direktor der Forschungsabteilung der General Electric Co., starb am 18.August 1957 in Falmouth (Massachusetts) im Alter von 76 Jahren. Seine Arbeiten betrafen vor allem das Gebiet der Gasreaktionen und der chemischen Reaktionen an Oberflächen. Er hat die Argonfüllung der Wolframglühlampen eingeführt. Er entwickelte ein Verfahren zur künstlichen Erzeugung von Regen. Für seine Entdeckungen auf dem Gebiet der Oberflächenreaktionen wurde ihm 1932 der Nobelpreis für Chemie zugesprochen.

Informations Informationen Notizie

Gesellschaft Deutscher Chemiker. Die Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker findet vom 2. bis 9.Oktober 1957 in Berlin statt. Die Tagung wird einen Überblick über die wissenschaftlichen und technischen Fortschritte auf dem gesamten Gebiet der Chemie in Deutschland geben. Gleichzeitig wird durch Plenarvorträge prominenter ausländischer Forscher über neueste Forschungsergebnisse anderer Länder berichtet werden. Den Festvortrag am Sonntag, den 6.Oktober, wird Prof. Dr. K. SCHMID, Rektor der ETH Zürich, halten. Adresse: Gesellschaft Deutscher Chemiker, Karlstraße 21, Frankfurt am Main.

Interpack 1958. In Düsseldorf findet vom 2. bis 9. März 1958 eine internationale Messe für Verpackungsmaschinen, Süßwarenmaschinen und Verpackungsmittel statt. Die Europäische Verpackungsföderation hat beschlossen, zum gleichen Zeitpunkt in Düsseldorf den nächsten europäischen Kongreß abzuhalten. Adresse: Nowea, Ehrenhof 4, Düsseldorf.

Drupa 1958. Die 3. Drupa (Internationale Messe Druck und Papier) wird vom 3. bis 16. Mai 1958 in Düsseldorf stattfinden. Sie wird präsentieren: Maschinen und Einrichtungen für die Herstellung von Druckformen und Satz (Setzmaschinen, Reprotechnik, Stereotypie und Galvanoplastik, Klischograph), leichte Druckmaschinen und Druckereihilfsmaschinen, Druckwalzen, schwere und mittlere Druckmaschinen für Hoch-, Flach- und Tiefdruck, Buchdruckutensilien, Meßgeräte und Zubehör für Druckereien, Setzereieinrichtungen, Siebdruckeinrichtungen, Schriften, Maschinen aller Art für die Papierherstellung, Papierzurichtung und Papierverarbeitung sowie Hilfseinrichtungen und Zubehör für Papierverarbeitung, Erzeugnisse des graphischen Gewerbes, Papier, Erzeugnisse der Papier- und Pappeverarbeitung, Druckfarben. Adresse: Nowea, Ehrenhof 4, Düsseldorf.

Atom-Zeitschriften

Die Atomwirtschaft. Zeitschrift für die wirtschaftlichen Fragen der Kernumwandlung. Verlag Handelsblatt GmbH, Düsseldorf; Vertriebsvertretung Firma Azed AG, Dornacherstraße 60, Basel.

Energie Nucléaire. Als Schwesterzeitschrift der *Chimie et Industrie* befaßt sie sich in erster Linie mit den chemischen Problemen der Atomenergiewirtschaft. Presses Documentaires, 28, rue Saint-Dominique, Paris 7e.

Industries Atomiques. Internationale Zeitschrift für die friedlichen Anwendungen der Atomenergie. Edition de la Grange Batelière S. à r.l., 10, rue Chauchat, Paris 9e; Editions René Kister, 33, qui Wilson, Genève.

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

Herbsttagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Die diesjährige wissenschaftliche Herbsttagung des SChV wird Samstag, den 9. November, in Zürich stattfinden. Sie ist dem Thema der Anwendung der magnetischen Kernresonanz in der Chemie gewidmet. Vorgesehen sind: am Vormittag eine Besichtigung der Firma Trüb, Täuber & Co. in Zürich; am Nachmittag Vorträge der Herren Prof. Dr. P. Huber (Basel), Prof. Dr. Hs. Günthard (Zürich) und Dr. L. Wegmann (Firma Trüb, Täuber & Co., Zürich). Das genaue Programm der Tagung wird in der Oktobernummer der *Chimia* erscheinen.

Neue Mitglieder

Bachmann Pierre, Dr., 10, rue Emile-Yung, Genève
Grob C. A., Prof. Dr., Lerchenstraße 66, Basel
Stein J., Dr., Bernstraße 32, Bern 18

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

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie

Die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie feiert ihr *75jähriges Bestehen.* Der Bericht über die Tätigkeit in der Zeitspanne 1956/1957 weist darauf hin, daß der Kernsatz des seinerzeitigen Aufrufes: «Eine solche Gesellschaft, welche die Gesamtheit der chemischen Industrie und der in der Schweiz lebenden Chemiker repräsentiert, könnte viel Gutes leisten» nicht nur damals spontane Zustimmung fand, sondern sich über die Jahrzehnte hinaus bewahrheitet hat. In einer Epoche ungeahnter wissenschaftlicher, technischer und wirtschaftlicher Entwicklungen, erschüttert durch weltpolitische Geschehnisse, konnten die Probleme der schweizerischen chemischen Industrie in gemeinsamer Beratung bestmöglich gelöst werden. Diese Zusammenarbeit beschränkt sich aber nicht nur auf die guten Beziehungen der Mitglieder untereinander, sondern sie betrifft auch die Kontakte nach außen, mit anderen Organisationen und mit den einschlägigen Behörden.

Unter dem Vorsitze von Dr. Dr. h. c. A. Wilhelm, Basel, vereinigte in der Berichtsperiode der Vorstand seine bisherigen Mitglieder mit Ausnahme von Dr. H. Ringier, Zofingen, der seinen Rücktritt erklärt hatte.

Der Tätigkeitsbericht für 1956/57 umfaßt die folgenden wichtigsten Punkte:

Gewerblicher Rechtsschutz

Der Artikel 36 (Textilparagraph) des Bundesgesetzes vom 21. März 1956 wurde auf den 1. August 1956 aufgehoben.

Der *Patentschutz für Pharmazeutika in Italien* hat mit dem Urteil des italienischen Verfassungsgerichtes vom 24. Januar 1957 seinen vorläufigen Abschluß gefunden, indem die Patentierung von Verfahren zur Herstellung pharmazeutischer Produkte ausgeschlossen wird. Es ist auf den Erlaß eines die Patentierung solcher Verfahren zulassenden Gesetzes zu hoffen.

Aus Anlaß der *Lissaboner Konferenz* zur Revision der Pariser Verbandsübereinkunft soll die Frage nach der Schaffung einer konventionsrechtlichen Bestimmung zum Schutz gegen die Einfuhr von nach patentierten Verfahren hergestellten Erzeugnissen zur Sprache gebracht werden. Im gleichen Sinne setzen sich die Schweizer Gruppe der AIPPI und der Vorort des Schweizerischen Handels- und Industrie-Vereins für die Aufnahme einer Bestimmung in die Verbandsübereinkunft ein, wonach für sämtliche Zwangslizenzen eine einheitliche, die Interessen der Patientinhaber berücksichtigende Regulierung Anwendung finden soll.

Die *Neuordnung der Bundesfinanzen* fand die Unterstützung der Gesellschaft, dagegen lehnt sie das Projekt einer dem Bunde vorzubehaltenden Besteuerung der juristischen Personen einhellig ab.

Wirtschaftliche Landesverteidigung

Die Versorgung mit den erforderlichen Rohstoffen war in der Berichtsperiode normal, insbesondere als es sich zeigte, daß trotz der politischen Ereignisse des Herbstes 1956 die traditionellen Bezugsquellen flossen. Die alljährliche allgemeine

Bestandesaufnahme an wichtigen Roh- und Hilfsstoffen gab zu keinen Bemerkungen Anlaß. Es wird jedoch der Wunsch geäußert, den Befund der Kontrolle durch quartalsmäßige schriftliche Meldungen zu unterstützen.

Zolltarifrevision

Der Entwurf zum neuen Tarif lag Ende 1956 noch nicht vor. Eine baldige Neuregelung drängt sich aber auf, weil der gegenwärtige Tarif veraltet ist und weil die schweizerischen Verhandlungen über einen Beitritt zum GATT (General Agreement on Tariffs and Trade) sowie zur geplanten Europäischen Freihandelszone nur unter Verwendung eines neuen Tarifs denkbar sind, der belastungsmäßig wie hinsichtlich der Nomenklatur den heutigen Erfordernissen entspricht.

Fremdenpolizei

Die Zahl der individuellen Aufenthalts- und Arbeitsbewilligungsgesuche hat abgenommen, da die auch im Auslande herrschende gute Konjunktur unser Land nicht mehr als bevorzugtes Arbeitsgebiet betrachten läßt. Dagegen besitzt es nach wie vor seine Anziehungskraft auf die Errichtung von Forschungs- und Entwicklungsstätten ausländischer Unternehmen. Die Politik der offenen Türe soll auch auf diesem Gebiete fortgeführt werden unter der Bedingung, daß unseren Gegebenheiten und Verhältnissen Rechnung getragen werde.

Fragen um die Atomenergie

Soweit diese Fragen die chemische Industrie betreffen, wurden sie mit den Fachleuten behandelt. Die gesetzgeberischen Belange wurden eingehend beraten, wobei die Behörden wie die Wirtschaft die Ansicht vertreten, daß neben dem Staat auch die privaten Unternehmungen eine wichtige Rolle zu spielen haben werden. Auf europäischem Gebiet stand die Errichtung europäischer Gemeinschaftswerke (chemische Aufbereitungsanlagen, Versuchs- und Leistungsreaktoren) sowie die Liberalisierung der die Atomenergie betreffenden Waren und Einrichtungen im Vordergrund des Interesses. In bezug auf die zur Verfügung zu stellenden Mittel wurde darauf hingewiesen, daß beizeiten Vorkehren getroffen werden sollten, welche bei optimalem Nutzeffekt eine Zersplitterung verhüten.

Industriesprit

Der Abgabepreis erfuhr gegenüber den früheren Ansätzen eine Senkung um rund 10%. Die politischen Ereignisse des Herbstes 1956 und die Suez-Krise wirkten sich auf die Preise für Importsprit ungünstig aus, doch liegen zufriedenstellende Anzeichen für eine Normalisierung der Lage vor.

Die Frage, ob im Inlande Anlagen für die Herstellung von absolutem Alkohol errichtet werden sollten, konnte verneint werden, da die bestehenden Einrichtungen ausreichen. Außerdem ließen Sondierungen im Auslande erkennen, daß dorther genügende Mengen erhältlich sind.

Unterlagen für einen schweizerischen Produktionsindex

Die Kommission für Konjunkturbeobachtung des EVD beauftragte im Sommer 1956 das Eidgenössische Statistische Amt auf freiwilliger Basis eine laufende Produktionsstatistik zu schaffen. Die Anregung fand den Beifall der chemischen Industrie; über sechzig Firmen liefern vierteljährlich die Angaben über die Zahl der Beschäftigten, der bezahlten Arbeitsstunden, Allgemeinangaben über Produktion, Auftragsbestand und Beurteilung des künftigen Auftragsbestandes.

Außenwirtschaft

Die *Ausfuhr* chemischer Erzeugnisse nahm im Jahre 1956 erneut zu und erreichte die Milliardengrenze mit 1013 Millionen Franken. Am gesamtschweizerischen Export von 6,2 Milliarden Franken partizipierte die Chemie demzufolge mit 16,3%. Die Exporte nach den Ländern des EZU-Raumes betragen 633,6 Millionen Franken oder 62,5% gegenüber 59,5% im Vorjahre. Auf die Länder der Montanunion oder des Gemeinsamen Marktes bezogen (nur Mutterländer ohne überseeische Gebiete), ergibt sich an Exportresultat von 349,2 Millionen Franken, d.h. 35% der Gesamtchemieausfuhr. Die wichtigsten Abnehmer schweizerischer chemischer Erzeugnisse sind (in dieser Reihenfolge) Deutschland, Italien, Frankreich, Großbritannien und die USA. Berechnet auf den Kopf der Bevölkerung des Abnehmerlandes, steht Belgien-Luxemburg mit Fr. 4.14 an der Spitze, gefolgt von Schweden (Fr. 3.56), Dänemark (Fr. 3.52), Österreich (Fr. 3.52), Niederlande (Fr. 2.90), Bundesrepublik Deutschland (Fr. 2.08), Frankreich inkl. Saar (Fr. 1.90), Italien (Fr. 1.78), Portugal (Fr. 1.71), Großbritannien (Fr. 1.18), Türkei (Fr. 0.70), USA (Fr. 0.27).

An der gesamtschweizerischen Zunahme der Ausfuhren partizipierte die chemische Industrie mit 14,3%, während die Maschinenindustrie daran mit 17,5%, die Uhrenindustrie mit 25,3% und die Textilindustrie mit 7,5% beteiligt waren.

Die *Einfuhr* von Erzeugnissen der chemischen Industrie hat von 541 Millionen Franken (1955) auf 591 Millionen Franken im Jahre 1956 zugenommen. Sie stellt damit rund 8% der schweizerischen Totalimporte dar. Unsere wichtigsten Lieferanten von chemischen Produkten sind Deutschland und die USA, Frankreich und Großbritannien.

Marktbeziehungen zu den Entwicklungsländern

Die Untersuchungen der schweizerischen Marktbeziehungen zu den mittel- und südamerikanischen Ländern sowie einer Anzahl von Märkten Asiens und Afrikas haben noch keine konkreten Resultate gezeitig. Die weitere Behandlung der Angelegenheit ist zunächst in den Hintergrund gerückt worden, weil inzwischen wichtigere Probleme, wie GATT und Freihandelszone, aufgetaucht sind. Die Gesellschaft hat sich in einer Eingabe vor allem für einen besseren Ausbau der Wirtschaftsdienste unserer diplomatischen Vertretungen im Auslande sowie für die Ausgestaltung der Exportrisikogarantie, besonders im Verkehr mit den in Entwicklung begriffenen Ländern, eingesetzt.

Bei der Beanspruchung der Exportrisikogarantie steht die chemische Industrie mit der Unterstellung ihrer Ausfuhren hinter der Maschinenindustrie an zweiter Stelle. Ihr Begehren, in der Kommission für die Exportrisikogarantie vertreten zu sein, das bisher nicht erfüllt wurde, erhält dadurch eine gewichtige Stütze.

Wirtschaftsbeziehungen mit einzelnen Ländern

Bundesrepublik Deutschland. Der Warenverkehr erfuhr im Jahre 1956 eine weitere Steigerung. Einer Totaleinfuhr von 1,8 Milliarden Franken steht eine Ausfuhr von 863 Millionen Franken gegenüber. Die Zunahme beträgt bei der Einfuhr rund 345 Millionen Franken und bei der Ausfuhr 109 Millionen Franken. Der Import an chemischen Erzeugnissen belief sich in der gleichen Berichtsperiode auf 175 Millionen Franken (1955: 167 Millionen); die Ausfuhr erreichte im Chemiesektor den Betrag von 107 Millionen Franken (1955: 105 Millionen). Mit diesem Resultat nimmt Deutschland als Lieferant wie als Abnehmer von Erzeugnissen der chemischen Industrie die erste Stelle ein.

Frankreich. Das schweizerisch-französische Abkommen vom 29. Oktober 1955 zeigte auch im Chemiesektor eine Verbesserung der Lage. Dem Import von 68 Millionen Franken (1955: 73 Millionen) stand eine Ausfuhr von 84 Millionen Franken (1955: 63 Millionen) gegenüber. Das Ausfuhrergebnis hätte im Jahre 1956 noch besser sein können, wenn nicht die bereits seit 1955 bestehenden unbefriedigenden Verhältnisse im Gebiete der Teerfarbenausfuhren angedauert hätten. Die Verhandlungen einer schweizerisch-französischen Kommission am 2. März 1957 ergaben eine zwar nicht voll befriedigende Regelung, sie trägt aber den schweizerischen Verhältnissen besser Rechnung, als es vorher der Fall war. Eine Erhöhung einzelner

Kontingente im Chemiesektor, die sehr erwünscht gewesen wäre, war leider nicht möglich.

Italien. Mit einem Exportanteil von 17,5% (1955: 14,5%) erreichte die schweizerische Chemieausfuhr den Betrag von 87,8 Millionen Franken (1955: 67 Millionen). Die schweizerischen Bezüge von Chemikalien aus Italien beliefen sich auf 20 Millionen Franken (1955: 18 Millionen). Italien bildet damit für unsere Industrie vor Frankreich den zweitwichtigsten Abnehmer.

Österreich. Der Ausfuhranteil der chemischen Industrie nach diesem Lande betrug 13,6% (1955: 14,9%). Die Importe chemischer Erzeugnisse aus Österreich waren mit 2 Millionen Franken auch im Berichtsjahre bescheiden. Die Liberalisierung des österreichischen Warenverkehrs ist mit 90,3% seit dem Sommer 1956 unverändert geblieben. Es wurde beantragt, daß einzelne Vertragskontingente für die chemische Industrie erhöht werden und daß bei der Einfuhr von Produkten, die in Österreich ebenfalls hergestellt werden, eine weniger protektionistische Bewilligungspraxis gehandhabt werde.

Sterlinggebiet. Die schweizerische Ausfuhr nach Großbritannien erreichte im Jahre 1956 den Betrag von 328 Millionen Franken (1955: 298 Millionen). Die Einfuhren bezifferten sich auf 411 Millionen Franken (1955: 333 Millionen). Die Ausfuhren auf dem Chemiesektor beliefen sich auf 60,7 Millionen Franken (1955: 59 Millionen), die Importe von chemischen Erzeugnissen auf 42 Millionen Franken (1955: 33 Millionen). Der Chemieanteil an der Gesamtausfuhr nach Großbritannien betrug 18,4% gegenüber 19,8% im Vorjahre.

Von besonderer Bedeutung für die chemische Industrie waren innerhalb des Sterlinggebietes Indien mit einem schweizerischen Chemieexport pro 1956 von 42,2 Millionen Franken (28,8% des totalen schweizerischen Exportes), Australien 17,3 Millionen (19,9%), die Südafrikanische Union 8,3 Millionen (14,3%) und Pakistan 6,9 Millionen (49,5%).

Benelux-Länder. Die schweizerischen Einfuhren haben, verglichen mit dem Vorjahre, um 140 Millionen Franken oder 24% zugenommen, die Ausfuhren nach dorthin um 88 Millionen Franken oder um 20%. Die fortgeschrittene Wirtschaftsgemeinschaft unter den drei Staaten und die daherige gemeinsame Handelspolitik bringen den Verzicht auf die mengenmäßige Handhabung für die Erzeugnisse der chemischen Industrie. Nach dem Belgischen Kongo haben unsere Exporte im Jahre 1956 etwas zugenommen und erreichten für die Chemikalien den Betrag von 3,9 Millionen Franken.

Skandinavische Staaten. Der Gesamtaustausch hat, verglichen mit dem Vorjahre, in beiden Richtungen eine leichte Steigerung erfahren. Eine Ausnahme machte Finnland, das sich wegen der Unausgeglichenheit im Waren- und Zahlungsverkehr anfangs 1957 gezwungen sah, die Einfuhr zu drosseln.

Spanien. Trotz der sehr großen Nachfrage nach chemischen Erzeugnissen konnte diese mangels Einfuhrlizenzen nicht befriedigt werden, so daß ein Rückgang zu verzeichnen war.

Türkei. Die chemische Industrie konnte als einzige Branche im Berichtsjahre das Ausfuhrergebnis des Vorjahres mit 16,9 Millionen Franken (1955: 17,1 Millionen) nahezu erreichen. Die große Nachfrage nach Pharmazeutika veranlaßte die hiesigen Exporteure, trotz der schwierigen Zahlungsverhältnisse immer wieder Lieferungen auszuführen, um den hart umstrittenen türkischen Markt nicht ganz zu verlieren.

Iran. An den schweizerischen Gesamtexporten von rund 18 Millionen Franken partizipierte die chemische Industrie mit 52,9%. Die Einfuhren beliefen sich auf 16,7 Millionen Franken, so daß der Warenaustausch als ausgeglichen betrachtet werden kann.

Ägypten. Der Warenverkehr war durch die politischen und kriegerischen Ereignisse des Jahres 1956 beeinflußt. Die Einfuhren aus Ägypten erreichten 53,1 Millionen Franken, die Ausfuhren nach dorthin 63,5 Millionen Franken. An diesen hatte die chemische Industrie mit 17,8 Millionen Franken zu 28,1% Anteil.

Ein schwerer Schlag wurde den schweizerischen Vertriebsgesellschaften von chemischen Erzeugnissen durch die Verstaatlichung der ausländischen Handelsunternehmen zugefügt. Die Angelegenheit hat noch keine Erledigung gefunden.

Israel. Die schweizerische Einfuhr betrug 10,8 Millionen Franken, die Ausfuhr erreichte 17,2 Millionen Franken, woran die chemische Industrie mit 1,6 Millionen Franken oder 9,3% partizipierte.

Europäische Oststaaten. Unser Land führte aus diesem Gebiet mehr ein, als sie lieferte. Am Gesamtexport und -import sind die Oststaaten mit 2,7% bzw. 3,1% beteiligt.

Lateinamerika. Die chemische Industrie konnte ihre Stellung auf dem lateinamerikanischen Markte mit einem Anteil von 23,9% (1955: 27,1%) am Gesamtexport behaupten.

Kanada. Bei passivem Warenaustausch mit Kanda war der Verkehr im Chemiesektor mit 10,4% des Gesamtexportes bescheiden.

Vereinigte Staaten von Amerika. Einer Milliarde Franken Einfuhren aus den USA stand eine Ausfuhr von 761,9 Millionen Franken gegenüber. Im Chemiesektor betrugen die Einfuhren 145,1 Millionen Franken oder 14,4% der Gesamteinfuhren aus diesem Lande. Die schweizerische Ausfuhr von chemischen Erzeugnissen erreichte den Betrag von 44,8 Millionen Franken, entsprechend 5,9% am Gesamtexport. Das bescheidene Ergebnis ist darauf zurückzuführen, daß es vielfach nicht gelingt, die hohen amerikanischen Zollschranken zu überschreiten, so daß verschiedene hiesige Unternehmen dazu übergegangen sind, den amerikanischen Markt aus eigenen, in den USA errichteten Betrieben zu versorgen.

Gemeinsamer Markt und Europäische Freihandelszone

Nach zusammenfassenden Darlegungen über die Entwicklungsgeschichte des Europäischen Gemeinsamen Marktes und der Freihandelszone wird ausgeführt, daß die Gesellschaft den Beitritt unseres Landes zum Gemeinsamen Markt als unvereinbar mit dem Neutralitätsstatut der Schweiz erachtet und deshalb abzulehnen ist. Es ist aber festzuhalten, daß ein Teil der schweizerischen chemischen Auslandsbetriebe sich im Gebiet des Gemeinsamen Marktes befindet und daher dessen Vorschriften untersteht.

Die Idee der Schaffung einer Europäischen Freihandelszone wird grundsätzlich begrüßt, weil sie der Gefahr der Blockbildung entgegenwirkt. Eine Nichtteilnahme an der Freihandelszone müßte für unsere Wirtschaft im allgemeinen schwerwiegende Folgen haben.

Die Aufmerksamkeit der Behörden wird auf die Behandlung der Ursprungszeugnisse gelenkt. Notwendig ist eine Lösung, gemäß welcher diejenigen Waren, die bisher ursprungszeugnisberechtigt waren, auch weiterhin als schweizerisch anerkannt werden. Ferner ist eine Regelung von Bedeutung, die mit Bezug auf die Überwachung des Systems keine unzulässige Einmischung in die innerstaatlichen Angelegenheiten zuläßt.

Mit Bezug auf die Marktbestimmungen (Regeln über den Wettbewerb) sind die Dispositionen im Vertrag über den Gemeinsamen Markt völlig unklar und ihre Auswirkung unübersehbar. Die Gesellschaft ist der Auffassung, daß gerade wirtschaftliche Organisationen oder Unternehmen der gleichen Sparte am besten in der Lage sein werden, geeignete sinnvolle Verständigungen unter sich herbeizuführen. Die Gesellschaft gelangt zu der Auffassung, daß die Abmachungen über die Errichtung der Freihandelszone nur Bestimmungen enthalten sollten, die im Rahmen des Abbaues der Zollschranken sowie der quantitativen Ein- und Ausfuhrbeschränkungen unbedingt notwendig sind.

Organisation Européenne de Coopération Economique

Sowohl das Chemische Komitee wie seine «Steering Groups» beschäftigten sich wiederholt mit der Frage einer Aussprache, welche die der OECE angegliederte «Commission Syndicale

Consultative Mixte» angeregt hatte. Bei aller Bereitschaft zu einem unverbindlichen Meinungsaustausch mußte von Anfang an feststehen, daß das Chemische Komitee nicht befugt wäre, mit der genannten Gewerkschaftskommission materielle Fragen des Arbeitsverhältnisses zu behandeln. Es kommt hinzu, daß solche Fragen in verschiedenen internationalen Gremien regelmäßig behandelt werden und Doppelspurigkeiten vermieden werden sollten.

Fragen des Arbeitsverhältnisses

Als bedeutendstes Ereignis für das Gebiet der chemischen Industrie ist die Ende 1956 erfolgte Erneuerung des Basler Gesamtarbeitsvertrages für eine weitere dreijährige Periode im Bericht verzeichnet. Diese Verständigung bewirkt einen beruhigenden Einfluß auch auf die anderswo stattfindenden Verhandlungen.

Auf internationaler Ebene wurde die Fühlungsnahme in Arbeitgeberfragen durch die beiden bestehenden Gruppen fortgesetzt. Es wurde u. a. festgestellt, daß die Automation kaum soziale Folgen haben werde; allerdings werden sich gewisse Umschulungen und regionale Verlagerungen nicht ganz vermeiden lassen.

AHV-Ausgleichskasse Chemie

Die AHV-Kasse wurde durch die im Gefolge der vierten Gesetzesrevision sich ergebenden Arbeiten erst gegen Ende des Geschäftsjahres wesentlich beansprucht. Die Entwicklung auf dem Arbeitsmarkt belebte jedoch den Verkehr mit den Mitgliedern das ganze Jahr hindurch recht spürbar. Dank der günstigen Einnahmenentwicklung konnte der Kassenvorstand eine auf 1. Februar 1956 rückwirkende Senkung der Verwaltungskosten-Beitragsskala beschließen.

Chemikernachwuchs

Eine Umfrage bei der Industrie und eine solche bei den schweizerischen Hochschulen zeigte mit aller Deutlichkeit, daß für die nächsten Jahre der Bedarf an Chemikern das Angebot ganz wesentlich übersteigt. Der Wunsch des Schweizerischen Chemiker-Verbandes um Mitarbeit der Gesellschaft bei der Herausgabe aufklärender Schriften über den Beruf des Chemikers fand volle Unterstützung.

Die Vorträge von im Berufsleben stehenden Chemikern an schweizerischen Mittelschulen begegneten großem Interesse und sollen als Beitrag an die Aufklärung der angehenden akademischen Jugend über die Eigenarten und Möglichkeiten des Chemikerberufes fortgesetzt werden.

Vergabungen

Ein Initiativkomitee, dem als Vertreter der chemischen Industrie Dr. A. Wilhelm angehört, beteiligte sich an einer Aktion der schweizerischen Wirtschaft zugunsten des Ausbaues der Handelshochschule St. Gallen. Diese Fachschule liefert zusammen mit den wirtschaftswissenschaftlichen Abteilungen der Universitäten immer wieder jenes Kader an jungen, qualifizierten Mitarbeitern, dessen die Industrie zur Aufrechterhaltung ihrer Konkurrenzfähigkeit mehr denn je bedarf. Von den auf 6 Millionen Franken veranschlagten Kosten für ein neues, allen Bedürfnissen Rechnung tragendes Hochschulgebäude sollen Stadt und Kanton St. Gallen je ein Drittel übernehmen, während das restliche Drittel als Spende der schweizerischen Wirtschaft aufgebracht wird. Erfreulicherweise konnten bisher über 220000 Franken als Beitrag der chemischen Industrie an den geplanten Neubau überwiesen werden.

Bis Ende Juni 1957 konnten unseren verschiedenen Hochschulen aus dem Schweizerischen Chemie-Syndikat zusammen rund 13250 Franken gespendet werden. Sie dienten als Beiträge für Anschaffungen der verschiedenen Institute sowie für Studienreisen zu ausländischen Tagungen. *Dr. A. Ebert*

Vereinigung Ehemaliger Chemiestudierender an der ETH

Semesterversammlung vom 15. Juni 1957 in Schaffhausen

Die Vereinigung folgte für ihre Sommerversammlung einer Einladung der *Georg Fischer Aktiengesellschaft* in Schaffhausen. Die zahlreichen Teilnehmer hatten Gelegenheit, unter sachkundiger Führung die Stahlgießerei und die den modernen Anforderungen entsprechenden Laboratorien der Firma eingehend zu besichtigen. Unterdessen besuchten die Damen das Klostergut Paradies mit der darin untergebrachten einzigartigen Eisenbibliothek.

An der Versammlung der Vereinigung im Homberger-Haus waren die geschäftlichen Traktanden unter der Leitung des neuen Präsidenten, Dr. A. Krauer, rasch erledigt. PD Dr. H. Schütze orientierte die Versammlung über die Frage der Aufnahme von Chemikern in das Register der Ingenieure, der Architekten und der Techniker; die Vereinigung sieht keine Veranlassung, in dieser Angelegenheit auf ihre an der letztjährigen Generalversammlung beschlossene Stellungnahme zurückzukommen.

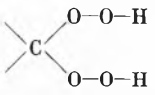
Der Nachmittag führte die Teilnehmer nach Rheinau, wo sie die Anlagen und das Maschinenhaus der *Elektrizitätswerk Rheinau AG* besichtigten. *A. Bieler*

Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 22. Mai 1957

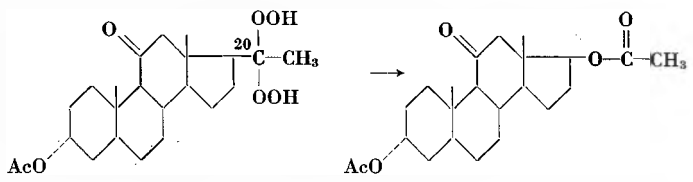
L. Velluz (UCLAF, Paris), *Steroide Bishydroperoxyde*

Von den Peroxyderivaten der Carbonylgruppe sind die Hydroperoxyde und die Persäuren sehr gut bekannt, während Bishydroperoxyde des Typus



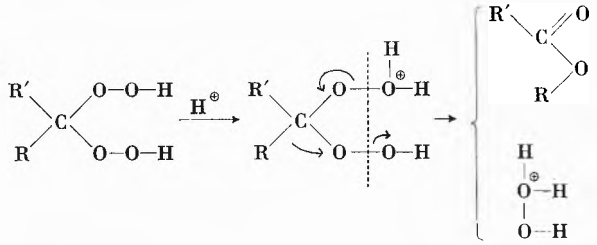
bis jetzt fast nie hergestellt worden sind. Lediglich Criegee hat zwei derartige Verbindungen beschrieben. Neuerdings konnten jedoch Velluz und seine Mitarbeiter durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Ketosteroide, bei geeigneten Versuchsbedingungen, in zehn Fällen die entsprechenden Bishydroperoxyde erhalten, so z. B. im Falle des Testosterons und des Progesterons. Die Ketogruppe befand sich dabei in 3, 17 oder 20. Die Ausbeuten waren zum Teil sehr gut und die erhaltenen Bishydroperoxyde im allgemeinen recht beständig.

Unter bestimmten Bedingungen können ihre Hydroxylgruppen wie diejenige von primären Alkoholen acyliert werden. Die nähere Untersuchung dieser Esterbildung und der mit ihr in Wettbewerb stehenden Umlagerungen ergab interessante Aufschlüsse über die Chemie der Bishydroperoxyde. Der wichtigste Umbau ist die Einlagerung eines Sauerstoffatoms zwischen das C-Atom der ursprünglichen Carbonylgruppe und eines der benachbarten C-Atome, z. B.



Bei den Peroxyderivaten der 3- und 17-Ketosteroide können in ähnlicher Weise Lactone entstehen. Die obigen Reaktionen sind analog denjenigen, welche bei der Behandlung von Ketonen mit Persäuren auftreten, wo ebenfalls eine Einlagerung von Sauerstoff in α-Stellung erfolgt. Es wäre daher naheliegend, zu versuchen, den für diesen Fall vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus auf die saure Umlagerung der Bishydroperoxyde

zu übertragen: Anlagerung eines Protons an eines der Sauerstoffatome, Abspaltung eines Wassermoleküls unter Bildung eines Oxeniumions, Wanderung des Kohlenstoffrestes und schließlich Bildung des Esters. Verschiedene Versuchsergebnisse sprechen jedoch gegen das Vorhandensein eines solchen Reaktionsablaufs beim Umbau der Bishydroperoxyde, so namentlich die Tatsache, daß eine Sauerstoffeinlagerung in *a*-Stellung auch durch bloßes Erhitzen, z. B. in Methanol oder Xylol, erreicht werden kann. Der folgende Mechanismus könnte dagegen die in saurer Lösung eintretende Strukturveränderung zwanglos deuten:



Die Herstellung der Bishydroperoxyde und die Untersuchung ihrer Umlagerungen stellt Probleme, welche auch für die Biologie von Bedeutung sind. Man kann sich leicht vorstellen, daß die Entstehung dieser Verbindungen bei den Umwandlungen, welche die hormonalen Steroide im Organismus erfahren, eine Rolle spielt.

N. Ibl

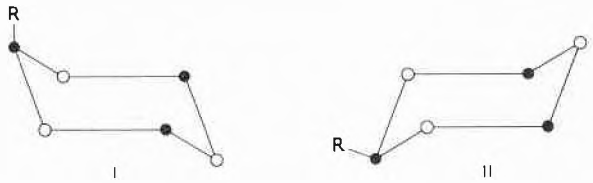
Basler Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 20. Juni 1957

O. Hassel (Oslo), *Die Stereochemie von gesättigten Sechsringen*

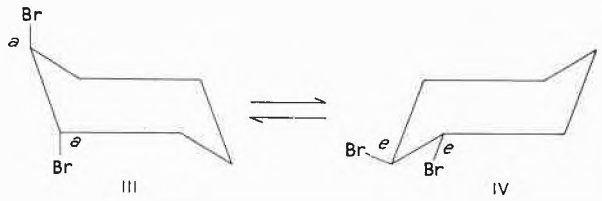
Cyclohexan kann im Prinzip in zwei stereoisomeren Formen vorkommen, in der Sessel- und in der Wannenform. Bevorzugt ist die Sesselform, da bei der Wannenform die Wasserstoffatome einander gegenseitig sterisch so stark behindern, daß das Molekül thermodynamisch sehr unstabil ist.

Bei der Sesselform des Cyclohexans sind zwei Umklappungsisomeren möglich:



Diejenigen Wasserstoffatome (z.B. R=H), die sich bei Produkt I in axialer Lage befinden, stehen bei Produkt II äquatorial. Man bezeichnet daher I als *a*-Form und II als *e*-Form. Der Aufwand an kinetischer Energie, der für den Übergang der beiden Formen ineinander notwendig ist, ist sehr gering. Daher konnten die zwei Formen bisher in keinem Fall voneinander getrennt werden. Sie lassen sich jedoch bei Cyclohexanderivaten durch Untersuchung der Streuung von Kathodenstrahlen, Elektronenbeugungsdiagrammen und Infrarotspektren nachweisen. Die Intensitätskurve der Kathodenstrahlstreuung von Monochlorcyclohexan wurde z. B. mit derjenigen von Cyclohexan verglichen. Es ergab sich daraus, daß das Gleichgewichtsgemisch des Monochlorcyclohexans mehr *e*-Moleküle als *a*-Moleküle enthält. Bei andern Monosubstitutionsprodukten kam man zu ähnlichen Befunden.

trans-1,2-Dibromcyclohexan besteht aus einem Gemisch gleicher Teile der beiden Formen III und IV.



Das Verhältnis der beiden Formen wird aber durch das Lösungsmittel beeinflußt. In Lösungsmitteln mit hoher Dielektrizitätskonstante ist mehr *e*-Form (IV) vorhanden als in solchen mit niedriger. Im Gegensatz dazu ist das Mischungsverhältnis beim Monochlorcyclohexan vom Lösungsmittel unabhängig.

Bei den beiden *cis*-Formen des 1,2-Dibromcyclohexans, die sich spiegelbildlich zueinander verhalten, enthält das Gemisch beide Formen in gleichen Anteilen.

Hexachlorcyclohexan kann in acht isomeren Formen vorkommen. Es sind jedoch noch nicht alle davon bekannt. Das *a*-Isomerenpaar läßt sich in eine Rechts- und eine Linksform trennen.

Elektronendiagramme beweisen, daß 1,2-Dichlor-4,5-dibromcyclohexan im Kristall wie in dampfförmigem Zustand nur eine Konformation aufweist. Die Bromatome nehmen immer äquatoriale, die Chloratome axiale Stellung ein.

Die Untersuchungen wurden auch auf kondensierte gesättigte Sechsringsysteme ausgedehnt. *cis*- und *trans*-Dekalin, die beide aus sesselförmigen Ringen bestehen, unterscheiden sich dadurch, daß die Ringverknüpfung bei der *trans*-Form durch zwei äquatoriale Bindungen, bei der *cis*-Form aber durch eine äquatoriale und eine axiale Bindung erfolgt.

Roswitha Wirz

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. 3.Auflage. 8. Band: *Gefrierschutzmittel bis Iridium.* Herausgegeben von W. Foerst. XII + 860 Seiten. Urban & Schwarzenberg, München/Berlin 1957. Gebunden DM 128.–. – Der neue Ullmann-Band erhärtet von neuem die Vorteile der enzyklopädischen Behandlung der modernen technischen Chemie. In nahezu fünfzehn in sich abgeschlossenen, aber in ihrer Disposition aufeinander wohl abgestimmten Abschnitten wird wieder eine unglaubliche Fülle fachlichen Wissens dargeboten. Eine solche Konzentration der Darstellung ist ohne Zweifel nur da möglich, wo jeder Autor nicht über sein eigenes, engstes Spezialgebiet hinausgreift. Daß das Gesamtwerk unter dieser Einengung nicht leidet, zeigen alle bisher erschienenen Teile. Was der Ullmann damit erreicht, läßt sich wohl am treffendsten mit «lebendiger Technik» charakterisieren: theoretische, praktische und wirtschaftliche Gesichtspunkte sind geschickt miteinander verknüpft. Auch der achte Band macht keine Ausnahme von dieser Regel. Die Kapitel über «Glas» und «Holz» sind gute Beispiele für die Tradition des Ullmanns. Beide informieren ausführlich über Wesen und Anwendung dieser wichtigen Roh- und Werkstoffe. Sowohl der Fortschritt in der industriellen Herstellung von Glas als auch die Weiterentwicklung der Erkenntnisse in der Holzchemie treten klar hervor. Auch der Besprechung der «natürlichen und der synthetischen Harze» wird – der Bedeutung dieses aufstrebenden Teilgebietes der organischen Chemie entsprechend – die nötige Aufmerksamkeit geschenkt. W. Fisch (Ciba) zeichnet als Autor des Abschnittes über «Epoxyharze». Abschnitte wie «Getreide, Mehl und Bäckerei», «Gewürze», «Hefe», «Honig und Kunsthonig» befassen sich mit Lebensmittelchemie, «Homöopathische Arzneimittel» und «Hormone» mit pharmazeutischer Chemie. A. Stoll und E. Jucker (Sandoz) verfaßten das Kapitel «Glykoside». Das Stichwort «Halb-

leiter» greift in die Physik über. Viel Interesse wird der Leser auch der Abhandlung über «Ionenaustauscher» entgegenbringen, welche in ihrer Literaturzusammenstellung u. a. auf die vom SChV herausgegebene Monographie *Ionenaustauscher im Laboratorium und in der Industrie* (Verlag H. R. Sauerländer & Co., Aarau/Frankfurt am Main 1955) verweist. Neben selteneren chemischen Elementen wie «Germanium», «Hafnium», «Indium» geht Band 8 auch ausführlich auf das «Gold», dessen Legierungen und Verbindungen ein. Sehr aufschlußreich, vorwiegend nach der Seite der Anwendung orientiert, ist der Artikel «Graphische Farben». Er deckt die Problematik der Chemie der Druckfarben auf. Der Abschnitt «Indikator-Farbstoffe und Reagenspapiere» vermittelt ebenfalls manches Wissenswerte. Dieses und darüber hinaus vieles mehr bietet der vorliegende Band, der wie seine Vorgänger inhaltlich auf höchster Stufe steht. Eine bessere Darstellung der chemischen Technik ist kaum denkbar. *H. Ammann*

Jahrbuch der Elektrowärme. Herausgegeben von H. Müller. XXIII + 726 Seiten. Vulkan-Verlag Dr. W. Classen, Essen 1956. Gebunden DM 64.–. – Dieses seit den dreißiger Jahren zum erstenmal wieder erschienene Jahrbuch, dem in Zukunft in regelmäßigen Zeitabständen weitere Bände folgen sollen, berichtet über die neueste Entwicklung auf dem Gebiet der Elektrowärmetechnik. In dem sehr gut gegliederten und übersichtlich angeordneten Werk werden alle wichtigeren Anwendungen der Elektrowärme behandelt, so z. B. die Anwendungen in der Industrie der Eisen- und Nichteisenmetalle (der ein besonders ausführliches Kapitel gewidmet ist), bei der Glaserzeugung und -verarbeitung, in der keramischen Industrie, bei der Holzaufbereitung, in der Großchemie und den verwandten Industrien, beim Ofen- und Gerätebau usw. Jeder Abschnitt enthält neben einem zusammenfassenden Aufsatz über den gegenwärtigen Stand der Technik (namentlich derjenigen Deutschlands) kurze Auszüge aus den dem dritten internationalen Elektrowärmekongreß (Paris 1953) vorgelegten Berichten. Im Hinblick auf die bei der Elektrowärme besonders ausgeprägte Zerstreuung des Schrifttums auf zahlreiche Fachzeitschriften dürfte auch die dem Jahrbuch beigefügte Zusammenstellung der gesamten deutschen, holländischen und österreichischen Literatur der Jahre 1954 und 1955 vielen Benützern wertvolle Dienste leisten. *N. Ibl*

Biochemie, Einführung in ihre Dynamik. Von E. Baldwin. Ins Deutsche übertragen von Olga Westphal, Otto Westphal und H. Grünewald. 356 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1957. Gebunden DM 26.40. – E. Baldwin unterteilt die biologische Chemie in Analogie zur Biologie in einen statischen oder morphologischen und dynamischen oder physiologischen Teil. Für das Eindringen in das Gebiet des letzterwähnten Teiles ist das Verständnis des ersteren unumgänglich. Die großen Fortschritte im Verständnis der Protein- und Peptidchemie, die in den letzten Jahren erzielt werden konnten, haben begonnen, die Kenntnisse des sogenannten statischen Teiles der Biochemie in ungeahntem Maße zu erweitern. Da hierüber eine Reihe guter Übersichtsarbeiten und auch gute Lehrbücher bestehen, ist die Konzentration auf die chemischen Reaktionen, die dem biologischen Geschehen zugrunde liegen, ein nützliches und wertvolles Unternehmen. Das Buch ist in zwei Teile getrennt. Im ersten Teil werden alle Fermente, soweit sie für das Verständnis des zweiten Teiles nötig sind, besprochen. Dabei werden die chemischen Reaktionen, welche durch das betreffende Enzym katalysiert werden, in übersichtlicher Art dargestellt. Es wäre dabei wünschenswert gewesen, daß in diesem Zusammenhang etwas mehr in die Kenntnisse der Chemie dieser Enzyme eingetreten worden wäre. Hier scheint dem Referenten die Unterteilung in Dynamik und Morphologie etwas weit getrieben zu sein. Auch die Berücksichtigung der bei diesen Reaktionen eintretenden energetischen Änderungen, wäre in jenen Fällen, in denen dies untersucht ist, eine nützliche Ergänzung gewesen. – Im zweiten Teil des Buches werden Stoffwechselvorgänge beschrieben; die Details der im ersten Teil besprochenen Enzymreaktionen werden hier im größeren Rahmen des biologischen Geschehens übersichtlich und klar dargestellt. Es sind dabei auch erst in neuester Zeit bekannt gewordene Beobachtungen und Erkenntnisse berücksichtigt worden. Am Schluß des Buches ist als Anhang ein Literaturverzeichnis zugefügt, das eine Auswahl wichtiger Übersichtsarbeiten erwähnt. Für den Leser, der sich für ein bestimmtes Gebiet besonders interessiert, ist diese Hilfe für das Eindringen in ein Spezialgebiet besonders wertvoll. Die Übertragung von der englischen in die deutsche Sprache darf in jeder Beziehung als wohl gelungen bezeichnet werden, wofür ja schon die Namen der deutschen Übersetzer bürgen. *O. Schindler*

Technique of Organic Chemistry, Vol. III, 2. Auflage. Part II: *Laboratory Engineering*. Herausgegeben von A. Weissberger. IX + 391 Seiten. Interscience Publishers, New York 1957. Gebunden $ 8.00. – Im Laufe der Neubearbeitung des neun Bände umfassenden Werkes über *Die Technik des organischen, chemischen Laboratoriums* wurde die zweite Auflage des dritten Bandes in zwei Teile aufgetrennt. Der erste Teil enthält die früheren Kapitel über «Separation and Purification» in neuer Bearbeitung sowie einige neue Kapitel über «Thermal Diffusion, Barrier Separation, Zone Electrophoresis, Liquid-Liquid Extraction for Larger Quantities, Inclusion Complexes» usw. Im zweiten Teil finden wir die früheren Kapitel über «Heating and Cooling» und «Mixing» in neuer und erweiterter Form wieder. Die Aufnahme neuer Kapitel über «Choice of Materials for Equipment, Grinding, Screening and Classifying» und über «Operations with Gases» rechtfertigt den Titel und macht dieses Buch besonders für Chemiker, die sich mit Entwicklungsarbeiten beschäftigen, jedoch keine spezielle Ausbildung in technischer Hinsicht genossen haben, wertvoll. Das Kapitel über Baumaterialien gibt einige nützliche Angaben betreffend physikalischer und chemischer Eigenschaften der gewöhnlichsten Metalle, Gläser und neuzeitlichen Kunststoffe. Literaturangaben ermöglichen dem Leser das Nachschlagen von Originalarbeiten. Das Kapitel über Heizen und Kühlen beginnt mit einer kurzen einfachen Erörterung über die Theorie des Wärmeüberganges. Es enthält ferner eine Beschreibung der verwendeten Apparate und Instrumente. Weitere Angaben finden sich auch in einem von J. M. Sturtevant verfaßten Kapitel im ersten Band dieser Serie. Kapitel III beschreibt hauptsächlich die Theorie und die labormäßigen Möglichkeiten des Mahlens und Siebens, enthält aber auch einige Angaben über Anwendungen in Pilot Plant und Industrie sowie die Beschreibung von speziellen Verfahren und Apparaten für ungewöhnliche Fälle. In Kapitel IV werden die Probleme des Mischens von Flüssigkeiten mit festen Körpern, Flüssigkeiten und Gasen behandelt. Das letzte Kapitel gibt eine kurze Übersicht über die Reinigung von Gasen, die im Handel erhältlich sind, wobei aber auf eine Behandlung der Gastheorie vollständig verzichtet wurde. Im gleichen Abschnitt wird das Messen und Regulieren von Gasdruck und -menge eingehend behandelt. Angaben über Handhabung, über Pumpen und Ventile beschließen dieses Kapitel. Das Werk enthält ein gutes Sachverzeichnis, sowie ein Sach- und Autorenverzeichnis der Gesamtserie von neun Bänden. *W. Yost*

Hochdrucktechnik in der Chemie. Von B. A. Korndorf. 412 Seiten. VEB Verlag Technik, Berlin 1956. Gebunden DM 28.–. – Das vorliegende, vom langjährigen Hauptkonstrukteur des staatlichen Instituts für Hochdrucktechnik in Leningrad verfaßte Werk stellt eine sehr willkommene Einführung in die technischen Voraussetzungen von Hochdruckreaktionen dar. Das behandelte Material beschränkt sich keineswegs auf die Entwicklung in der Sowjetunion, sondern gibt einen Überblick über den heutigen Weltstand der Hochdrucktechnik. Nach einer Übersicht über die Technologie der wichtigsten Hochdruckverfahren befaßt sich der Autor vor allem mit apparativen Fragen. Die Entwicklung und der Aufbau kontinuierlicher und diskontinuierlicher Reaktoren für Labor- und Betriebsmaßstab werden unter Einschluß von Zusatzapparaturen, wie Wärmeaustauschern, Separatoren, Waschtürmen, Emulgatoren und Vorratsbehältern, eingehend erörtert. Ein weiteres Kapitel befaßt sich mit den verschiedenen Kompressorentypen, Hochdruckpumpen und anderen Vorrichtungen zur Erzeugung hoher Drucke. In einer Reihe von Abschnitten werden Verbindungs- und Dichtungsprobleme an festen und beweglichen Teilen, der Aufbau von Absperr-, Regelungs- und Sicherheitsorganen sowie Meß- und Kontrollgeräten eingehend behandelt. Nach einer Reihe weiterer Kapitel über die konstruktiven und mechanischen Grundlagen zum Bau von Hochdruckapparaturen, wird abschließend auf Fragen des Arbeitsschutzes und der Sicherheitstechnik in Hochdruckanlagen eingegangen. *A. Stalder*

Die Ätherischen Öle. Par E. Gildemeister et Fr. Hoffmann. 4e édition, entièrement remaniée, publiée sous la direction de W. Treibs. Vol. I. XXIII + 500 pages. Akademie-Verlag, Berlin 1957. Relié DM 33.50. – Le premier tome de *Die Ätherischen Öle*, ouvrage qui fait autorité dans le domaine des huiles essentielles, est consacré à l'étude des questions générales. Le but que se sont proposé les auteurs est de donner dans ce livre une brève réponse aux questions que peuvent se poser tous ceux dont l'activité est axée sur les huiles essentielles. Ce volume est divisé en huit chapitres dont les deux principaux concernent l'emploi des huiles essentielles et leur production par distillation, extraction et pressage. Les autres chapitres traitent plus brièvement des sujets suivants: Introduction historique, Production mondiale et principales régions productrices des huiles essentielles, Constitution et systématique des constituants des huiles essentielles, Biochimie des huiles essentielles, Quelques formes

particulières des huiles essentielles dans le commerce, La raison d'être des produits odorants synthétiques et des essences artificielles. Des chapitres aussi différents n'ont pu être rédigés que par un groupe de spécialistes hautement qualifiés, c'est pourquoi ce volume I de la nouvelle édition du GILDEMEISTER et HOFFMANN peut être considéré comme un véritable symposium consacré aux huiles essentielles.

P. Bachmann

Chemical Phase Theory. Von J. ZERNIKE. IX + 494 Seiten. N. V. Uitgevers-Mij Ae. E. Kluwer, Deventer-Antwerp 1956. Gebunden hfl. 70.–. – BAKHUIS ROOZEBOOM und seine Schüler und Zeitgenossen haben die chemische Phasenlehre bereits zu einer hohen Blüte gebracht. Da Lehr- und Handbücher meist nur mehr oder weniger kleine Ausschnitte aus diesem weitschichtigen Gebiet bringen, besteht eine gewisse Gefahr, daß vieles dem Vergessen anheimfällt. Es ist darum sehr dankenswert, daß es J. ZERNIKE unternommen hat, den Stoff, ergänzt durch die seither dazugekommenen theoretischen Erkenntnisse und experimentellen Ergebnisse, von neuem monographisch darzustellen. – Das Buch umfaßt folgende Kapitel: I. Phase Rule and Phase Diagrams; II. Singulary Systems; III. Binary Systems; IV. Ternary Systems; V. Multi-jugary Systems; VI. Metastable states. – Was also schon bei ROOZEBOOM und seinen Mitarbeitern mehrere Bände füllte, ist hier kondensiert in einem einzigen Band von nicht ganz 500 Seiten, so daß die Darstellung, die zwar didaktisch geschickt ist, doch recht gedrängt erscheint. Wenn der Autor in der Einleitung schreibt, daß es sein Ziel war, «to produce a textbook from which a chemist or physicist would be able to learn the subject, even if he had never approached it before», so müßte man doch glauben, daß einzelne Abschnitte dem gedachten Anfänger erhebliches Kopfzerbrechen verursachen. Sehr erleichtert wird das Studium durch viele Hunderte von Diagrammen sowie dadurch, daß zu deren Beschriftung dieselben Symbole konsequent durch das ganze Buch hindurch angewendet werden. Zur Intensivierung des Studiums sind in den Text eine ganze Reihe von Fragen eingestreut, die in einem Anhang eine ausführliche Beantwortung finden. Das Register umfaßt neben Autoren- und Sachverzeichnis ein besonderes Verzeichnis der vielen besprochenen Systeme.

K. Huber

Kombinierter Widerstands- und Lichtbogen-Vakuumofen zur Verarbeitung von Titanschwamm. Von H. WINTERHAGER. / *Erforschung neuer Wege zur Darstellung von Titan.* Von R. SCHWARZ. 34 Seiten. Nr. 289 der «Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen». Westdeutscher Verlag Köln/Opladen 1957. Geheftet DM 9.70. – Im ersten Aufsatz wird eine kombinierte Ofeneinrichtung beschrieben, die wahlweise Sinterung im Hochvakuum oder Schmelzen unter Schutzgas erlaubt. Detaillierte Konstruktionspläne geben Aufschluß über alle nötigen Einzelheiten. Anhand von Versuchen, Titanschwamm in kompaktes Metall überzuführen, wird die Leistungsfähigkeit des Ofens getestet. – Der im zweiten Aufsatz beschriebene neue Weg zur Darstellung von Titan besteht in der Überführung von Titansulfid in Metall mit verschiedenen Reduktionsmitteln, wie Wasserstoff, Aluminium, Calcium, Calciumhydrid und Magnesium, unter welchen das letztgenannte am geeignetsten ist.

K. Huber

La Chimie nucléaire et ses Applications. Von M. HAÏSSINSKY. 652 Seiten. Masson & Cie, Paris 1957. Gebunden ffr. 5600.–. – Wie der Verfasser im Vorwort selber sagt, ist der Inhalt dieses großen und schönen Werkes weit umfassender, als dies sein Titel zum Ausdruck bringt. Neben der eigentlichen «Kernchemie» mit Einschluß der Verwendung radioaktiver und stabiler Isotope als Indikatoren (12 Kapitel) wird am Anfang eine Einführung gegeben («Die großen Etappen der Radioaktivität, der Kernphysik und der Kernchemie»), in 8 Kapiteln die Kernphysik und Radioaktivität behandelt und in 7 Kapiteln die Energieumsätze der Strahlungen mit Materie und die Strahlenwirkungen dargestellt. Man fragt sich, warum der Autor diese Hauptabschnitte des Gesamtstoffes nicht auch äußerlich als solche gekennzeichnet hat. Dies würde die Benützung des Buches als Nachschlagewerk ohne Zweifel erleichtern. Auf den Inhalt im einzelnen einzugehen, ist nicht möglich; man würde ihm dadurch keineswegs gerecht werden können. Es möge nur erwähnt werden, daß alle Stoffgebiete mit großer Sachkenntnis und Gründlichkeit, ebenso wie mit weitgehender Dokumentation durch Literaturhinweise und leicht lesbar beschrieben wurden. Die Art der Darstellung setzt wenig Spezialkenntnisse voraus, wodurch das Buch sowohl als umfassendes Lehrmittel für den ältern Studenten wie als Hilfe und Nachschlagewerk für den Spezialisten, der sich schnell und gründlich über eine ihm etwas ferner liegende Spezialfrage unterrichten will, dienen kann. Das Werk HAÏSSINSKYS ist ohne Zweifel eine der besten umfassenden Darstellungen des so aktuellen und bedeutungsvollen, neuen Wissensgebietes, und jeder Leser, insbesondere der junge Forscher, wird ihm dafür sehr dankbar sein.

W. Minder

Fortschritte der Verfahrenstechnik 1954/55, Band 2. Herausgegeben von H. MIESSNER und U. GRIGULL. XIX + 720 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1957. Gebunden DM 53.–. – Dem seinerzeit beifällig aufgenommenen ersten Band ist nun nach der vorgesehenen Frist von zwei Jahren der zweite Band der *Fortschritte der Verfahrenstechnik* für 1954/55 gefolgt. Der größere Umfang dieses neuen Bandes zeigt schon äußerlich die starke Zunahme der einschlägigen Literatur an, welche hier dem Benützer, systematisch geordnet und mit zahllosen Literaturzitaten versehen, zur Verfügung steht. Die zweijährige Erscheinungsweise ist sowohl hinsichtlich des Umfanges wie auch des zeitlichen Abstandes von der Veröffentlichung der Originalarbeiten durchaus gerechtfertigt. Eine große Zahl von Mitarbeitern – durchwegs bestbekannte Fachleute aus Hochschule und Industrie – teilt sich in die Bearbeitung der 30 Abschnitte. Gegenüber dem ersten Band ist die Trennung zwischen den grundlegenden Abschnitten und jenen über die Einheitsoperationen strenger durchgeführt worden. So finden wir größere Abschnitte über «Stoffübertragung» und «Wärmeübertragung» samt dem neuen Abschnitt «Thermodynamik». Nebst den Einheitsoperationen, wie Trocknung, Extraktion, Adsorbieren, Destillieren, Zerkleinern, Flotieren, Mischen usw., finden sich unter anderen zusammenfassende Abhandlungen über Hochdrucktechnik, Vakuumtechnik, Hochtemperaturtechnik, Kältetechnik, Meß- und Regeltechnik und als neu aufgenommener Abschnitt die Elektrowärmetechnik. Einige spezielle, im vorliegenden Band nicht vertretene Teilgebiete sollen alternativ in späteren Bänden Berücksichtigung finden. Es handelt sich bei den «Fortschritten» nicht um bloße Literaturzusammenstellungen, sondern vielmehr um eine kritische Sichtung des umfangreichen Materials. Sie ermöglichen dem Chemiker und dem Ingenieur ohne allzugroßen Zeitaufwand eine gründliche Orientierung über die neueren Entwicklungen auf seinem speziellen Arbeitsgebiet. Der Weiterführung des Werkes darf mit Interesse entgegengesehen werden.

A. Bieler

The Harvey Lectures, Series 51 (1955/56). Herausgegeben von The Harvey Society of New York. XIV + 298 Seiten. Academic Press Inc., New York 1957. Gebunden $ 7.60. – Von den neun «Harvey Lectures», die in diesem Band enthalten sind, dürften die Mehrzahl beim Chemiker auf großes Interesse stoßen. Es handelt sich durchwegs um vorzügliche Übersichtsreferate, in denen Bekanntes zusammen mit persönlichen, teilweise noch unveröffentlichten Forschungsbeiträgen zur Darstellung gebracht worden ist. Die Referate weisen durchwegs eine persönliche Prägung auf und eignen sich vorzüglich dazu, dem Außenstehenden von den neuesten Ergebnissen und den Problemen des betreffenden Arbeitsgebietes eine plastische Vorstellung zu vermitteln. Hervorgehoben seien zunächst drei Referate, welche vorwiegend chemische Probleme zur Sprache bringen. Es sind dies «Nucleic Acids and Protein Synthesis» von E. F. GALE, «Enzymic Hydrolysis and Synthesis of Peptide Bonds» von J. S. FRUTON und «The Chemistry of the Mesodermal Ground Substances» von K. MEYER. Ferner sei auf das Referat von W. D. MCELROY hingewiesen, betitelt «Chemistry and Physiology of Bioluminescence». Obgleich verschiedene Komponenten des Systems, welches Lebewesen wie z. B. *Photinus pyralis* («fire fly») zum Leuchten befähigt, bereits isoliert und kristallisiert worden sind und dieser Vorgang vor allem durch die Arbeiten von MCELROY einem *in-vitro*-Studium zugänglich gemacht worden ist, ist die Natur der entscheidenden Reaktion (zwischen Luciferin und Luciferase) noch nicht geklärt. Als Energiedonatoren bzw. Überträger spielen ATP wie auch Coenzym A eine Rolle. – Ganz besonders vermögen indessen diejenigen beiden Beiträge den biologisch interessierten Leser zu fesseln, welche sich mit Grundfragen des Lebens auseinandersetzen. Dies betrifft einerseits das Referat von E. RACKER über «Micro- and Macrocycles in Carbohydrate Metabolism» und andererseits dasjenige von K. R. PORTER über «The Submicroscopic Morphology of Protoplasm». Aus dem ersteren geht mit Deutlichkeit hervor, daß es sich beim geordneten Zusammenwirken der zahlreichen Enzyme in der Zelle meist um sogenannte Zyklen, d. h. um in sich geschlossene Kreisprozesse handelt, welche – einem Räderwerk vergleichbar – alle sinnvoll aufeinander abgestimmt sind. Auch scheinbar einstufig verlaufende enzymatische Umsetzungen lassen sich nach RACKERS Untersuchungen in derartige «Mikrozyklen» auflösen. Das zweite dieser beiden Referate läßt erkennen, welche Bedeutung den Feinstrukturen in den Organellen der Zelle nicht nur in morphologischer, sondern auch in biochemischer Sicht zukommt. Neben der Spezifität der Enzyme ist es vor allem die Struktur der belebten Materie, welche als ordnendes Prinzip ein sinnvolles und harmonisches Zusammenwirken ermöglicht. In diesem Sinne sind die zahlreichen elektronen-

mikroskopischen Aufnahmen von Zellbestandteilen (besonders Mitochondrien, Ergastoplasma, Cilien), welche das Referat von PORTER illustrieren, ein ausgezeichnetes Anschauungsmaterial. *H. Aebi*

Chemie und Stoffwechsel von Binde- und Knochengewebe. 7. Colloquium der Gesellschaft für physiologische Chemie am 12.–14. April 1956 in Mosbach (Baden). 142 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1956. Broschiert Fr. 22.50. – Die sechs Referate, welche am letztjährigen Mosbacher Colloquium gehalten worden sind, handeln von Organsystemen, deren Morphologie zwar weitgehend aufgeklärt ist, deren chemischer Aufbau und Stoffwechsel jedoch erst lückenhaft erforscht sind. Besonders für solche Arbeitsgebiete sind nun Übersichtsreferate kompetenter Fachleute – gleichsam als Wegweiser für weitere Studien – sehr wünschenswert: Das Referat von WASSERMANN, «Über die strukturellen Grundlagen der Chemie und des Stoffwechsels der Stützsubstanzen», vermittelt dem Leser besonders dank instruktiver elektronenmikroskopischer Aufnahmen konkrete Anschauungen über den Feinbau der Kollagenfibrillen. JORPES und YAMASHINA sowie GLYNN und READING berichten über den chemischen Aufbau der Mucopolysaccharide und Glykoproteide des Bindegewebes bzw. über dessen Auf- und Abbau im Körper. Trotz der großen Zahl isolierter Bausteine herrscht bezüglich Struktur dieser Makromoleküle noch Unklarheit. In den letzten Jahren ist neben der Hyaluronsäure auch die Neuraminsäure (bzw. Sialinsäure bzw. Lactaminsäure) in den Vordergrund des Interesses getreten. Dies liegt in den besonderen Eigenschaften und der weiten Verbreitung dieses Mucopolysaccharides begründet. Abgesehen davon, daß dieser aus N-acetyl-hexosamin sowie einer Polyhydroxysäure bestehende Baustein in zahlreichen Glykoproteiden anzutreffen ist, scheint er eine Rolle als Zuwachsfaktor für *Lactobacillus bifidus* zu spielen. Dieser Befund ist in biologischer Hinsicht deshalb von großer Bedeutung, weil dieser «Bifidusfaktor» vor allem in der Frauenmilch vorkommt und dieser Umstand als ein weiterer Grund für die Überlegenheit der natürlichen Säuglingsernährung anzusehen ist. Die restlichen drei Referate befassen sich mit der Biochemie des Knochengewebes: SCHÜTTE gibt einen gedrängten, aber trefflich formulierten Überblick über den Stoffwechsel des normalen Knochengewebes unter besonderer Berücksichtigung des Verknöcherungsvorganges, während MCLEAN die Beziehungen zu den Epithelkörperchen und HÖVELS den Einfluß der Vitamine auf die Verkalkung in den Mittelpunkt ihrer Betrachtungen stellen. Alle diese Referate wie auch die z. T. recht ausgiebigen Diskussionsvoten vermitteln einen ausgezeichneten Überblick über dieses vor allem Biologen und Ärzte interessierende Spezialgebiet. *H. Aebi*

Actions chimiques et biologiques des Radiations. 2e série. Herausgegeben von M. HAISSINSKY. VI + 221 Seiten. Masson & Cie., Paris, 1956. Gebunden ffr. 3600.–. – Das vorliegende Buch stellt den 2. Band einer Serie dar, die sich in einem weitgespannten Rahmen mit den Wirkungen ionisierender Strahlungen auf lebende und leblose Systeme befaßt. Dabei hat insbesondere das Gebiet der «Strahlenchemie» im Gegensatz zur «Strahlenbiologie» eigentlich erst seit den letzten etwa 15 Jahren eine gründlichere Behandlung erfahren, wobei, abgesehen von grundsätzlichen Anschauungen, noch keineswegs ein auch nur einigermaßen abgeschlossenes Gesamtbild der reichhaltigen Phänomenologie erarbeitet werden konnte. Deshalb sind auch für den in diesem Aufgabenkomplex Tätigen zusammenfassende Darstellungen so wertvoll. Der vorliegende 2. Band bringt drei Arbeiten über «Chemische Wirkungen ionisierender Strahlungen» auf Gase (64 Seiten) (MUND), über «Lumineszenzerscheinungen» (79 Seiten) (AGENO) und eine «Einführung in die Dosimetrie» (63 Seiten) (MILLER). Leider beschränkt sich der erste Abschnitt fast nur auf die Wirkungen von α-Strahlen, und man möchte auch hierbei gerne wesentlich mehr Zahlenmaterial über die angeführten Einzelreaktionen finden, vielleicht auf Kosten der zahlreichen besprochenen, möglichen primären Reaktionsmechanismen. Die Lumineszenzphänomene werden besonders im Hinblick auf ihre mögliche Anwendung als Nachweis- oder Meßprinzipien für die Strahlungen dargestellt. Dabei wird aber auch auf die Theorie und die Einzelerscheinungen und deren Mechanismen, wie zeitlicher Verlauf, Ausbeute und Energiewanderungen, die notwendige Rücksicht genommen. Die «Einführung» zur Dosimetrie ist – geschrieben für den Strahlenchemiker oder Strahlenbiologen – nicht nur weitgehend vollständig zur Darstellung gelangt, sondern dieser Abschnitt ist auch hinsichtlich Methoden, Material und deren Begründung bzw. Besprechung eine ausgezeichnete kurze Zusammenfassung. *W. Minder*

An Introduction to Modern Organic Analysis. Von S. SIGGIA und H. J. STOLTEN. 246 Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1956. Gebunden $ 4.50. – Das Buch ist aus einer Reihe von Vorlesungen entstanden, die der ältere der beiden Autoren (SIGGIA) vor verschiedenen akademischen und industriellen Organisationen gehalten hat. Trotzdem es zahlreiche gute Rezepte und Anleitungen enthält, ist es kein Nachschlagewerk, sondern es versucht auf sehr beschränktem Raume einen Überblick über alle wichtigeren Methoden zu geben, die heute in Frage kommen, um die verschiedensten analytischen Probleme, die sich in der organischen Chemie stellen können, zu lösen. Für chemische, physiko-chemische, elektrochemische und optische Methoden sind die Prinzipien, die Möglichkeiten und die Beschränkungen didaktisch sehr klar herausgearbeitet. An vielen interessanten Beispielen wird vor allem auch immer wieder gezeigt, wo und wie die verschiedenen Methoden nutzbringend kombiniert werden können, wenn es gilt, mit möglichst geringem Aufwand komplexere analytische Probleme zu lösen. Die meisten Kapitel schließen mit einer Reihe von Fragen (teils mit und teils ohne beigegebene Antworten), wodurch das Buch als Hilfsmittel im Hochschulunterricht noch erhöhten Wert bekommt. Eine knapp gehaltene Anzahl von Hinweisen auf ausführliche Publikationen (Monographien und zusammenfassende Artikel) erleichtert den Zugang zur Originalliteratur. Das Buch kann besonders reiferen Chemiestudierenden (sowie ihren Lehrern) bestens empfohlen werden. Dem erfahrenen Analytiker wird die Lektüre Anregung, sogar Genuß bringen. *Hs. Nitschmann*

Textbook of Polymer Chemistry. Von F. W. BILLMEYER. VIII + 518 Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1957. Gebunden $ 10.50. – Die stürmische Entwicklung der makromolekularen Chemie spiegelt sich in der Vielfalt der Publikationen auf diesem Gebiet wider. Insbesondere ist die amerikanische Literatur in dieser Hinsicht von einer bewundernswerten Aktivität. Das vorliegende Werk ist zur Einführung in das Gebiet der makromolekularen Chemie gedacht und behandelt in 8 Kapiteln die physikalische Chemie, die Kinetik und die Eigenschaften der Kunststoffe, der Kunstfasern und der Elastomeren in leichtverständlicher Weise. Die Darstellung und Eigenschaften der wichtigsten Monomeren werden ziemlich kurz behandelt. So ist z. B. für Methylacrylat nur die Darstellung aus Äthylencyanhydrin angegeben und das Verfahren über Acetylen, Kohlenoxyd und Alkohol nicht erwähnt. Die Hauptbetonung des Werkes liegt mehr auf der physikalisch-chemischen als auf der rein chemischen Seite. Entsprechend dem Charakter des Buches als Lehrstoff sind keine Literaturzitate angegeben. Dagegen sind die wichtigsten Bücher für die speziellen Kapitel aufgeführt. Das Buch wird seiner Zielsetzung als Einführung in das Gebiet der makromolekularen Chemie weitgehend gerecht und kann daher Studierenden und allen, die sich für das Gebiet der Kunststoffchemie interessieren, empfohlen werden. *H. Hopff*

Gelatine-Leim-Klebstoff-Patentberichte. 1. Jahrgang, Nr. 1–12 (1956). Deutsche Ausgabe. Herausgeber und Verlag: Agentur für Patentberichterstattung R. Hinterwaldner, München. Jahresabonnement DM 10.– monatlich. – Die vervielfältigten Berichte geben Aufschluß über die laufenden Fortschritte auf diesem Gebiet. Aktualität durch kurze Berichtzeit, Überblick über die Patentlage durch Referate und Erfassung der In- und Auslandspatente aus amtlichen Unterlagen sind wesentliche Merkmale dieser Informationsquelle. Der Fachmann wird diese Vorteile zweifellos zu schätzen wissen. Eine englische Ausgabe der Patentberichte ist für die nahe Zukunft geplant. *H. Ammann*

Kalium-Symposium 1956. Herausgegeben vom Internationalen Kali-Institut, Bern 1957. XXI + 274 Seiten. Gebunden Fr. 16.– Während an der Tagung des Internationalen Kali-Institutes von 1955 in Rom das Verhalten des Kaliums im Boden Gegenstand des Studiums war, wurde an der Tagung von 1956 in London auch wieder ein abgegrenztes Gebiet, das Kalium in den Pflanzen, behandelt. Von zehn Vorträgen befassen sich drei mit der Aufnahme des Kaliums in Geweben und Zellen. Gegenstand weiterer Untersuchungen sind der Kaliumgehalt der Pflanzen, die Auswirkungen des Kaliummangels, das Kalium/Magnesium-Verhältnis in der Pflanzenernährung, der Einfluß des Kaliums auf die Ernteerträge und auf die Qualität der Nahrungspflanzen und schließlich die Wirkung des Kaliums auf Pflanzenparasiten. Der wie üblich gut ausgestattete und zum Teil farbig illustrierte Band ergänzt in vorteilhafter Weise die früheren Publikationen des Internationalen Kali-Institutes. *A. Bieler*

Chemical Engineering Reports. How to Search the Literature and Prepare a Report. 4. Auflage. Von K. A. KOBE. VIII + 175 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1957. Geheftet $ 3.–. – Die inhaltlich und formell einwandfreie Abfassung von technischen Berichten und Publikationen macht dem Chemiker und Ingenieur oft gewisse Schwierigkeiten. Diese zu überwinden, ist der Zweck der

vorliegenden Publikation. Sie orientiert zuerst über die in der Fachliteratur zur Verfügung stehenden Hilfsmittel und gibt dann eingehende praktische Anleitungen zur Abfassung von Korrespondenzen, Laboratoriumsberichten und technischen Berichten. Dabei sind auch die im Bureau zur Verfügung stehenden technischen Hilfsmittel, speziell die Reproduktionsverfahren, berücksichtigt.

A. Bieler

Anorganische Pigmente und Röntgenstrahlen. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Beiträge, Neue Folge, Heft 54. Von R. König. XI + 132 Seiten. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1956. Gebunden DM 27.–. – In einem ersten Abschnitt werden kurz die theoretischen und apparativen Grundlagen zur röntgenographischen Charakterisierung von Pulvern nach der Methode von Debye-Scherrer besprochen. Es folgt eine Behandlung der Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung der anorganischen Pigmente, ihr ist ein Anhang mit den Kopien von gegen 170 Debye-Scherrer-Aufnahmen beigegeben, die vom Verfasser in zehnjähriger Arbeit aufgenommen wurden. Im Text finden sich Angaben über die der Literatur entnommenen Daten über Gittertyp und Gitterdimensionen (270 Literaturzitate). Gelegentlich vermißt man eine kritische Beurteilung der Literaturangaben auf Grund der eigenen Erfahrung des Verfassers (Beispiel: Kobaltgrün). Die Wiedergabe der Pulverdiagramme ist in den meisten Fällen sehr klar, und die Sammlung kann Interessenten zur Identifizierung ihrer Präparate nützliche Dienste leisten. Vereinzelt sind auch Aufnahmen mit registrierendem Zählrohr wiedergegeben. Bei einer Neuauflage dürfte es sich lohnen, bei Produkten mit linienreichem Diagramm Aufnahmen mit einer Guinier-Kamera oder mit Zählrohr in vermehrtem Maße zu verwerten. – Das kleine «Handbuch» ist in erster Linie für den Pigmentspezialisten gedacht, hat aber auch ein großes Interesse für jeden Anorganiker, der sich mit Fragen der Festkörperchemie befaßt.

W. Feitknecht

Atombau und chemische Bindung. Von F. Seel. VII + 47 Seiten. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1956. Gebunden DM 6.–. – Der erste Teil des Büchleins bringt eine kurze Beschreibung des Atommodells (Elektronenhülle). Im zweiten Teil werden im wesentlichen die verschiedenen Aspekte der Atombindung behandelt, Ionen- und metallische Bindung erfahren nur eine kurze Erwähnung. Die Formulierung ist knapp und klar, bleibt aber ganz im Qualitativen. Der Text ist durch leicht einprägsame bildliche Darstellungen illustriert. Der Autor verzichtet aber ganz darauf, die experimentellen und theoretischen Grundlagen der modernen Anschauungen über Atommodell- und chemische Bindung auch nur zu erwähnen. Einige wichtige Gebiete der Bindungslehre, wie die Nebenvalenzbindungen oder die Bindung in Kristallverbindungen, werden nicht behandelt. Die recht dogmatische und einseitige Darstellung erweckt beim Leser den Eindruck, daß die chemische Bindungslehre ein abgeschlossenes Lehrgebäude sei, während wohl kein anderes Gebiet der theoretischen Chemie heute noch so im Flusse ist. Da das Büchlein wohl vor allem für den Anfänger gedacht ist, wäre ein Hinweis auf weitere Entwicklungstendenzen sehr erwünscht gewesen. *W. Feitknecht*

Vom Unbelebten zum Lebendigen. Eine Ringvorlesung an der Universität Münster in Westfalen. Von H. Becher, H. Dolch, H. Dorms, W. Klemm, A. Kratzer, F. Lotze, F. Mauz, F. Micheel, B. Rensch, H. Seiffert, S. Strugger und O. v. Verschuer. IV + 273 Seiten. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1956. Gebunden DM 38.–, geheftet DM 35.–. – Es liegt im Zuge der Zeit und entspricht einem weitverbreiteten Bedürfnis, die Ergebnisse der Forschungen der verschiedenen naturwissenschaftlichen Fächer in zusammenfassender Schau zu betrachten. Diesem Bedürfnis entsprechend unternehmen es die Universitäten, zusammenfassende Vorlesungszyklen zu veranstalten (vgl. z. B. die kulturhistorischen Vorlesungen der Universität Bern). Das vorliegende Buch gibt einen solchen im Wintersemester 1955 an der Universität Münster in Westfalen abgehaltenen Zyklus wieder. Nach einer Einleitung durch den Philosophen und einer kurzen Behandlung der Welt der Atome durch den Physiker besprechen der Anorganiker (Professor Klemm) anorganische Moleküle und der Mineraloge (Professor Seiffert) Ordnungszustände der kristallinen Materie. Der Organiker (Professor Micheel) führt in seinen Vorlesungen «Die Welt der organischen Moleküle» und «Eiweißstoffe und Biokatalysatoren» über zu den Problemen des Lebens. Ausgehend vom lebendigen Stoffsystem Protoplasma und Zelle, wird der Bogen weitergespannt bis zu den Fragen des Seelenlebens des Menschen. Deutlich zeigt sich in dieser Ringvorlesung, welche zentrale Stellung die Chemie als Verbindungsglied zwischen unbelebter Natur und Leben einnimmt, und das Buch darf deshalb auf besonderes Interesse beim Chemiker stoßen. *W. Feitknecht*

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Neuere Anschauungen der organischen Chemie, 2. Auflage. Von E. Müller. XII + 550 Seiten. Springer-Verlag Berlin/Göttingen/Heidelberg 1957. Gebunden Fr. 66.45.

Transactions of the Society of Rheology, Vol. I/1957. Herausgegeben von B. Maxwell. 222 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York/London 1957. Gebunden $ 6.00.

Recent Progress in Hormone Research, Vol. XIII. Proceedings of the Laurentian Hormone Conference, 1956. Herausgegeben von G. Pincus. VIII + 646 Seiten. Academic Press Inc., Publishers, New York 1957. Gebunden $ 12.80.

Engineering Properties and Applications of Plastics. Von G. F. Kinney. VIII + 278 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1957. $ 6.75.

Physiologische Chemie. Ein Lehr- und Handbuch. Band II: *Der Stoffwechsel.* Herausgegeben von B. Flaschenträger und E. Lehnartz. Teil II, Bandteil b. V + 1428 Seiten und XVIII Seiten Berichtigungen. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1957. Gebunden DM 218.–.

Solvent Extraction in Analytical Chemistry. Von G. H. Morrison und H. Freiser. XI + 269 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1957. Gebunden $ 6.75.

Pilot Plants, Models and Scale-up Methods in Chemical Engineering. Von R. E. Johnstone und M. W. Thring. XI + 307 Seiten. Mc Graw-Hill Publishing Co., London 1957. Gebunden 71/6 s.

Darstellung reaktionsfähiger Verbindungen des Camphansystems und Versuche zu deren Fluorierung. Forschungsbericht Nr. 401 des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen. Von M. Lipp und G. Frielingsdorf. 74 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen. Geheftet DM 17.–.

Chimie Minérale Théorique et Expérimentale (Chimie électronique). Von F. Gallais. 809 Seiten. Masson & Cie, Paris 1957. Gebunden.

L'Analyse qualitative et les réactions en solution. Von G. Charlot. XI + 368 Seiten. Masson & Cie, Paris 1957. Gebunden ffr. 3600.

Isotopic Tracers in Biology. An Introduction to Tracer Methodology. 3., erweiterte Auflage. Von M. D. Kamen. XII + 474 Seiten. Academic Press Inc., Publishers, New York 1957. Gebunden $ 9.50.

Grundlagen der Chemie. Anorganische Chemie in einfacher Darstellung. Von K. Hennies. XXIV + 455 Seiten. Verlag Hans Carl, Nürnberg 1957. Gebunden DM 18.50.

Synthetic Methods of Organic Chemistry, Vol. 11. Von W. Theilheimer. XVI + 494 Seiten. Verlag S. Karger AG, New York/Basel 1957. Gebunden Fr. 84.–.

Philips Research Reports, Vol. 12, Nr. 3. Herausgegeben von den Philips Research Laboratories, 1957. Seiten 181–272.

Gewerbliche Chemie für Berufe des Metallgewerbes. Von P. Rindlisbacher. 96 Seiten. Verlag Paul Haupt, Bern 1957. Geheftet Fr. 3.80.

Diffusion. Methoden der Messung und Auswertung. «Fortschritte der physikalischen Chemie», Band 1. Von W. Jost. VIII + 177 Seiten. Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1957. Geheftet DM 25.–.

Industrieofenbau. Von J. H. Brunklaus. XI + 376 Seiten. Vulkan-Verlag Dr. W. Classen, Essen 1957. Gebunden DM 46.–.

Fundamentals of Chromatography. «Technique of Organic Chemistry», Vol. X. Von H. G. Cassidy. XVII + 447 Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1957. Gebunden $ 9.75.

Organic Reactions, Vol. IX. Von R. Adams. VIII + 468 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1957. Gebunden $ 12.00.

Elektrische Gasentladungen. Von F. M. Penning. VI + 68 Seiten. Philips' Technische Bibliothek, Eindhoven 1957.

Einführung in die Ultrarotspektroskopie. 2. Auflage. Von W. Brügel. XII + 404 Seiten. Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1957. Geheftet DM 49.–.

Organic Chemistry. 2. Auflage. Von L. Kelley. VIII + 757 Seiten. McGraw-Hill Book Company Ltd., London 1957. Gebunden 56/6.

Untersuchungen zur Ausarbeitung und Verbesserung von polarographischen Analysenmethoden. Nr. 372 der Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen. Herausgegeben von L. Brandt. Seiten 16–34. Westdeutscher Verlag Köln/Opladen 1957.

Messung des Temperatur- und Druckverlaufes beim Füllen und Entspannen von Dissousgasflaschen. Nr. 441 der Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen. Herausgegeben von L. Brandt. 41 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1957.

Chemie und Biochemie der Reduktone und Reduktonate. Von H. VON EULER und B. EISTERT. IX + 334 Seiten. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1957. Gebunden DM 47.40.

Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie. 2. Auflage. Von R. HOUWINK. XVI + 378 Seiten. Theodor Steinkopff, Dresden/Leipzig 1957. Gebunden DM 35.–.

The Spectroscopy of Flames. Von A.G. GAYDON. IX + 279 Seiten. Chapman & Hall Ltd., London 1957. Gebunden 50 s.

Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse. 4. umgearbeitete Auflage. «Die chemische Analyse», Band 37. Von W. PRODINGER. XV + 246 Seiten. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1957. Gebunden DM 35.60.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Die schweizerischen Exporte chemischer Erzeugnisse zeigen für die Monate Juni und Juli 1957 folgendes Resultat:

Warengruppe	Juni 1957	Juli 1957	Januar bis Juni 1956	Januar bis Juni 1957
	Exportwerte in 1000 Franken			
a) Apotheker- und Drogeriewaren	41 148	50 846	240 123	284 902
b) Chemikalien*	16 010	15 854	89 690	95 324
c) Farbwaren	26 156	24 165	139 065	164 739
d) Technische Fette, Öle usw.**	3 244	3 179	16 880	17 546
Total	86 558	94 044	485 758	562 511
Zum Vergleich 1956	82 915	79 664		

Die gesamtschweizerische Ausfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen, zeigt folgendes Bild, wobei zu Vergleichszwecken die Korrespondenzperiode des Jahres 1956 angeführt wird:

Exportgruppen	1. Halbjahr 1957	1. Halbjahr 1956
	in 1000 Franken	
a) Maschinenindustrie	726 644	639 203
b) Uhrenindustrie	587 079	531 932
c) Chemische Industrie	562 511	485 758
d) Textilindustrie	501 370	467 883
e) Übrige Industrien	882 879	777 534
Total	3 260 483	2 902 310

Die schweizerischen Einfuhren chemischer Erzeugnisse ergaben in den Monaten Juni und Juli 1957 folgendes Resultat:

Warengruppe	Juni 1957	Juli 1957	Januar bis Juni 1956	Januar bis Juni 1957
	Importwerte in 1000 Franken			
a) Apotheker- und Drogeriewaren	8 471	11 859	54 027	63 141
b) Chemikalien*	29 427	36 466	150 217	180 113
c) Farbwaren	5 380	5 655	27 384	33 418
d) Technische Fette, Öle usw.**	5 742	8 070	42 651	55 941
Total	49 020	62 050	274 279	332 613
Zum Vergleich 1956	50 566	46 660		

* ohne Zollpositionen 1065b, 1084a/b
** ohne Zollpositionen 1126–1128a

Frankreich: Die Ende Mai von den französischen Behörden verfügte Heraufsetzung der Depôtleistung auf 50% für den Importeur bei Einreichung des Einfuhrgesuches ist inzwischen wieder rückgängig gemacht worden. Die Importe für die durch Verordnung vom 18. Juni entliberalisierten Waren sollen sich für das zweite Halbjahr 1957 im Rahmen von Globalkontingenten abwickeln, wobei letztere grundsätzlich auf der Basis von 64% der im Jahre 1956 erfolgten Importe berechnet werden. Die im Handelsabkommen seinerzeit bilateral festgesetzten Einfuhrkontingente erfuhren keinerlei Veränderung. Mit Dekret vom 10. August hat die französische Regierung eine weitreichende Neuordnung der Außenhandels- und Devisenregelung vorgenommen. Der Importeur hat bei Ankauf der von ihm benötigten Devisen einen 20prozentigen Zuschlag auf die offizielle Notierung zu entrichten, wogegen an den Exporteur in Frankreich anstelle der früheren Exportbeihilfen ein 20prozentiger Zuschlag auf die ihm vom Ausland überwiesenen Exporterlöse zur Auszahlung gelangt. Praktisch bedeutet dies eine Abwertung des französischen Frankens um 16⅔%.

Marokko: Der Warenverkehr zwischen der Schweiz und Marokko wird künftighin zwischen den beiden Staaten direkt zu regeln sein. Die im Juli begonnenen ersten Verhandlungen führten zunächst zu einer Übergangsregelung. Gemäß letzterer wird sich der Verkehr mit Nordmarokko – der ehemaligen spanischen Zone – bis zur Umstellung auf die für Südmarokko – ehemalige französische Zone – geltende Regelung im Waren- und Zahlungsverkehr vorderhand im Rahmen des schweizerisch-spanischen Clearings abwickeln. Der Zahlungsverkehr mit Südmarokko richtet sich weiterhin nach den Bestimmungen des geltenden schweizerisch-französischen Zahlungsabkommens. Die Einfuhr von schweizerischen Erzeugnissen kann entweder auf Grund von Einfuhrbewilligungen, die von den marokkanischen Behörden autonom erteilt werden, oder im Rahmen von Globalkontingenten erfolgen. Für Tanger wurde das politische Sonderstatut aufgehoben, so daß dieses Territorium nunmehr einen integrierenden Bestandteil des marokkanischen Staatsgebietes bildet. Hingegen soll für Tanger auch weiterhin das Regime des freien Zahlungs- und Warenverkehrs beibehalten werden.

Bundesrepublik Deutschland: Die Bundesregierung hat sich aus konjunktur- und preispolitischen Erwägungen heraus zu einer weiteren Senkung der Zölle für gewerbliche Güter mit Wirkung ab 20. August entschieden. Von dieser Zollsenkung sind Agrarerzeugnisse, ferner Kohle und Stahl – letztere fallen unter das Statut der Montanunion – sowie Erzeugnisse von etwa vierzig Positionen ausgenommen. Diese Maßnahme ist vorerst auf Ende dieses Jahres befristet, doch ist zu erwarten, daß das Parlament (der Bundestag) einer Verlängerung der Geltungsdauer der Verordnung zustimmen wird. Im übrigen ist zu erwähnen, daß gemäß Parlamentsbeschluß am 1. Januar 1958 der neue, an die Brüsseler Nomenklatur angepaßte Zolltarif in Kraft treten wird.

Österreich: Die im Juni/Juli dieses Jahres mit Österreich gepflogenen Verhandlungen führten am 18. Juli 1957 zu einem neuen Abkommen, das für die Zeit vom 1. August 1957 bis 31. Juli 1958 gültig ist. Einige im letzten Abkommen vom Jahre 1956 noch offen gebliebene schweizerische und österreichische Wünsche wurden im neuen Abkommen zum Teil berücksichtigt. Für die Ausfuhr gewisser schweizerischer Erzeugnisse, u. a. auch einiger Chemiepositionen, konnte eine

Erhöhung der Kontingente erzielt werden. Die Liste der für die Einfuhr nach Österreich liberalisierten Waren blieb unverändert.

Finnland: Finnland sah sich infolge seiner derzeitigen Devisenlage veranlaßt, mit den OECE-Ländern – also auch mit der Schweiz – eine Verständigung zu treffen, wonach statt der bisherigen bilateralen Landeskontingente für die meisten Waren Globalkontingente eröffnet wurden, über welche sich künftighin die gesamte Einfuhr aus den OECE-Ländern abzuwikkeln hat. Die für die Einfuhr nach Finnland freigegebenen Quoten erstrecken sich auf die Zeit vom 1. April bis 30. September 1957, wobei, allerdings als Globalkontingente, die Einfuhr von Erzeugnissen der chemischen Industrie keine Reduktion erfuhr; für Farben und Lacke ist sogar eine kleine Erhöhung eingetreten.

Schweden: Das seit 1951 mit Schweden bestehende Abkommen wurde bei Ablauf der letzten Vertragsperiode um weitere vier Monate, d. h. bis zum 30. September 1957, verlängert. Es besteht die Absicht, während dieser Zeit auf dem Wege von Verhandlungen die schwedischerseits gewünschte Revision des Warenaustauschabkommens vom Jahre 1951 vorzunehmen.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

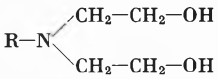
Schädlingsbekämpfung, landwirtschaftliche Hilfsstoffe

J. R. Geigy AG, Basel:

321011 (53). Verwendung von Chlormethansulfon-3,5-dichloranilid zur Bekämpfung von Pilzen und tierischen Schädlingen, insbesondere auf lebenden Pflanzen.

320742 (53). Insektizide Abkömmlinge des Diphenylharnstoffs, wobei mindestens einer der Benzolkerne eine Trifluormethylgruppe enthält. Durch Einwirkung von 1 Mol eines reaktionsfähigen Abkömmlings der Kohlensäure auf 2 Mol einer entsprechenden Aminobenzolverbindung.

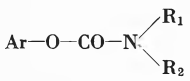
319867 (53). Bekämpfung von Nagetieren unter Verwendung von Verbindungen der Formel



worin R einen organischen Rest bedeutet.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

320209 (P 53). Verwendung von Carbonsäureestern der Formel



in welcher R_1 und R_2 niedrige Alkylradikale und Ar einen Phenyl- oder Methylphenylrest mit wenigstens einem Halogenatom im Benzolkern bedeuten, zur Bekämpfung von Insekten.

N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag:

317356 (P 52 und 53). Fungizides Präparat, enthaltend einen Metallsalzkomplex eines Nitrosoarylamins, worin das Aminstickstoffatom mindestens eine Kohlenwasserstoffgruppe trägt, welche nicht mehr als 16 Kohlenstoffatome aufweist, und einen oberflächenaktiven Stoff.

Boots Pure Drug Company Limited, Nottingham:

320208 (P 53). Akarizides Mittel, enthaltend ein Phenylbenzylsulfid, das als Kernsubstituenten mindestens ein Fluoratom enthält.

319143 (P 53). Akarizides Mittel, enthaltend ein Phenylbenzylsulfoxyd, das als Substituenten mindestens ein Chloratom, aber keine weiteren Substituenten enthält.

Ciba AG, Basel:

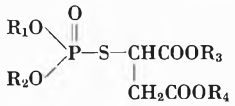
317355 (53). Verwendung von wasserlöslichen Ferrikomplexverbindungen der Nitrilotriessigsäure, in welchen auf 1 Mol der Säure 1 Atom Eisen entfällt und welche Alkali- oder Ammoniumionen enthalten, zur Behandlung von Eisenmangelkrankheiten bei Pflanzen.

Columbia-Southern Chemical Corporation, Pittsburgh:

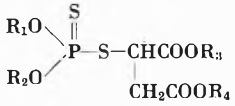
321101 (P 52). Herstellung von Benzolhexachlorid aus Chlor und Benzol. Man stellt ein Reaktionsgemisch her, das Benzol und ein polares inertes Lösungsmittel mit einer Dielektrizitätskonstante, die höher als diejenige des Benzols bei der Reaktionstemperatur ist, enthält und hält das Chlor im Reaktionsgemisch in einer 1,5% nicht übersteigenden Konzentration.

American Cyanamid Company, New York:

320746 (P 53). Herstellung eines akariziden Esters der Formel



in welcher R_1, R_2, R_3 und R_4 Alkylradikale mit 1 bis 4 C-Atomen darstellen. Man oxydiert eine Verbindung der Formel



Ward Blenkinsop & Company Limited, London:

320310 (P 52). Phenylquecksilber-8-oxy-chinolinate aus 8-Oxychinolinen und Verbindungen der Formel Phenyl–Hg–R, in welcher R einen bei der Reaktion sich abspaltenden Rest bedeutet. Insbesondere gegen Pilzkrankheiten von Gartengewächsen.

Firma Heinrich Mack Nachfolger, Illertissen:

320206 (P 52). Bekämpfung des Nosemabefalls bei Honigbienen, indem man die Bienen mit wasserlöslichen Alkylquecksilbermercaptoverbindungen füttert.

E. Merck AG, Darmstadt:

319868 (P 52 und 53). Schädlingsbekämpfungsmittel, enthaltend Carbaminsäurephenylester, bei welchen 1 bis 2 Wasserstoffatome am Stickstoff und 0 bis 2 Wasserstoffatome am Phenylkern durch die Methylgruppe substituiert sind.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roeßler, Frankfurt am Main:

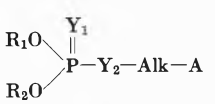
317357 (P 52). Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Nagern und Insekten, bei der Vorrats- und Raumentwesung sowie bei der sogenannten Bodendesinfektion mittels aus Metallphosphiden unter der Einwirkung von Feuchtigkeit entwickeltem Phosphorwasserstoff, wobei die Phosphide in Form von Preßkörpern Anwendung finden.

Dr. R. Maag AG, chemische Fabrik Dielsdorf, Dielsdorf:

317793 (53). Insektenbekämpfungsmittel, enthaltend ein Insektizid aus der Gruppe der chlorierten Kohlenwasserstoffe und als Sensibilisierungsmittel eine Verbindung der Formel Ar–X–Ar, worin das eine Ar einen Phenylrest, das andere Ar einen allenfalls substituierten Phenylrest und X eine aus mindestens einem Atom bestehende Brücke, wobei mindestens ein Sauerstoffatom durch Doppelbindung an ein Brückenatom gebunden ist, bedeuten.

Sandoz AG, Basel:

320207 (53). Schädlingsbekämpfungsmittel, enthaltend eine Verbindung der Formel:

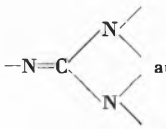


worin R_1 und R_2 niedermolekulare Alkylreste, A den Rest eines sekundären Amins mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Alk einen 1,2-Alkylenrest mit 2 bis 3 Kohlenstoffatomen und Y_1 und Y_2 Sauerstoff- oder Schwefelatome bedeuten.

Textilveredlung, Wasch- und Reinigungsmittel

Cassella Farbwerke Mainkur AG, Frankfurt am Main-Fechenheim:

317856 (P 52). Zum Drucken geeignetes Küpenfarbstoffpräparat, enthaltend Kondensationsprodukte von Aldehyden mit Verbindungen, die mindestens einmal die Atomgruppierung



aufweisen.

Sandoz AG, Basel:

317853 (53). Präparat zum Färben von Polyamidfasern, enthaltend einen wasserlöslichen, eine metallisierbare Gruppierung aufweisenden Monoazofarbstoff, ein Kupfersalz und ein Salz einer zur Metallkomplexbildung befähigten organischen Säure.

N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag:

318780 (53). Imprägnierflüssigkeit zur Behandlung von Textilien, enthaltend eine Epoxyverbindung, Wasser und ein Härtungsmittel.

Chemische Fabrik G. Zimmerli AG, Aarburg:

320745 (53). Optisches Aufhellungsmittel. Durch Kondensation von 4,4′-Diaminostilben-2,2′-disulfosäure mit einem in der Hydroxylgruppe acylierten Glykol- oder Polyglykoläther eines *p*-Oxybenzoesäurehalogenids.

Wyandotte Chemicals Corporation, Wyandotte:

320759 (52). Synthetisches Waschmittel (Detergent). Durch Kondensation eines Polymers mit einem höheren Molekulargewicht als 900 aus einem eine Epoxygruppe aufweisenden Kohlenwasserstoffderivat mit Äthylenoxyd.

Kraemer & Flammer KG, Heilbronn a. N.:

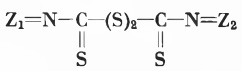
320715 (P 52). Gewebeschonendes Waschmittel, enthaltend neben einer waschaktiven Substanz einen ein Suspensoid mit elektronegativem Ladungssinn bildenden Stoff.

Dr. med. Josef Ellendorff & Co., Wuppertal-Barmen:

319951 (P 52). Desinfizierendes Waschpulver, enthaltend eine waschaktive Substanz, 10 bis 50% Soda und 0,02 bis 0,10% eines halogenierten 2,2′-Dioxydiphenylmethans.

Unilever N. V., Rotterdam:

318419 (P 52). Keimtötendes Reinigungsmittel, enthaltend ein anionisches Reinigungsmittel und 0,01 bis 5,0% eines Thiuramdisulfids der Formel



worin Z_1 und Z_2 je ein einzelnes zweiwertiges aliphatisches Radikal oder zwei einwertige aliphatische Radikale bedeuten.

Dr. Kurt Quehl, Speyer am Rhein:

317418 (P 50). Herstellung von Flotten zum Knitterfestmachen von Textilien. Man löst Verbindungen der Formel $[Me(CON_2H_4)_n]X$, in der Me ein mindestens zweiwertiges Metall, *n* eine ganze Zahl und X ein Anion ist, in Wasser und vermischt mit einer Lösung von Formaldehyd.

Joseph Bancroft & Sons Co., Wilmington:

319537 (P 51). Präparat zum Appretieren von Geweben, bestehend aus einer wässerigen Lösung, die ein in der Wärme härtbares Harz, Wasserstoffsuperoxyd und einen Aldehyd in einer Menge enthält, die genügt, um beim Erhitzen mit der Gesamtmenge des Wasserstoffsuperoxyds zu reagieren, um genügend Säure zur Katalysierung der Härtung des Harzes zu produzieren.

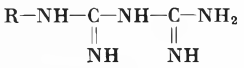
J. R. Geigy AG, Basel:

321109 (53). Fluoreszierende Bistriazinylaminostilbenverbindungen. Man läßt auf 4,4′-Bis-[4,6-dihalogen-1,3,5-triazinyl(2)-amino]-stilben-2,2′-disulfonsäuren in wässeriger Lösung stufenweise in beliebiger Reihenfolge 2 Mol eines primären aromatischen Amins der Benzolreihe und 2 Mol eines sekundären Alkyläthanolamins derart einwirken, daß symmetrische Verbindungen entstehen.

317900 (53). Basische Polyglykoläther. Man läßt auf Kondensationsprodukte aus Äthylenpolyaminen und Mineralsäureestern von gesättigten Fettalkoholen mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen 15 bis 20 Mole Äthylenoxyd einwirken. Gute Egalisierwirkung beim Färben von Wolle in sauren Färbebädern.

Unilever N. V., Rotterdam:

319538 (53). Seidenfreies Wasch-, Reinigungs- und Spülmittel, enthaltend synthetische kapillaraktive Substanzen und eine geringe Menge eines Biguanids der Formel:



worin R einen Kohlenwasserstoffrest bedeutet.

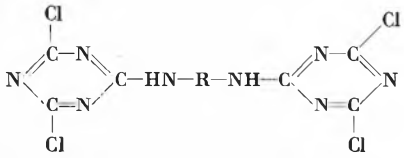
319950 (P 52). Seifenriegel oder -stück, enthaltend mehr als 50% Seife und 1 bis 10% einer oberflächenaktiven nichtionischen, im wesentlichen nichtreinigenden Verbindung, welche in Wasser höchstens schwach löslich ist und der allgemeinen Formel $R \cdot CO \cdot NHR'$ entspricht, in der R einen Kohlenwasserstoffrest mit 9 bis 17 Kohlenstoffatomen und R′ Wasserstoff oder einen organischen Rest bedeuten.

Ciba AG, Basel:

321110 (52). Als Textilhilfsmittel verwendbares Kondensationsprodukt. Durch Verätherung von Oxyalkylreste enthaltenden Polyaminen, die mindestens 2 und höchstens 6 Stickstoffatome und einen höhermolekularen Kohlenwasserstoffrest aufweisen, mit N-Methylolverbindungen von Carbonsäureamiden, die einen höhermolekularen Rest enthalten.

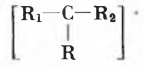
320305 (53). Textilhilfsmittel, zur Erzeugung eines weichen Griffes auf Polyacrylnitrilfasern. Man acyliert 1 Mol eines Polyalkylenpolyamins, welches außer Kohlenwasserstoffresten und den basischen Stickstoffatomen keine anderen Substituenten aufweist, mit mindestens 2 Mol einer höhermolekularen Carbonsäure und lagert an diese Verbindung mindestens 1 Mol Acrylnitril oder Acrylamid an.

320315 (52). Derivate des Dibenzthiophendioxyds, optische Bleichmittel. Durch Kondensation von 1 Mol einer Verbindung der Formel



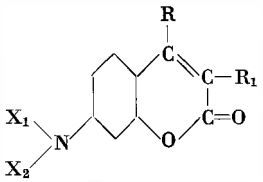
worin R einen in 3- und 7-Stellung an die NH-Gruppen gebundenen Dibenzthiophenrest bedeutet, mit mindestens 2 Mol reaktionsfähigem Amin.

317420 (53). Färbepräparat, enthaltend eine von Säuregruppen freie Verbindung, welche Kationen der Formel



zu bilden vermag, worin R_1 und R_2 Arylreste, von denen mindestens einer eine auxochrome Gruppe enthält, und R Wasserstoff oder einen nichtaromatischen Kohlenwasserstoffrest bedeuten, ferner enthaltend eine wasserfreie, feste Verbindung mit saurem Charakter, welche unter Bildung eines Salzes mit Kationen der angegebenen Formel reagiert.

320749 (53). Pulverförmiges Aufhellungsmittel, enthaltend Aminocumarine der Formel



worin R und R_1 Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Aralkylrest und X_1 und X_2 Wasserstoff oder einen Alkylrest bedeuten, und feste, stark sauer wirkende freie Carbonsäuren.

A. Halter

Elektrometallurgie

1. Galvanische Überzüge

The Harshaw Chemical Company, Cleveland:

318836 (52). Ohne Nachbehandlung glänzende Nickelüberzüge mittels eines Nickelsulfatbades, das eine sulfonierte zyklische organische

Verbindung und eine weitere Verbindung mit zwei heterozyklischen, je ein N-Atom aufweisenden und über diese mit einer Kohlenstoff enthaltenden Brücke miteinander verbundenen Ringradikalen enthält.

The British Iron & Steel Research Association, London:

319592 (54). Überzüge aus Eisen–Zink-Legierungen mittels eines Bades, das eine die Ausfällung von Ferrihydroxyd verhindernde Substanz (Zitronensäure) und ein die Abnahme der Azidität an der Kathode verhinderndes Salz (Ammoniumsulfat) enthält.

2. Herstellung von Titan und anderen hochschmelzenden Metallen

Titangesellschaft mbH, Leverkusen:

318250 (P 52). Schwerschmelzbare Metalle aus ihren Halogeniden in einer elektrolytischen Zelle, die außer der Anode eine Abscheidungskathode und eine Lösungskathode enthält, an welcher das Halogenid eingeführt und zu einem niederen Halogenid reduziert wird, welch letzteres an der Abscheidungskathode zu Metall weiterreduziert wird, wobei die Diaphragmen im geschmolzenen Salzbad derart angeordnet sind, daß ein Konzentrationsverhältnis der reduzierten Metallhalogenide von 20–30 : 1 zwischen dem Elektrolyten der Lösungskathode und demjenigen der Abscheidungskathode aufrechterhalten wird.

320017 (P 52). Titanmetall durch Umsetzen eines Titanhalogenids mit einem Reduktionsmetall, das durch Elektrolyse einer Salzschmelze erzeugt wird, bei einer Temperatur, bei der es sich mit dem Titanhalogenid umsetzt.

Norton Company, Worcester:

322349 (54). Elektrolytische Gewinnung von Metallen der 4. bis 6. Gruppe des periodischen Systems der Elemente aus ihren Carbiden, die isoliert von der Kathode in einem Halogenidschmelzbad eingetaucht sind, wobei die Metalle auf oder in der Nähe der Kathode (nach Umwandlung der Carbide in entsprechende Halogenide) abgeschieden werden.

Metallurgie

1. Gewinnung von Titan

Imperial Chemical Industries Ltd., London:

318525 (P 52). Metallisches Titan durch Reduktion von Titantetrachlorid mit metallischem Natrium und Erhitzen während mindestens 15 Minuten auf eine Temperatur von über 800 °C.

Titangesellschaft mbH, Leverkusen:

321960 (P 52). Reinigung von Titan durch Auslaugen mit einer sauren Lösung, die Nitrationen enthält und genügend sauer ist, um metallisches Magnesium anzugreifen.

2. Erzeugung von nichtmetallischen Schutzschichten

Metallgesellschaft AG, Frankfurt am Main:

318837 (P 52). Oberflächenschichten auf Metallen mittels einer wäßrigen Lösung, die Oxalsäureionen, mindestens ein lösliches Phosphat und mindestens ein lösliches Salz einer Sauerstoffsäure, die sich vom sechswertigen Chrom ableitet, enthält.

321118 (P 52). Oberflächenschichten auf Metallen mit einer Lösung, die Oxalsäure, Fluoborationen und ein Oxydationsmittel enthält.

Henkel & Cie. GmbH, Düsseldorf:

319250 (P 52). Phosphatschichten auf Eisenoberflächen mittels einer wäßrigen Lösung, die ein Addukt der Phosphorsäure mit einem Amid niedermolekularer Carbonsäuren enthält.

Société Continentale Parker, Clichy:

319251 (P 53). Mischung zum Überziehen von Aluminium und dessen Legierungen, bestehend aus einer Lösung, die 5 bis 180 g/l PO_4-Ionen, 4 bis 40 g/l CrO_3 und 0,3 bis 7,0 g/l Fluorionen enthält, wobei das Verhältnis $F : CrO_3$ in Abhängigkeit von der PO_4-Konzentration innerhalb eines durch eine Zeichnung dargestellten Bereiches liegen muß.

American Chemical Paint Company, Ambler:

320762 (P 53). Mittel zur Erzeugung korrosionsschützender Überzüge auf Aluminium und dessen Legierungen, enthaltend ein Fluorid, ein Oxydationsmittel und ein wasserlösliches komplexes Cyanid.

The Walterisation Company Ltd., Croydon:

321117 (53). Wäßrige Lösung zur Bildung festhaftender Phosphatschichten auf Metalloberflächen, enthaltend ein saures Zinkphosphat und ein 0,01 bis 0,1 Gewichtsprozent Fluorionen entsprechendes einfaches Fluorid, dessen Kationen einen geringeren Diffusionskoeffizienten als die Lithiumionen aufweisen, wobei der *p*H-Wert der Lösung nicht unterhalb 2,3 liegt.

3. Reinigung von Metalloberflächen

Metallgesellschaft AG, Frankfurt am Main:

320339 (P 52). Emulsionsreiniger, der mindestens ein organisches Lösungsmittel, Wasser, mindestens einen nichtionogenen Emulgator, einen anionaktiven Emulgator, ein unverseifbares Öl und einen Ketoalkohol enthält.

Herbert Manfred Freud, dit Jean Frasch, Nanterre:

320340 (P 53). Entzunderungsmittel, enthaltend ein inertes, mit Wasser benetzbares Mineralpulver und eine wäßrige Lösung mindestens eines oxydierenden Anions.

W. Tschudi

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

(R) *Cibanonbrillantgrün F2B und FBF* Mikropulver hochkonz. liefern im Druck auf Cellulosefasern lebhafte, blaustichige Grüntöne und sind von großer Ausgiebigkeit. Cibanonbrillantgrün FBF ist im Farbton etwas gelber. Die Drucke zeichnen sich durch vorzügliche Lichtechtheit sowie sehr gute Wasch- und Chlorechtheit aus. Die beiden Farstoffe eignen sich für alle Druckverfahren auf nativen und regenerierten Cellulosefasern, einschließlich Buntätzen und Buntreserven unter Anilinschwarz. Sie werden speziell für Allwetterartikel, Innendekorationsstoffe und Waschartikel empfohlen.

Halbwollechtbraun ASRT färbt Mischungen aus Wolle und Cellulosefasern in kräftigen, rotstichigen Brauntönen von guter Abendfarbe bei guter Tonübereinstimmung der beiden Fasern. Die Färbungen sind gut bis sehr gut lichtecht. Die an sich schon guten Naßechtheiten lassen sich durch eine Nachbehandlung mit (R) Lyofix EW noch weiter steigern.

Kleber FD Ciba ist ein farbloser Kleber zum Befestigen von Geweben auf Filmdrucktischen, der sich auszeichnet durch starke, dauernde Klebewirkung und einfache, sparsame Anwendungsweise, Eignung für die meisten Stoffqualitäten mit Ausnahme solcher aus Polyamidfasern und von leichtem Chiffon. Kleber FD Ciba ist unempfindlich gegen organische Lösungsmittel und daher speziell geeignet beim Drucken von Pigmentfarbstoffen mit Emulsionsverdickungen auf Basis von organischen Lösungsmitteln. Der Kleber haftet nicht an den bedruckten Geweben, so daß diese nach dem Abziehen vom Drucktisch nicht gewaschen werden müssen.

Stabilisator VP Ciba ermöglicht beim Färben von Garnen und Wickelkörpern ein praktisch vollständiges Aufpigmentieren von mikrodispersen (R) Cibanonfarbstoffen unter Gewährleistung bester Egalität und Durchfärbung. Überdies verhindert Stabilisator VP Ciba das Wandern von mikrodispersen Cibanonfarbstoffen beim Trocknen der pigmentierten Ware und führt damit zu ausgezeichneter Egalität bei bester Durchfärbung.

(R) = Registrierte Marke

CHIMIA

Volumen 11 Fasc. 10 1957 Pag. 293–320

Zur Verbesserung des Nährwertes von Broteiweiß durch Lysin-Beigabe

Von Dr. H. R. Rickenbacher und Prof. Dr. M. Brenner

Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel

Die verschiedenen Proteine, welche für die Ernährung zur Verfügung stehen, sind von recht unterschiedlicher Qualität.

Der Nährwert von Gelatine z. B. ist sehr gering, während andrerseits Eier- und Fleischeiweiß biologisch hochwertige Proteine sind, welche vom Organismus fast vollständig aufgenommen werden. Die *biologische Wertigkeit* der verschiedenen Proteine äußert sich u. a. in der Art und Weise, wie der Stickstoff vom Körper wieder ausgeschieden wird. Wenn ein biologisch hochwertiges Protein verfüttert wurde, so wird der Stickstoff größtenteils im Urin ausgeschieden; war das Eiweiß dagegen biologisch niedrigwertig, so verläßt ein großer Teil des Stickstoffs den Körper mit den *faeces*.

Wie kommt es nun, daß so große Unterschiede im Nährwert der verschiedenen Proteine bestehen?

Die Eiweißkörper sind bekanntlich aus zwanzig verschiedenen Aminosäuren aufgebaut, die peptidartig miteinander verknüpft sind. Bei der Verdauung werden sie im Magen-Darm-Kanal durch die proteolytischen Fermente bis zur Aminosäure-Stufe abgebaut, und das Gemisch der Aminosäuren tritt dann vom Darm in den Organismus über.

Acht von diesen Aminosäuren sind, wie man sagt, essentiell (Tab. 1). Jede einzelne von ihnen muß in der Nahrung vorhanden sein. Andernfalls würden wir an Mangelerscheinungen erkranken, ähnlich wie beim vollständigen Fehlen eines Vitamins.

Tab. 1. Essentielle Aminosäuren (Mensch[1])

Leucin
Isoleucin
Lysin
Methionin + Cystin[2]
Phenylalanin
Threonin
Thryptophan
Valin

[1] Die Zahl der essentiellen Aminosäuren kann von Art zu Art verschieden sein; für Ratten sind z. B. zehn Aminosäuren essentiell.

[2] Der Organismus kann ohne Cystin auskommen, wenn Methionin in genügender Menge zur Verfügung steht. Diese beiden Aminosäuren werden darum meist zu einer Gruppe zusammengefaßt.

Andrerseits dürften nach heutiger Auffassung die zwölf nichtessentiellen Aminosäuren in der Nahrung fehlen, ohne daß der Organismus deswegen Schaden erleiden würde. Voraussetzung ist allerdings, daß ihm genügend assimilierbarer Stickstoff für ihre Synthese zugeführt wird.

Ein biologisch hochwertiges Eiweiß muß also alle essentiellen Aminosäuren enthalten. Außerdem aber sollten dieselben in einem dem Bedarf des Organismus angepaßten Mischungsverhältnis vorliegen. Es sollte also nicht von einer essentiellen Aminosäure sehr viel und von einer andern sehr wenig vorhanden sein. Ein solches Protein hätte nur einen niedrigen Nährwert, denn jene essentielle Aminosäure, die – verglichen mit dem Bedarf des Organismus – in kleinster Menge vorhanden ist (die sogenannte begrenzende essentielle Aminosäure), bestimmt den Prozentsatz an Eiweißhydrolysat, der vom Darm in den Organismus übertreten kann. Der Rest wird nicht aufgenommen und ist für die Ernährung verloren, weil der Organismus die essentiellen Aminosäuren nur in einem bestimmten, spezifischen Mischungsverhältnis aufnimmt.

In Eier- und Fleischeiweiß sind nun die essentiellen Aminosäuren in einem für den menschlichen Organismus günstigen Verhältnis zueinander enthalten.

Bei der Gelatine ist das nicht der Fall. Wir können dies anhand von graphischen Darstellungen leicht erkennen: In den Abbildungen 2 und 3 sind die essentiellen Aminosäuren im Hühnerei und in Gelatine, bezogen auf je 16 g Eiweißstickstoff bzw. 100 g Eiweiß mengenmäßig angegeben. Wir wollen diese Darstellungsweise als «ES-Spektrum» eines Proteins bezeichnen; dabei bedeutet «ES» essentielle Aminosäuren. Abb. 1 stellt demgegenüber das «ES-Bedarfsspektrum» des menschlichen Organismus dar. Er benötigt die dort angegebenen Mengen an essentiellen Aminosäuren, wenn die nichtessentiellen Aminosäuren in ausreichender Menge zugeführt werden. (Der Gesamtbedarf an Stickstoff wird durch rund 65 g durchschnittliches Nahrungseiweiß pro Tag gedeckt[3, 4].) Das «ES-Spektrum» eines biologisch

[3] Die Werte wurden dem Standardwerk von R. J. Block und Diana Bolling, *The Amino Acid Composition of Proteins and Foods*, Springfield (Ill.) 1947, S. 308, entnommen. – Für Abb. 1: H. M. Rauen, *Biochemisches Taschenbuch*, S. 761, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1956.

[4] Zur abgekürzten Schreibweise der einzelnen Aminosäuren vgl. E. Brand und J. T. Edsall, *Annu. Rev. Biochem. 16* (1947) 224; siehe auch M. Brenner, *Chimia 7* (1953) 198.

hochwertigen Proteins muß also möglichst ähnlich aussehen wie das in Abb. 1 angegebene.

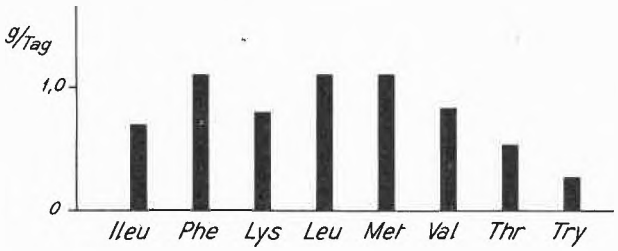


Abb. 1. Tagesbedarf des erwachsenen Menschen an essentiellen Aminosäuren, wenn die Bildung der nichtessentiellen Aminosäuren durch hinreichende zusätzliche Stickstoffzufuhr gesichert ist

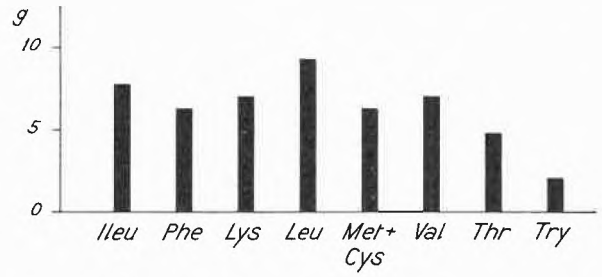


Abb. 2. Essentielle Aminosäuren in Eiereiweiß pro 16 g Stickstoff

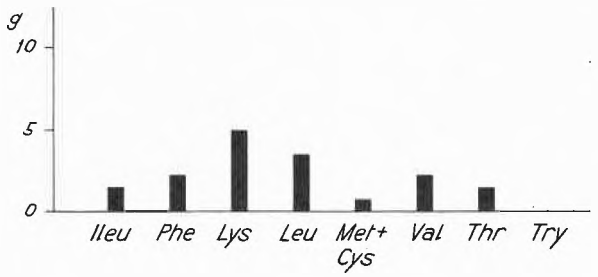


Abb. 3. Essentielle Aminosäuren in Gelatine pro 16 g Stickstoff

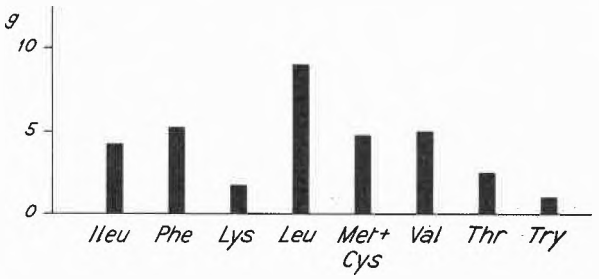


Abb. 4. Essentielle Aminosäuren in Mehl- bzw. Broteiweiß pro 16 g Stickstoff

Es soll noch erwähnt werden, daß die Genauigkeit der Werte[3] in den Abbildungen 2, 3 und 4 nur ± 10% bis ± 25% beträgt; außerdem scheint die Aminosäurezusammensetzung der pflanzlichen Proteine gewissen Schwankungen unterworfen zu sein[5].

Man sieht sofort, daß das «ES-Spektrum» von Eiereiweiß vom «ES-Bedarfsspektrum» des menschlichen Organismus nicht sehr verschieden ist. Ebenso ist sofort der große Unterschied zwischen dem «ES-Bedarfsspektrum» und dem «ES-Spektrum» von Gelatine erkennbar. Der Nährwert von Gelatine ist sehr gering, weil sie kein Tryptophan enthält. Wenn eine der essentiellen Aminosäuren fehlt, so sollten eigentlich die andern auch nicht aufgenommen werden. Ernährungsversuche zeigen allerdings, daß die biologische Wertigkeit von Gelatine doch nicht ganz null ist (vgl. Tab. 2).

Der Vergleich von Abb. 4 (Mehl- bzw. Broteiweiß) mit Abb. 1 («ES-Bedarfsspektrum») ergibt, daß im Mehl- bzw. Broteiweiß mit Ausnahme von Lysin alle Aminosäuren in günstigem Verhältnis zueinander vorhanden sind. Diese Aminosäure ist also hier die begrenzende essentielle Aminosäure.

Welches ist nun die biologische Wertigkeit dieser Proteine? Die entsprechenden Werte sind in Tab. 2 zusammengestellt. Es werden dort genannt:

a) die begrenzende essentielle Aminosäure,
b) das Defizit dieser Aminosäure in Prozent im Vergleich mit Eiereiweiß und
c) die biologische Wertigkeit in Prozent[6].

Das Defizit an der begrenzenden essentiellen Aminosäure wurde durch chemische Analyse bestimmt, die biologische Wertigkeit dagegen durch Fütterungsversuche an jungen, wachsenden Ratten.

Tab. 2

Protein	Begrenzende essentielle Aminosäure	Defizit %	Biologische Wertigkeit %
Ei		0	94
Fleisch . . .	Met + Cys	29	76
Reis	Lys	56	70
Weißmehl . .	Lys	72	52
Weißbrot . .	Lys		42
Schwarzbrot .	Lys		47–49
Gelatine . . .	Try	100	25

In Weizen, Reis und den Zerealien ganz allgemein ist das Lysin die begrenzende essentielle Aminosäure. Man findet, daß im allgemeinen die biologische Wertigkeit höher ist, als auf Grund des Defizits an der begrenzenden essentiellen Aminosäure anzunehmen wäre. Eiereiweiß ist das Eiweiß mit der höchsten biologischen Wertigkeit überhaupt.

[5] Vgl. z. B. die Untersuchungen von W. SCHUPHAN und W. POSTEL an Kartoffeleiweiß: *Naturwiss. 44* (1957) 40.

[6] Die Werte wurden dem Buch von M. SAHYUN, *Proteins and Amino Acids in Nutrition*, New York 1948, S. 66 und 70, bzw. der Arbeit von H. H. MITCHELL und R. J. BLOCK, *J. Biol. Chem. 163* (1946) 607, entnommen. Biologische Wertigkeit in Prozent = resorbierter Stickstoff mal 100/Nahrungsstickstoff.

Es ist nun möglich, den biologischen Wert eines Proteins zu erhöhen, indem man ihm von der begrenzenden essentiellen Aminosäure beimischt. Wie aus Abb. 4 hervorgeht, müßte man dem Mehl- bzw. Broteiweiß Lysin beimischen. Auf diese Weise könnten bedeutende Eiweißmengen, die bisher für die Ernährung verloren waren, gewonnen werden.

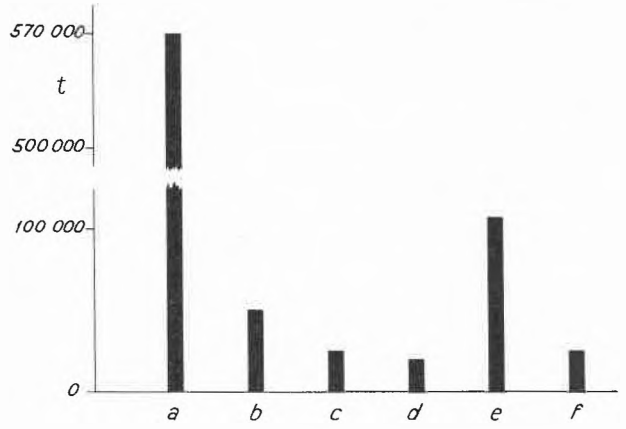


Abb. 5. Brot- und Fleischkonsum in der Schweiz pro Jahr (1943–1944). *a* Brotverbrauch. *b* Im Brot vorhandenes Eiweiß. *c* Für die Ernährung ausgenütztes Broteiweiß. *d* Durch Lysinbeigabe zusätzlich für die Ernährung ausnützbares Eiweiß. *e* Fleischverbrauch. *f* Eiweiß in *e*

Man kann sich anhand der Abb. 5 davon eine quantitative Vorstellung machen. Es sind dort aufgezeichnet: der Brot- und Fleischkonsum der Schweiz pro Jahr, für die Jahre 1943–1944, sowie die Eiweißmengen, welche darin enthalten waren. In jenen Jahren betrug der Mehlkonsum in der Schweiz pro Jahr 400000 t[7]. In diesem Mehl waren etwa 50000 t Eiweiß enthalten, von denen aber wegen des Lysindefizits nur 25000 bis 29000 t für die Ernährung ausgenutzt wurden. Der Fleischkonsum betrug 110000 t, was etwa 28000 t Eiweiß entspricht[8].

Man findet nun folgendes: Hätte man den 400000 t Mehl 1200 t L-Lysin beigemischt[9], so wären damit für die Ernährung zusätzliche 21000 bis 25000 t[10] Eiweiß gewonnen worden. Diese Menge Eiweiß entspricht aber 75 bis 90 Prozent der in Form von Fleisch konsumierten Eiweißmenge[8], für welche das Schweizervolk den Betrag von etwa 550 Millionen Schweizer Franken ausgelegt haben dürfte.

[7] Quelle: *Das Buch vom Schweizer Brot*, Zürich 1952, S. 89. Der Brotgetreideverbrauch betrug vom 1. Juli 1943 bis zum 30. Juni 1944 481592 t; bei einer Mehlausbeute von 80 bis 85% ergibt sich die angegebene Menge Mehl.

[8] Laut *Mitt. Veterinäramt. Eidg. Volkswirtschaftsdepart. 45* (1944) 85 wurden in der Schweiz im vorangehenden Jahr 110000 t Fleisch konsumiert. Da Wasser und Fett etwa 75% des Gewichtes von Fleisch ausmachen, waren in der angegebenen Menge etwa 28000 t Eiweiß enthalten.

[9] Block und Bolling (*l.c.*) schlagen vor (S. 307), dem Mehl L-Lysin beizumischen, in einer Menge, die etwa 2 g pro kg Brot entspricht. Aus 400000 t Mehl erhält man etwa 570000 t Brot.

[10] Nach *Du Pont Magazine 48* (1954–1955) Nr. 6 beträgt die Zunahme des Eiweißnährwertes von Brot durch Lysinbeigabe 70 bis 100%.

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, daß das Brot einen sehr wichtigen Platz als Eiweißlieferant einnimmt. Die Eiweißmengen, die durch Beimischen von L-Lysin zu Brot zusätzlich gewonnen werden könnten, sind nun derart enorm, daß man diese Möglichkeit zur Verbesserung der Eiweißversorgung wohl bald ausnützen wird, vor allem auch, weil eiweißreiche Nahrungsmittel teuer sind. Es erscheint zudem wünschenswert, die Ernährung derart zu gestalten, daß unser Organismus stets reichlich mit den essentiellen Aminosäuren versorgt ist. Auch in den Ländern mit hohem Lebensstandard gibt es Leute, die an Eiweißunterernährung kranken, gar nicht zu reden von den unterentwickelten Ländern, wo die Eiweißunterernährung ein weitverbreitetes Übel ist.

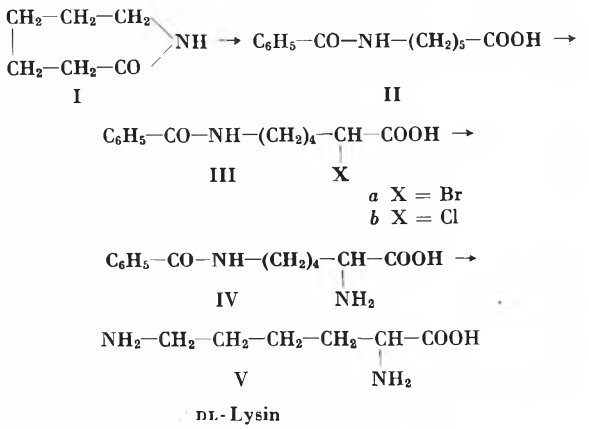
Versuche an wachsenden Ratten in den Laboratorien der Firma *E. I. Du Pont de Nemours* haben den erwarteten Qualitätsunterschied zwischen Normalbrot und einem durch Lysinzusatz verbesserten Brot aufs schönste bestätigt[11]. Betreffend die bei Lysinmangel beobachtbaren Mangelerscheinungen siehe [12].

Durch Lysinbeimischung verbessertes Brot wurde in den USA bereits versuchsweise auf den Markt gebracht[13].

Die chemische Industrie wird sich sehr wahrscheinlich bald vor die Aufgabe gestellt sehen, große Mengen an L-Lysin zu fabrizieren.

Von den zahlreichen Lysinsynthesen, welche bis jetzt bekannt sind, kommen nur wenige für eine praktische Anwendung in Frage. Diese wollen wir hier kurz beschreiben; die andern werden in einem Zitatenregister[18] aufgeführt.

Aus historischen Gründen sei auf die beiden ersten Lysinsynthesen, nämlich diejenige von E. Fischer und F. Weigert[14] und jene von S. P. L. Soerensen[15] speziell hingewiesen.



[11] Hans R. Rosenberg und E. L. Rohdenburg, *Arch. Biochem. Biophysics 37* (1952) 461. Vgl. auch *Du Pont Magazine 1953*, June-July, S. 24.

[12] T. B. Osborne und L. B. Mendel, *J. Biol. Chem. 18* (1914) 1, *20* (1915) 351. D. B. Smuts, H. H. Mitchell und T. S. Hamilton, *J. Biol. Chem. 95* (1932) 283. P. Vohra und F. H. Kratzer, *Science 124* (1956) 1145.

[13] *Science 124* (1956) 536.

[14] *Ber. dtsch. chem. Ges. 35* (1902) 3772.

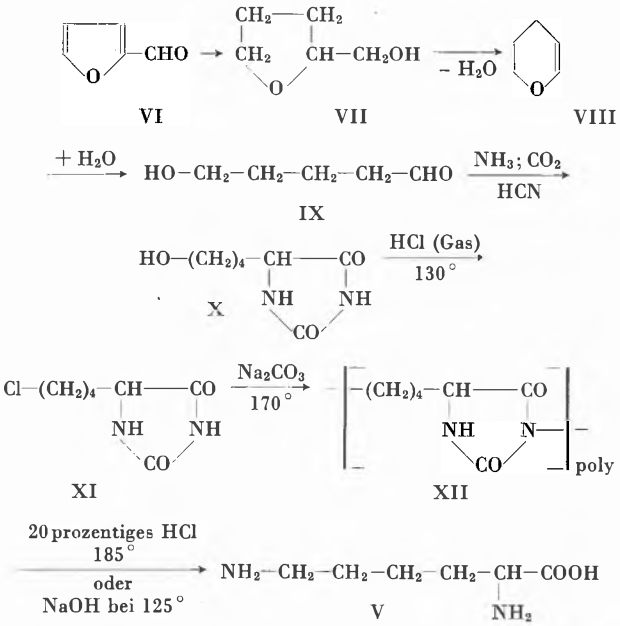
[15] *C. R. Trav. Lab. Carlsberg 6* (1902) 1; *Chem. Zbl. 1903*, II, 35.

Nach der Methode von ECK und MARVEL[16] wird Caprolactam (I), welches heute ein großtechnisches Produkt ist, zur offenkettigen Aminocarbonsäure hydrolysiert und diese anschließend an der Aminogruppe zu (II) benzoyliert.

Diese Säure liefert nach Bromieren und anschließendem Amidieren die ε-Benzoylamino-α-aminocapronsäure (IV), aus welcher nach Abhydrolysieren der Benzoylgruppe DL-Lysin (V) entsteht (siehe Formelschema). Dieses Verfahren wurde von A. GALAT[17] noch vereinfacht, welcher fand, daß auch die ε-Benzoylamino-α-chlorcapronsäure (III*b*) als Zwischenprodukt geeignet ist. Die Ausbeute an DL-Lysin-hydrochlorid, berechnet auf Caprolactam, beträgt beim Verfahren nach GALAT 41% der Theorie.

Bei den meisten andern Lysinsynthesen[18] tritt ebenfalls ein acyliertes Lysin als Vorstufe auf. Es scheint, daß keines dieser Verfahren wesentlich brauchbarer ist als dasjenige von GALAT.

Nach einer Veröffentlichung[19] und verschiedenen Patenten[20] der Firma *E. I. Du Pont de Nemours Co.* wird



[16] *Organic Syntheses*, Coll. Vol. II, New York 1943, S. 74, 371 und 374; Verfasser: J. C. ECK und C. S. MARVEL. Siehe auch J. v. BRAUN, *Ber. dtsch. chem. Ges. 42* (1909) 839.

[17] A. GALAT, *J. Amer. Chem. Soc. 69* (1947) 86.

[18] S. SUGASAWA, *J. Pharm. Soc. Japan 550* (1927) 1044; *Chem. Abstr. 22* (1928) 1572. D. W. ADAMSON, *J. Chem. Soc. 1939*, 1564. D. T. WARNER und O. A. MOE, *J. Amer. Chem. Soc. 70* (1948) 3918; U.S. Pat. 2523745 (September 1950) der General Mills Inc. D. C. SAYLES und E. F. DEGERING, *J. Amer. Chem. Soc. 71* (1949) 3161. E. F. DEGERING und L. G. BOATRIGHT, *J. Amer. Chem. Soc. 72* (1950) 5137. *Shell Development Co.*, U.S. Pat. 2562848 (1951); Erfinder R. R. WHETSTONE; *Chem. Abstr. 46* (1952) 1584. D. E. FLOYD und S. E. MILLER, *J. Org. Chem. 16* (1951) 1764. M. SERVIGNEE und E. SZARVASI, *Bull. Soc. Chim. Biol. 36* (1954) 1093. *Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen*, Dtsch. Pat. 945926 (1956); Erfinder: W. KRUCKENBERG; Franz. Pat. 1097739.

[19] A. O. ROGERS, R. D. EMMICK, L. W. TYRAN, LILLIAN B. PHILLIPS, A. A. LEVINE und N. D. SCOTT, *J. Amer. Chem. Soc. 71* (1949) 1837.

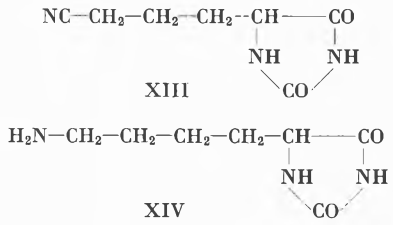
[20] U.S. Pat. 2564647, 2564648, 2564649 (1951); Erfinder: A. O. ROGERS; *Chem. Abstr. 46* (1952) 1034.

Lysin ausgehend von dem in den USA in reichlichen Mengen zur Verfügung stehenden Furfurol (VI) gewonnen (siehe Formelschema).

Die Verseifung des Polyhydantoins (XII) kann entweder sauer – wobei relativ hohe Temperaturen angewendet werden müssen – oder alkalisch durchgeführt werden. Im letztern Fall muß das sehr leicht lösliche Lysin von Salz abgetrennt werden. Die Ausbeute an DL-Lysin-hydrochlorid, berechnet auf Dihydropyran (VIII), beträgt 51% der Theorie.

Eine ganz ähnliche Synthese hat fast gleichzeitig R. GAUDRY[21] erfunden.

In einem weiteren Patent der Firma *Du Pont*[22] wird von γ-Cyanbutyraldehyd ausgegangen. Die Synthese ver-



läuft über das Hydantoin (XIII), welches bei der Hydrierung in das Aminobutylhydantoin (XIV) übergeht, aus welchem bei der Hydrolyse Lysin entsteht.

Da für die menschliche Ernährung nur das optisch aktive L-Lysin in Frage kommt, wurden zahlreiche Versuche unternommen, das racemische DL-Lysin in seine Antipoden zu spalten[23].

Wir wollen uns hier auf eine kurze Beschreibung der Verfahren der Firma *Du Pont*[24] beschränken. Die Spaltung wird mit Hilfe der L-Glutaminsäure in wäßrig-alkoholischer Lösung ausgeführt und liefert das L-Glutaminsäure-L-Lysin-Salz. Bei dem Verfahren spielen Ionenaustauscher eine wichtige Rolle. Das gleichzeitig anfallende D-Lysin ist für Ernährungszwecke wertlos. Die Firma *Du Pont* hat darum auch Verfahren entwikkelt, die es gestatten, das D-Lysin zu DL-Lysin zu racemisieren und damit in den Prozeß zurückzuführen[25]. Die

[21] R. GAUDRY, *Canad. J. Res. 26 B* (1948) 387; *Chem. Abstr. 42* (1948) 6321.

[22] *E. I. Du Pont de Nemours Co.*, U.S. Pat. 2688023 (1954); Erfinder: A. O. ROGERS; *Chem. Abstr. 49* (1955) 14813.

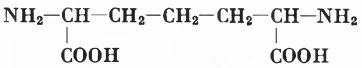
[23] C. P. BERG, *J. Biol. Chem. 115* (1936) 9. N. WEISSMAN und R. SCHOENHEIMER, *ibid. 140* (1941) 779. A. NEUBERGER und F. SANGER, *Biochem. J. 38* (1944) 125. H. BORSOOK, C. L. DEASY, A. J. HAAGEN-SMIT, G. KEIGHLEY und P. H. LOWY, *J. Biol. Chem. 176* (1948) 1383, *184* (1950) 529. D. G. DOHERTY und E. A. POPENOE, *ibid. 189* (1951) 447. F. J. KEARLEY und A. W. INGERSOLL, *J. Amer. Chem. Soc. 73* (1951) 5783. J. P. GREENSTEIN, J. B. GILBERT und P. J. FODOR, *J. Biol. Chem. 182* (1950) 451. C. NEUBERG und I. MANDL, *Enzymologia 14* (1950) 128. S. UCHINO und T. YONEYA, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. 22* (1950) 92; *Chem. Abstr. 46* (1952) 9635. T. YONEYA, *J. Biochem.* (Japan) *38* (1951) 343; *Chem. Abstr. 46* (1952) 6086. N. F. ALBERTSON, *J. Amer. Chem. Soc. 73* (1951) 452. S. UTZINO und T. YONEYA, *Chem. Ber. 85* (1952) 860.

[24] U.S. Pat. 2556907 (1951); Erfinder R. D. EMMICK; *Chem. Abstr. 46* (1952) 525. – U.S.Pat. 2657230 (1953); Erfinder: A. O. ROGERS; *Chem. Abstr. 48* (1954) 2767.

[25] U.S. Pat. 2586154 (1952); Erfinder: R. D. EMMICK; *Chem. Abstr. 46* (1952) 8148. – U.S.Pat. 2536360 (1951); Erfinder: R. D. EMMICK, K. O. HAMBROCK und A. O. ROGERS; *Chem. Abstr. 45* (1951) 3870.

Aufarbeitung erfolgt wiederum unter Benützung von Ionenaustauschern.

Kürzlich erschien überraschend eine Mitteilung der Firma *Chas. Pfizer*[26], daß es gelungen sei, L-Lysin auf fermentativem Wege herzustellen. Darnach produziert *Escheridia Coli* auf einer geeigneten Nährlösung Diaminopimelinsäure (XV); diese wird dann von einem Stamm von *Aerobacter aerogenes* zu L-Lysin decarboxyliert[27].



XV

Die Isolierung des Lysins geschieht mit Hilfe von Ionenaustauschern. Die Dauer des Prozesses beträgt fünf Tage, das Produkt ist 98% rein. Die Tatsache, daß bei diesem Verfahren direkt das optisch aktive L-Lysin gewonnen wird, stellt natürlich einen großen Vorteil dar.

Schließlich sei hier noch eine neuartige chemische Synthese erwähnt, welche in unserem Laboratorium ausgearbeitet worden ist[28]. Die Absicht war, eine Lysinsynthese zu finden, bei der als vorletzte Stufe das im Vakuum destillierbare und deshalb leicht zu reinigende α-Aminocaprolactam[29] (XIX) auftritt. Die Synthese, welche vom Caprolactam (I) ausgeht, gelang über die im Formelschema (siehe unten) genannten Reaktionsstufen. Aus der Verbindung (XIX) entsteht durch Hydrolyse, in einer Ausbeute von 100%, reines Lysindihydrochlorid. Bei den andern Lysinsynthesen stellt die Abtrennung der gleichzeitig entstandenen Nebenprodukte vom Lysin eine Operation dar, die meist mit einem erheblichen Substanzverlust verbunden ist[30]. Die Ausbeute an DL-Lysin-mono-hydrochlorid, berechnet auf Caprolactam, beträgt 50% der Theorie.

Es gelang außerdem, die Spaltung in die optischen Antipoden schon auf der Stufe der Verbindung (XIX) durchzuführen, was experimentell günstiger ist, als wenn diese Operation mit dem Lysin selbst ausgeführt wird.

[26] *Chem. Eng. News*, S. 5988, 3. Dezember 1956; U.S. Pat. 2771396 (1956); Erfinder: L. E. Casida jr.

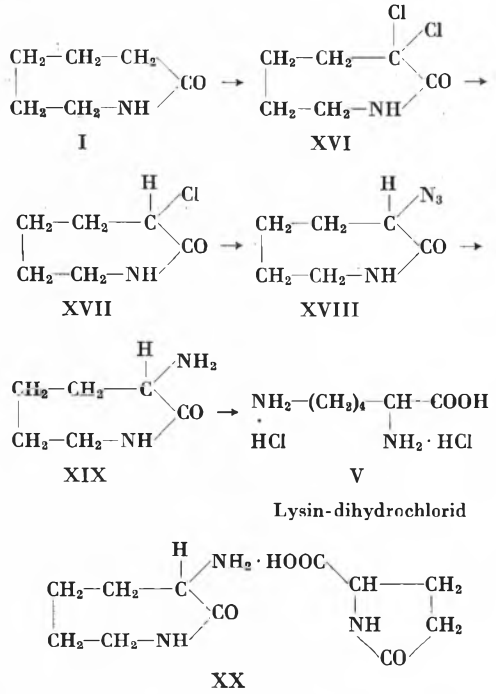
[27] D. L. Dewey, D. S. Hoare und Eliz. Work, *Biochem. J. 58* (1954) 523. Diese Autoren konnten das Lysin nicht isolieren, weil sofort weitere Decarboxylierung zu Cadaverin eintrat.

[28] Schweizerische Patentanmeldungen Nr. 43890 und Nr. 43891 vom 15. März 1957. – M. Brenner und H. R. Rickenbacher, *Helv. Chim. Acta*, erscheint demnächst.

[29] D. W. Adamson, *J. Chem. Soc. 1943*, 39.

[30] Vgl. z. B. *Organic Syntheses*, Coll. Vol. II, S. 375.

Dies hängt damit zusammen, daß (XIX), im Gegensatz zu Lysin, kein Zwitterion ist. Die Spaltung wird mit Hilfe der aus L-Glutaminsäure zu gewinnenden L-Pyrrolidoncarbonsäure durchgeführt, wobei das L-Pyrrolidoncarbonsäure-L-α-Aminocaprolactam-Salz (XX) aus alkoholischer Lösung rasch auskristallisiert.



I XVI

XVII XVIII

XIX V

Lysin-dihydrochlorid

XX

Außerdem kann das D-α-Aminocaprolactam auf einfachste Weise racemisiert und anschließend durch Vakuumdestillation als DL-α-Aminocaprolactam zurückgewonnen werden; es steht dann erneut zur Durchführung des Spaltungsprozesses zur Verfügung. Ionenaustauscher werden nicht benötigt. Die Ausbeute an L-Lysin-mono-hydrochlorid, berechnet auf Caprolactam, beträgt 35% der Theorie.

Es bleibt abzuwarten, welche Verfahren sich für die technische Herstellung von L-Lysin am besten bewähren werden. Sicher ist, daß die Aminosäure L-Lysin ähnlich wie das DL-Methionin binnen kurzem ein zu erschwinglichem Preis erhältliches Handelsprodukt sein wird.

Basel, den 17. August 1957.

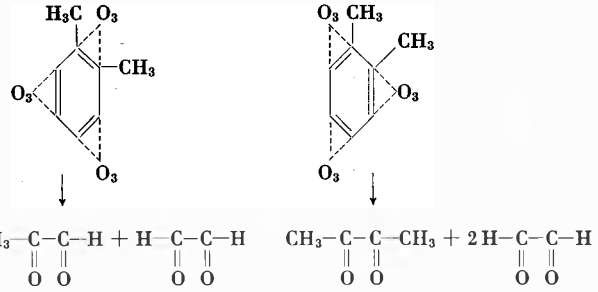
Über Ozonisierung und Ozonolyse von Aromaten und Heterozyklen im Hinblick auf die Reaktionsfähigkeit des Ringsystems*

Von J. P. Wibaut

Laboratorium für organische Chemie der städtischen Universität Amsterdam

Bei unseren Untersuchungen über Ozonisierung von Aromaten gingen wir von einer ziemlich einfachen Problemstellung aus.

Im Jahre 1932 haben die amerikanischen Forscher Levine und Cole[1] in einer sehr interessanten Untersuchung nachgewiesen, daß bei der Ozonolyse von *o*-Xylol drei Abbauprodukte entstehen, nämlich Glyoxal, Methylglyoxal und Dimethylglyoxal.



Sie schlossen hieraus, daß *o*-Xylol bei der Reaktion mit Ozon nach beiden Kekulé-Strukturen reagiert hat, und erblickten hierin den ersten experimentellen Beweis für Kekulés Hypothese der oszillierenden Einfach- und Doppelbindungen im Benzolring.

Levine und Cole erhielten die genannten Oxydationsprodukte in sehr geringer Ausbeute; ihren Angaben war nichts über die Mengenverhältnisse der drei Stoffe zu entnehmen.

In der modernen Theorie der chemischen Bindung wird Benzol durch eine Resonanz zwischen verschiedenen mesomeren Grenzstrukturen beschrieben, wobei die beiden Kekulé-Strukturen den stärksten Beitrag liefern. Es erschien daher interessant, die Untersuchungen von Levine und Cole in quantitativer Richtung auszubauen und die Mengenverhältnisse der Oxydationsprodukte zu bestimmen. In Zusammenarbeit mit Haayman[2] gelang es uns, die Ausbeute der genannten Oxydationsprodukte bis auf 20–26% der Theorie zu steigern; hierbei zeigte es sich, daß die relativen Ausbeuten der Oxydationsprodukte der Erwartung entsprachen für den Fall, daß *o*-Xylol zu je 50% nach jeder der beiden Kekulé-Strukturen reagiert. Zu dem gleichen Ergebnis gelangten wir bei der Untersuchung der Ozonolyse von 1,2,4-Trimethylbenzol.

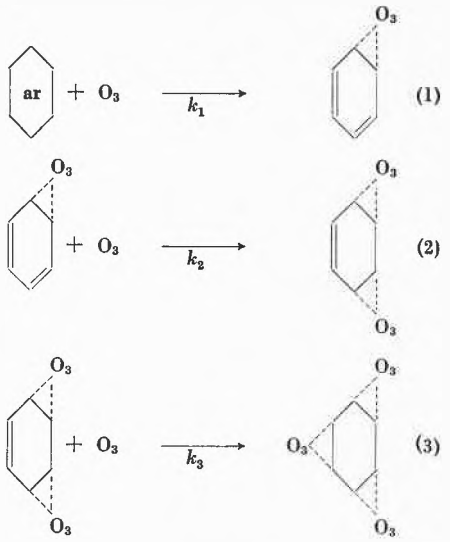
* Abdruck aus der *Festschrift Prof. Dr. Arthur Stoll zum siebzigsten Geburtstag, 8. Januar 1957.*

[1] A. A. Levine und A. G. Cole, *J. Amer. Chem. Soc. 54* (1932) 338.

[2] P. W. Haayman und J. P. Wibaut, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas 60* (1941) 842.

Mechanismus der Ozoneinwirkung auf aromatische Ringsysteme

Betrachten wir zunächst den Mechanismus der Ozoneinwirkung auf Benzol. Im Grundzustand besitzt Benzol keine echten Doppelbindungen. Kooyman und Ketelaar[3] nehmen an, daß unter dem Einfluß einer Ozonmolekel zwei π-Elektronen einer C–C-Bindung im Benzolring lokalisiert werden, so daß eine polarisierte Doppelbindung entsteht. Hiedurch wird die Resonanz, an der die 6 π-Elektronen teilnahmen, gestört; die übrigbleibenden π-Elektronen streben einem Zustand minimaler Energie zu. Es entsteht ein instabiles Mono-Ozonid, das schnell mit Ozon weiterreagiert. Die Bildung eines Tri-Ozonids des Benzols sollte demnach in drei Schritten verlaufen:



Aus einer angenäherten Berechnung folgt, daß die Aktivierungsenergie für Reaktion (1) größer ist als die Aktivierungsenergien für die Reaktionen (2) und (3); Reaktion (1) wird also am langsamsten verlaufen. Es ist daher zu erwarten, daß die Reaktion von Ozon mit Benzol der Gleichung einer bimolekularen Reaktion gehorcht. Um diese Auffassung zu prüfen und um einen Einblick in den Mechanismus der Ozoneinwirkung auf aromatische Ringsysteme zu gewinnen, haben wir in Zusammenarbeit mit Boer, Sixma und Kampschmidt eine ausführliche kinetische Untersuchung über die Ozonisierung von Benzol und verschiedenen Benzolderivaten durchgeführt.

[3] E. C. Kooyman und J. A. A. Ketelaar, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas 65* (1946) 859.

Eine verbesserte Methode zur Ozondarstellung ermöglichte es uns, die Reaktionsgeschwindigkeit zu messen. Die übliche Methode zur Ozonherstellung beruht auf der Verwendung des nach dem BERTHELOTschen Prinzip arbeitenden Ozonisators, in dem Sauerstoff unter Einwirkung einer dunklen Entladung zu Ozon umgesetzt wird. Die Ozonerzeugung in einem derartigen Apparat ist nicht konstant, d. h. der Ozongehalt des Sauerstoff–Ozon-Gemisches kann sich während des Ozonisierungsversuches ändern.

In Anlehnung an frühere Untersuchungen von F. FISCHER[4] hat mein Mitarbeiter H. BOER[5,6] einen Apparat zur Ozonherstellung durch Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure entwickelt, wobei ein dünner Platinstreifen als Anode dient und bei einer Stromdichte von etwa 60 A/cm² gearbeitet wird. Dieser Apparat liefert ungefähr 4 Liter ozonisierten Sauerstoff je Stunde mit einem Ozongehalt von 12 : 17%. Der Ozongehalt bleibt bei konstanter Stromstärke konstant.

Nachdem eine zuverlässige Meßmethode ausgearbeitet worden war[7], haben wir die Reaktionsgeschwindigkeit von Ozon mit Benzol und verschiedenen Benzolderivaten bestimmt. Die Messungen wurden in Chloroform- oder Nitromethanlösung im Temperaturbereich von –25° bis –40° durchgeführt. Die Reaktion von Ozon mit Benzol wurde gründlich erforscht[8,9]. Bei diesen Versuchen wurden die Anfangskonzentration des Benzols ebenso wie der Ozongehalt des Sauerstoff–Ozon-Gemisches variiert. Die aus den Messungen ermittelte Geschwindigkeitskonstante gehorcht der Beziehung für eine bimolekulare Reaktion:

$$\frac{d[C_6H_6]}{dt} = k_1[C_6H_6][O_3]$$

($k_1 = 4{,}89 \cdot 10^{-5}$ [Mol^{-1} · l · min^{-1}])

Lösungsmittel: Chloroform; Temperatur: –31,2 °C

Nur die erste der drei Folgereaktionen verläuft also mit meßbarer Geschwindigkeit:

$$C_6H_6 + O_3 \rightarrow C_6H_6O_3.$$

Die zweite und dritte Ozonmolekel reagieren sehr schnell.

Aus dem Ergebnis von Messungen bei acht verschiedenen Temperaturen zwischen –40 °C und –25 °C errechnet sich der Wert der Aktivierungsenergie zu $E = 11{,}9 \pm 0{,}3$ [kcal/Mol].

In Nitromethan verläuft die Reaktion schneller als in Chloroform:

$k_1 = 2{,}1 \cdot 10^{-4}$ in Nitromethan, Temperatur = –28 °C,
$k_1 = 7{,}2 \cdot 10^{-5}$ in Chloroform, Temperatur = –28 °C.

Die Untersuchung der Ozonisierungsgeschwindigkeit von Benzolderivaten führte zu einem sehr interessanten Ergebnis[10]. Benzolhomologe reagieren schneller mit Ozon als Benzol selbst (Tab. 1).

Tab. 1. Ozonisierungsgeschwindigkeit einiger Mono-Alkylbenzole

Lösungsmittel: Chloroform; Temperatur = –30,2 °C

Substanz	$k \cdot 10^5$ [mMol^{-1} · l · min^{-1}]
C_6H_6	4,9
$C_6H_5CH_3$	39
$C_6H_5C_2H_5$	54
$C_6H_5(CH_2CH_2CH_3)$	50
$C_6H_5(CH_2CH_2CH_2CH_3)$	51
$C_6H_4(CH_3)_2$ *ortho*	64
$C_6H_4(CH_3)_2$ *meta*	69
$C_6H_4(CH_3)_2$ *para*	105

Qualitative Experimente hatten bereits früher gezeigt, daß Mesitylen und Hexamethylbenzol schneller mit Ozon reagieren als die Xylole (in Chloroform bei –25 °C)[11]. Dagegen reagieren die Mono-Halogen-Benzole langsamer als Benzol selbst.

Tab. 2. Ozonisierungsgeschwindigkeit einiger Mono-Halogen-Benzole; Lösungsmittel: Chloroform

Benzolverbindung	$k \cdot 10^5$ [mMol^{-1} · l · min^{-1}]			$\frac{k\text{–}20}{k\text{–}31{,}2}$	$\frac{k\text{–}31{,}2}{k\text{–}38{,}0}$
	–31,2 °C	–20,0 °C	–38,0 °C		
C_6H_6	4,9		2,45		2
C_6H_5F	1,6	4,95		3,1	
C_6H_5Cl	1,0	3,6		3,6	

Die Reaktionsgeschwindigkeit mit Ozon nimmt ab in der Reihe

$$C_6H_6 > C_6H_5F > C_6H_5Cl > (\simeq C_6H_5Br).$$

Der Temperaturkoeffizient der Ozonisierungsreaktion ist für Chlorbenzol größer als für Fluorbenzol. Anscheinend verursacht ein im Benzolkern substituiertes Halogenatom eine Erhöhung der Aktivierungsenergie der Reaktion mit Ozon. Einen ähnlichen Einfluß des im Benzolkern anwesenden Substituenten findet man bei der Nitrierung der Halogenbenzole mittels Acetylnitrat in Essigsäure-anhydrid. Auch hier nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit in derselben Reihenfolge ab[12]. In der Reihe der in der Seitenkette chlorierten Toluolderivate nimmt die Ozonisierungsgeschwindigkeit in der Reihenfolge

[4] F. FISCHER und Mitarbeiter, *Z. anorg Chem. 52* (1907) 202, 229.
[5] H. BOER, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas 67* (1948) 217.
[6] H. BOER, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas 70* (1951) 1020.
[7] H. BOER und F. L. J. SIXMA, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas 70* (1951) 997.
[8] F. L. J. SIXMA und J. P. WIBAUT, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas 70* (1951) 1005.
[9] J. P. WIBAUT, F. L. J. SIXMA, L. W. F. KAMPSCHMIDT und H. BOER, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas 69* (1950) 1355 (vorläufige Ergebnisse).
[10] J. P. WIBAUT und F. L. J. SIXMA, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas 71* (1952) 761.
[11] J. VAN DIJK, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas 67* (1948) 945.
[12] M. L. BIRD und C. K. INGOLD, *J. Chem. Soc. 1938*, 918.

$$C_6H_5CH_3 > C_6H_5CH_2Cl > C_6H_5CHCl_2 > C_6H_5CCl_3$$

ab[13,14]. In derselben Reihenfolge nimmt die *meta*-dirigierende Wirkung der CX_3-Gruppe zu und parallel hiermit der desaktivierende Effekt hinsichtlich elektrophiler Substitutionsreaktionen. Die Nitrierung von Benzylchlorid sowie Benzalchlorid verläuft viel langsamer als die von Toluol.

Es besteht also eine starke Analogie zwischen der Ozoneinwirkung auf ein aromatisches Ringsystem und einer elektrophilen Substitutionsreaktion, wie z. B. der Nitrierung oder Bromierung. Außerdem haben wir gefunden, daß die Ozonisierung von Chlorbenzol oder Brombenzol durch Aluminiumchlorid oder Borfluorid katalytisch beschleunigt wird, also durch die gleichen Katalysatoren, die auch die Einführung eines Chlor- oder Bromatoms in einen aromatischen Kern begünstigen[15].

Wir haben die Ozonisierungsgeschwindigkeit von Benzol in Nitromethan unter Einfluß verschiedener Mengen Aluminiumchlorid als Katalysator gemessen. Hierbei wurde die Konzentration des Aluminiumchlorids von etwa 0,04 Mol bis 0,16 Mol pro Liter variiert. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird wiedergegeben durch die Gleichung:

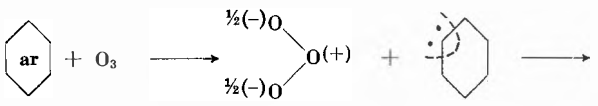
$$\frac{d[C_6H_6]}{dt} = \{k_1 + k_1'[AlCl_3]\} \cdot [C_6H_6] \cdot [O_3].$$

Aus einer Meßserie bei −28 °C folgen die Werte:

$$k_1 = 2{,}1 \cdot 10^{-4}\ [\text{mMol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1}],$$
$$k_1' = 3{,}1 \cdot 10^{-6}\ [\text{mMol}^{-2} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{min}^{-1}].$$

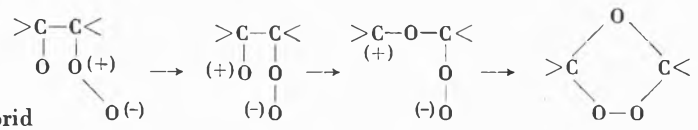
Auch Eisen-(III)-chlorid wirkt als Katalysator für die Ozonisierung von Benzol.

Auf Grund dieser Analogie zwischen der Ozonisierung und den elektrophilen Substitutionsreaktionen nehmen wir an, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Reaktion von Ozon mit einem aromatischen Ringsystem nach einem elektrophilen Mechanismus verläuft. Obgleich noch verschiedene Auffassungen über die Struktur der Ozonmolekel bestehen, kann man annehmen, daß das mittlere Sauerstoffatom eine positive Ladung trägt. Unter dem Einfluß der Ozonmolekel wird der Benzolring polarisiert, so daß im Grenzfall zwei Elektronen an einem Kohlenstoffatom lokalisiert werden. Nun kann sich eine homöopolare Bindung zwischen diesem Kohlenstoffatom und dem mittleren Sauerstoffatom der Ozonmolekel ausbilden. Das so gebildete Zwischenprodukt wird sich schnell in eines der Mono-Ozonide umlagern, die in diesem Falle identisch miteinander sind:



[13] C. K. Ingold und Mitarbeiter, *J. Chem. Soc. 1931*, 1959.
[14] C. K. Ingold und Mitarbeiter, *J. Chem. Soc. 1949*, 575.
[15] F. L. J. Sixma, H. Boer und J. P. Wibaut, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas 70* (1951) 1005.

Die Struktur des Benzol-Triozonids ist nicht bekannt; als Arbeitshypothese kann man eine Struktur annehmen, die der von Rieche für aliphatische Ozonide vorgeschlagenen analog ist. Das oben formulierte Primärprodukt («Molozonid») muß sich dann in ein Iso-Ozonid umlagern; für diesen Übergang dürfte ein analoger Mechanismus anzunehmen sein wie der von Criegee und Leffler für den Fall aliphatischer Ozonide vorgeschlagene:



Der katalytische Einfluß von $AlCl_3$, $FeCl_3$ oder BF_3 auf den ersten Schritt der Reaktion kann als Folge einer Polarisierung der Benzolmolekel durch Komplexbildung erklärt werden; auch eine Polarisierung der Ozonmolekel könnte eine Rolle spielen. Aus unseren Versuchen geht nicht hervor, welche von beiden Hypothesen den Vorzug verdient.

Das nach obigem Mechanismus gebildete Mono-Ozonid enthält zwei Doppelbindungen in der Molekel und wird daher schnell mit Ozon weiterreagieren.

Ozonisierung von Naphtalin und von Dimethylnaphtalinen

In der klassischen Theorie werden für Naphtalin die folgenden Valenzstrukturen zur Diskussion gestellt:

Erlenmeyer, Graebe
symmetrische Struktur

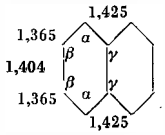
Erdmann
asymmetrische Strukturen

Marckwald[16,17], Zincke und später Fries[18,19,20,21] und Fieser[22] haben auf den Unterschied zwischen den Substitutionsreaktionen der beiden CH-Gruppen hingewiesen, die sich hinsichtlich der OH-Gruppe in β-Naphtol in *ortho*-Stellung befinden. Unter bestimmten Annahmen über den Mechanismus der Substitution wird dieser Unterschied in der Reaktionsfähigkeit zwischen

[16] W. Marckwald, *Ann. Chim. 274* (1893) 331.
[17] W. Marckwald, *Ann. Chim. 279* (1894) 1.
[18] K. Fries und Mitarbeiter, *Ann. Chim. 389* (1912) 305.
[19] K. Fries und Mitarbeiter, *Ann. Chim. 404* (1914) 50.
[20] K. Fries und Mitarbeiter, *Ann. Chim. 454* (1927) 121.
[21] K. Fries und Mitarbeiter, *Ann. Chim. 516* (1935) 418.
[22] L. F. Fieser, Aromatic Character dans le traité de Gilman, in *Organic Chemistry*, Bd. 1 (1942), S. 155.

den beiden *ortho*-Stellungen verständlich, wenn die β-Naphtolmolekel nach der Struktur von ERLENMEYER und GRAEBE reagiert. FIESER schließt hieraus, daß dem Naphtalin die symmetrische Struktur zukommt und daß die Einfach- und Doppelbindungen ihre Lage nicht ändern können. Nach der Resonanztheorie muß indessen Naphtalin ebenso wie Benzol als Resonanzhybrid aufgefaßt werden.

In einer genauen röntgenographischen Untersuchung von ROBERTSON und Mitarbeitern und von AHMED und CRUICKSHANK wurden untenstehende Werte für die Abstände der C–C-Bindungen im Sechsring gefunden[23, 24]:



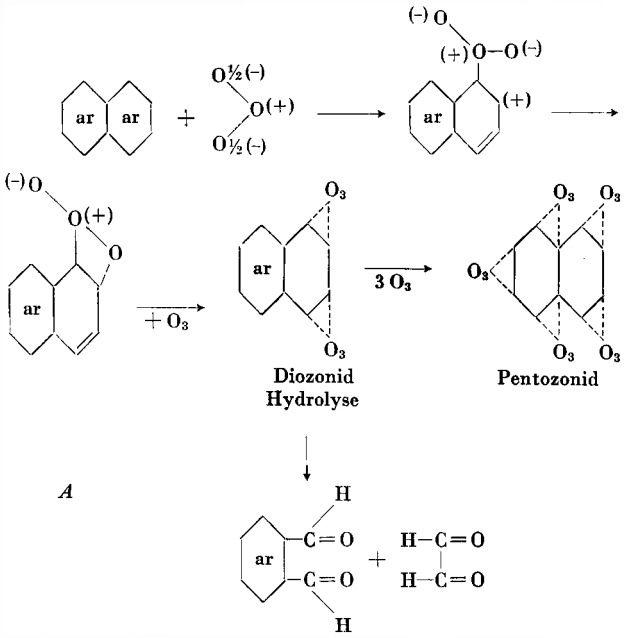
Standardabweichungen:

für $\alpha\beta$	0,006 Å
für $\alpha\gamma$	0,005 Å
für $\beta\beta$	0,009 Å
für $\gamma\gamma$	0,010 Å

Hieraus folgt, daß die α-β-Bindung mehr Doppelbindungscharakter besitzt als die α-γ-Bindung und ebenfalls mehr als die β-β-Bindung. Schon vor der Veröffentlichung von ROBERTSON hatten VROELAND und DAUDEL[25] eine Berechnung der Atomabstände im Naphtalinkern durchgeführt. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentell gefundenen Werten ist sehr gut.

Wie sich zeigen wird, steht dies Ergebnis in Einklang mit den Untersuchungen von M. KAMPSCHMIDT[26, 27] über die Reaktionsgeschwindigkeit der Naphtalinmolekel mit Ozon. Nach der Hypothese von KOOYMAN und KETELAAR wird der Naphtalinkern unter dem Einfluß der Ozonmolekel polarisiert, wobei zwei π-Elektronen an einem der Kohlenstoffatome eines Sechsrings lokalisiert werden. SIXMA[28] hat durch eine Berechnung nach der Methode der *molecular orbitals* gezeigt, daß eine Lokalisierung von zwei π-Elektronen an einem α-Kohlenstoffatom des Naphtalinringes weniger Energie erfordert als Lokalisierung an einem β-Kohlenstoffatom. Der berechnete Unterschied in der Lokalisierungsenergie für α- bzw. β-Stellung ist von derselben Größenordnung wie der Unterschied der Aktivierungsenergien bei der Bromierung von Naphtalin[29]. Hieraus folgt, daß eine Ozonmolekel vorzugsweise mit einem α-C-Atom reagiert, wobei die α-β-Bindung polarisiert wird (Schema *A*). In diesem Falle enthält das primäre Reaktionsprodukt einen aromatischen Sechsring. Eine Polarisation der α-γ-Bindung (Schema *B*) ist aus energetischen Gründen weniger wahrscheinlich.

[23] S. C. ABRAHAMS, J. M. ROBERTSON und S. C. WHITE, *Acta Cryst. 2* (1949) 233, 238.
[24] F. R. AHMED und D. W. J. CRUICKSHANK, *Acta Cryst. 5* (1952) 852.
[25] C. VROELAND und R. DAUDEL, *Bull. Soc. Chim. France 16* (1949) 39, 217.
[26] J. P. WIBAUT und L. W. F. KAMPSCHMIDT, *Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch. 53* (1950) 1109.
[27] L. W. F. KAMPSCHMIDT und J. P. WIBAUT, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas 73* (1954) 431.
[28] F. L. J. SIXMA, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas 68* (1949) 915.
[29] L. F. SUYVER und J. P. WIBAUT, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas 64* (1945) 65.



HARRIES und WEISS haben vor längerer Zeit gefunden, daß bei der Einwirkung von Ozon auf Naphtalin ein explosives Diozonid entsteht. In einer quantitativen Untersuchung stellten wir fest, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von Ozon mit Naphtalin schnell abnimmt, nachdem 2,02 Mol Ozon je Mol Naphtalin aufgenommen sind. Das gebildete Diozonid reagiert sehr langsam mit Ozon weiter, wobei der zweite Sechsring angegriffen wird und ein Pentozonid entsteht.

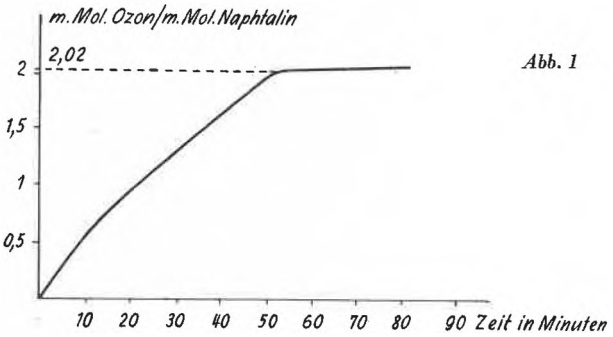
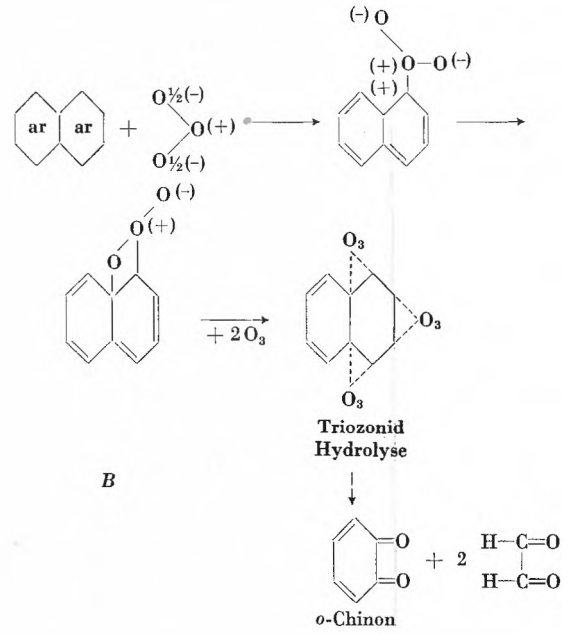


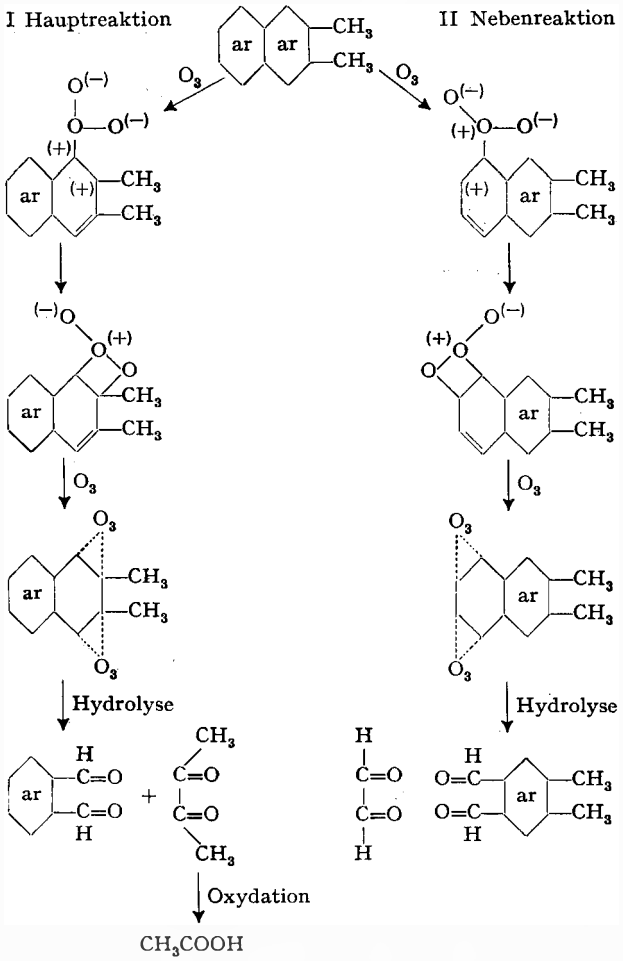
Abb. 1



Als hydrolytische Spaltprodukte des Naphtalin-Diozonids fanden wir Glyoxal, das als Dioxim isoliert wurde, und Phtaldialdehyd, der als Monoxim des Phtalimids isoliert wurde.

Die Bildung von Phtaldialdehyd bei der Ozonolyse von Naphtalin war bereits durch HARRIES und WEISS[30] qualitativ nachgewiesen worden; später hat SEEKLES Phtaldialdehyd (10%) und *o*-Phtalaldehydsäure (70%) als Produkte der Ozonolyse isoliert[31, 32]. Diese Ergebnisse sind mit Reaktionsschema *A* in Einklang. Nach Schema *B* hätte man die Bildung eines Triozonids erwarten müssen, aus dem durch Hydrolyse *o*-Chinon hätte gebildet werden müssen. Wir haben jedoch keine Anzeichen für die Bildung dieses Stoffes bei der Ozonolyse von Naphtalin gefunden.

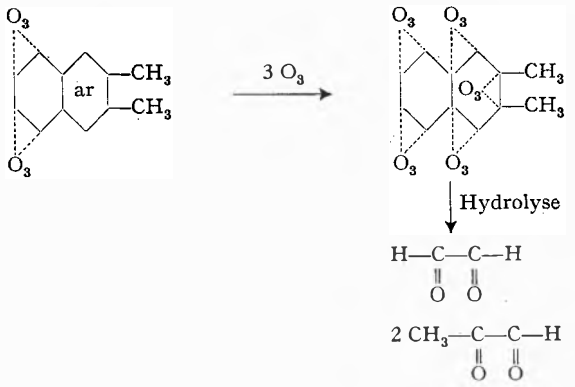
Bei der Ozonisierung von 2,3-Dimethylnaphtalin werden 2 Molekeln Ozon rasch aufgenommen; die weitere Ozoneinwirkung verläuft viel langsamer. In diesem Falle entstehen jedoch zwei isomere Diozonide, wie aus der Art der hydrolytischen Spaltprodukte des Gemisches dieser Diozonide hervorgeht.



[30] C. HARRIES und V. WEISS, *Ann. Chim. 343* (1905) 311.
[31] L. SEEKLES, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas 42* (1923) 707.
[32] L. W. F. KAMPSCHMIDT und J. P. WIBAUT, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas 71* (1952) 601.

Wir haben sämtliche Spaltprodukte der Ozonolyse, die nach obigem Schema gebildet werden können, entweder in ursprünglicher Form oder in charakteristischen Derivaten isoliert. Aus den Mengenverhältnissen, in denen diese Spaltprodukte entstehen, geht hervor, daß die Ozonisierung von 2,3-Dimethylnaphtalin etwa zu 80% nach Reaktion I und zu etwa 20% nach Reaktion II verläuft. In beiden Fällen wird die erste Ozonmolekel in Übereinstimmung mit der von uns entwickelten Theorie an eine α-β-Bindung des Naphtalinringes angelagert.

Außerdem haben wir unter den Produkten der Ozonolyse eine geringe Menge Methylglyoxal gefunden, und zwar steigt dessen Menge mit der Einwirkungsdauer von Ozon auf den Kohlenwasserstoff. Methylglyoxal kann aus einem Pentozonid entstehen, das durch weitere Einwirkung von Ozon auf das Diozonid II gebildet worden ist.



Die bei der Ozonolyse von 2,3-Dimethylnaphtalin erhaltenen experimentellen Ergebnisse stützen den formulierten Reaktionsmechanismus, da sie beweisen, daß sich die erste Ozonmolekel an eine α-β-Bindung des Naphtalinringes anlagert.

Wir haben auch die Ozonolyse von 1,4-Dimethylnaphtalin untersucht. Auch hier sind die experimentellen Ergebnisse in Übereinstimmung mit der aufgestellten Theorie[33].

Unter den trizyklischen Aromaten haben wir Phenanthren in seinem Verhalten gegenüber Ozon untersucht. Dieser Kohlenwasserstoff reagiert bei −30 °C sehr rasch mit einer Molekel Ozon; die weitere Ozoneinwirkung auf das entstandene Monoozonid verläuft dann langsamer. Offensichtlich wird die 9,10-Bindung sehr leicht durch Ozon angegriffen[34].

Ozonolyse von Dymethylindanen im Hinblick auf den sogenannten Mills-Nixon-Effekt

Für das Ringsystem des Indans kann man zwei KEKULÉ-Strukturen aufschreiben:

[33] J. P. WIBAUT und J. VAN DIJK, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas 65* (1946) 413.
[34] J. P. WIBAUT und T. J. DE BOER, *Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch., Series (B) 59* (1956) 421.

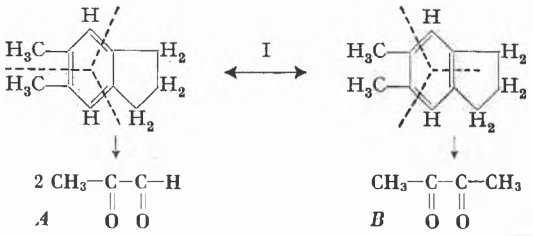
A *B*

MILLS und NIXON[35] haben auf Grund geometrischer Betrachtungen abgeleitet, daß bei Form *A* im Fünfring keine Spannung herrschen sollte; in Form *B* dagegen, in der die beiden Ringen gemeinsamen Kohlenstoffatome durch eine Doppelbindung verbunden sind, sollte Spannung auftreten. Die Form *A* sei energieärmer und stabiler als die Form *B*. Im Ringsystem des Indans sei dann eine der beiden KEKULÉ-Strukturen *(A)* festgelegt.

Um diese Theorie zu beweisen, haben MILLS und NIXON sowie später auch andere Autoren die verschiedenen Reaktionen von Hydroxyindanen untersucht, insbesondere den Umsatz mit Diazoniumverbindungen. Im großen und ganzen bieten die Versuchsergebnisse keine Stütze für die Auffassung, daß die Einfach- und Doppelbindungen im Indan fixiert seien, obwohl eine der beiden Strukturen etwas bevorzugt sein kann.

In Zusammenarbeit mit DE JONG[36] haben wir die Ozonolyse von Indan, 5,6-Dimethylindan (I) und 4,7-Dimethylindan (II) untersucht. Die Anwendung der Methode wird in diesem Falle dadurch kompliziert, daß ein Teil des Kohlenwasserstoffes während der Reaktion mit Ozon zu α-Hydrindanon oxydiert wird. Diese Oxydation verläuft als Nebenreaktion; die Ozonolyse wird hierdurch nicht beeinflußt.

Durch Ozonolyse von 5,6-Dimethylindan erhielten wir Dimethylglyoxal sowie Methylglyoxal (beide als Dioxim isoliert, Gesamtausbeute 6%). Das molare Verhältnis von Dimethylglyoxim zu Methylglyoxim beträgt etwa 3 : 1.



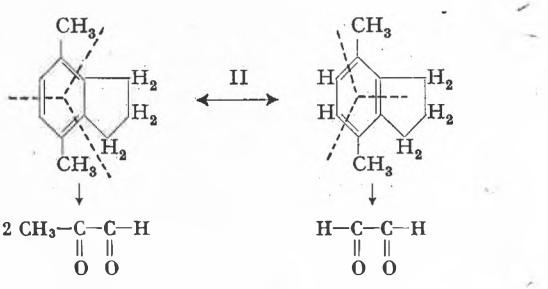
A *B*

Hieraus ist zu schließen, daß das 5,6-Dimethylindan zu etwa 86% nach Struktur *B* und zu etwa 14% nach Struktur *A* reagiert hat.

Durch Ozonolyse von 4,7-Dimethylindan erhielten wir Glyoxal und Methylglyoxal (beide als Dioxim isoliert) in einer Gesamtausbeute von rund 10% und einem Molekularverhältnis Methylglyoxim zu Glyoxim wie ~ 1 : 1,5, woraus folgt, daß das 4,7-Dimethylindan zu etwa 75% nach Struktur *B* und zu etwa 25% nach Struktur *A* reagiert hat.

[35] W. H. MILLS und J. G. NIXON, *J. Chem. Soc. 1930*, 2510.

[36] F. P. K. DE JONG, Dissertation (Amsterdam 1951). J. P. WIBAUT und F. P. K. DE JONG, *Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch., Series (B) 59* (1956) 285.



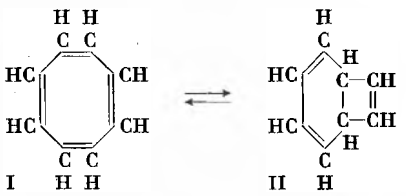
Obwohl die Versuchsergebnisse in quantitativer Hinsicht lediglich eine erste Näherung bedeuten, darf doch daraus geschlossen werden, daß die untersuchten Dimethylindane mit Ozon nach beiden KEKULÉ-Strukturen reagieren; dabei verläuft die Reaktion jedoch vorzugsweise nach derjenigen Struktur, die durch die Theorie von MILLS und NIXON nicht vorausgesagt wird.

Dieses Versuchsergebnis stimmt mit Berechnungen nach der *molecular-orbitals*-Methode von LONGUET-HIGGINS und COULSON überein[37]. Diese Autoren kamen zu dem Schluß, daß die Unterschiede zwischen Benzol und Indan hinsichtlich der Atomabstände und des Bindungscharakters zwar geringfügig sind, aber in der entgegengesetzten Richtung liegen, als nach der Theorie von MILLS und NIXON zu erwarten wäre.

Ozonisierung von Cyclooctatetraen

Interessante Ergebnisse wurden bei der Ozonisierung von Cyclooctatetraen erhalten, einem Kohlenwasserstoff der Summenformel C_8H_8, dessen Molekeln aus einem Achtring mit vier Doppelbindungen bestehen. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieses Stoffes sind durch verschiedene Forscher untersucht worden. Aus dem Ultrarot-, Raman- und Ultraviolettspektrum sowie aus Untersuchungen der Elektronen- und Röntgenbeugung folgt, daß in der Cyclooctatetraen-Molekel ausschließlich CH-Gruppen vorkommen, die durch alternierende Doppel- und Einfachbindungen miteinander verbunden sind. Der Achtring ist nicht flach, sondern besitzt eine gefaltete Struktur. Das Cyclooctatetraen zeigt keinen aromatischen Charakter, es ist stark ungesättigt und metastabil in bezug auf das isomere Styrol (die Umwandlungswärme beträgt 34,5 kcal).

Dies alles steht mit der unten angegebenen Struktur I in Einklang; aus Untersuchungen von REPPE *et al.* und von COPE *et al.* ist jedoch zu schließen, daß Cyclooctatetraen in manchen Fällen nach der Struktur I reagiert, in anderen Reaktionen dagegen nach Struktur II.



I II

[37] H. C. LONGUET-HIGGINS und C. A. COULSON, *Trans. Farad. Soc. 42* (1946) 756.

Eine Verbindung der Struktur I müßte vier Mol Ozon je Mol C_8H_8 aufnehmen, während man für die Struktur II eine Aufnahme von drei Mol Ozon erwarten sollte. Wir finden[38], daß das Cyclooctatetraen, entsprechend seinem ungesättigten Charakter, sehr rasch mit Ozon reagiert; bei −31 °C werden 3,4 bis 3,5 Mol Ozon je Mol C_8H_8 aufgenommen, bei −60 °C etwa 3,6 Mol.

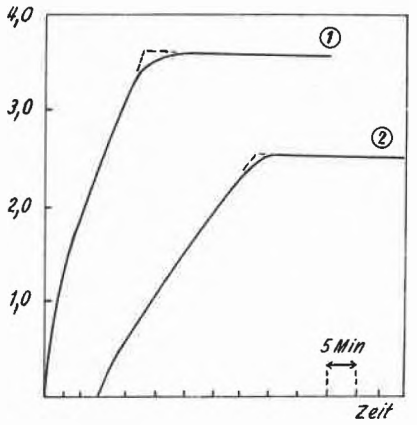
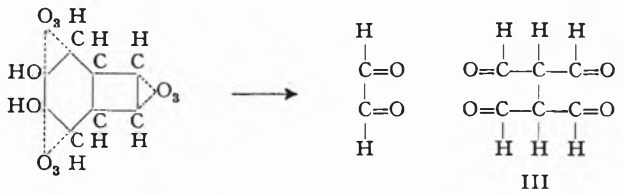


Abb. 2. Aufnahme von Ozon in Chloroform bei −31°: ① Cycloocta-tetraen, ② Cyclooctatetraen-oxyd

Hieraus folgt, daß Cyclooctatetraen mit Ozon sowohl nach I als nach II reagiert. Das Triozonid, das der bizyklischen Struktur entspricht, sollte bei hydrolytischer Spaltung neben Glyoxal einen Tetra-Aldehyd III ergeben:



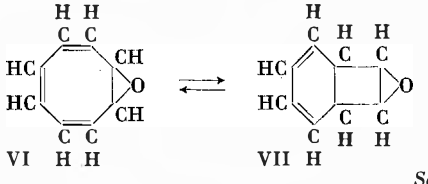
[38] J. P. Wibaut und F. L. J. Sixma, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas 73* (1954) 796.

Wir haben unser Ozonisierungsprodukt einer Hydrolyse mit anschließender Behandlung mit Wasserstoffperoxyd unterworfen. Neben Oxalsäure konnten wir kleine Mengen Äthantetracarbonsäure (IV) und Bernsteinsäure (V) nachweisen. Diese Stoffe sind aus III durch Oxydation bzw. durch darauf folgende Abspaltung von 2 Mol CO_2 entstanden. Sie stammen also von der bizyklischen Form II.

$$\underset{\text{IV}}{(HOOC)_2CH{-}CH(COOH)_2} \rightarrow \underset{\text{V}}{HOOCCH_2CH_2COOH}$$

Nimmt man beim Cyclooctatetraen ein Gleichgewicht zwischen zwei tautomeren Formen I und II an, so folgt aus dem Ergebnis der physikalischen Messungen, daß im Gleichgewichtsgemisch nur wenig von der bizyklischen Form II enthalten sein kann. Falls sich der Gleichgewichtszustand schnell einstellt und die Form II schneller mit Ozon reagiert als die Form I, kann das experimentelle Ergebnis einer Aufnahme von etwa 3,5 Mol Ozon je Mol Kohlenwasserstoff erklärt werden. Man kann sich aber auch einen Mechanismus vorstellen, bei dem das Triozonid der bizyklischen Form erst während der Ozoneinwirkung auf die monozyklische Form entsteht.

Es sei noch erwähnt, daß Cyclooctatetraen-oxyd bei −31 °C 2,6 Mol Ozon aufnimmt, was auf eine Reaktion nach den beiden Formen VI und VII hindeutet. Auch auf Grund anderer chemischer Reaktionen erscheint die Annahme nicht ausgeschlossen, daß dieses Oxyd einem Gleichgewichtsgemisch der Formen VI und VII entspricht:



Schluß folgt

Wirtschaft und Hochschulen

Von Prof. Dr. H. Pallmann
Präsident des Schweizerischen Schulrates

Ansprache anläßlich der Jahresversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie am 29./30. August 1957

Herr Bundesrat, Herr Präsident, meine Herren

Der Vorstand Ihrer jubilierenden Gesellschaft, deren Gast zu sein mich ehrt und freut, bat mich vor einigen Wochen, hier kurz das Wort zu ergreifen. Vor allem kurz – so las ich zwischen den Zeilen. Diesem Wunsche entspreche ich gerne, dankbar für Ihre wohlwollende Gastfreundschaft, dankbar aber vor allem für die moralische und tatkräftige Sympathie, die Sie, verehrte Anwesende, und Ihre Gesellschaft unserer Eidgenössischen Technischen Hochschule entgegenbringen. Die Gelegenheit ist mir willkommen, um Ihrer Gesellschaft zum 75-jährigen erfolgreichen Wirken namens der ETH und auch der schweizerischen Hochschulen herzlich zu gratulieren und zu wünschen, daß der dereinstige Gesellschaftspräsident bei der Zentenarfeier in 25 Jahren stolz und zufrieden berichten könne, das letzte Viertel zum vollendeten Jahrhundert sei an Erfolg reich gewesen, es

habe den Mitgliedern und auch dem Lande im ganzen eine gute wirtschaftliche Ernte beschert, und dies sei sehr wesentlich der bewußten Förderung der Hochschulen durch die Wirtschaft zu danken. Eine moderne Hochschule, ganz speziell eine technische Hochschule, kann und darf keine isolierte Existenz im Elfenbeinturm führen. Es soll auch heute noch Leute geben, die fälschlicherweise die Begriffe «akademisch» und «Elfenbeinturm» als gleichen Inhalts betrachten. Nein, die akademischen Lehrer sind erdverbundener geworden, die irdischen Realitäten sind auch ihnen bekannt, und sie werden sich ihres Wertes – auch ihres Börsenwertes – immer bewußter! Dies ginge an sich in Ordnung, stiege nicht damit die an unsere Professoren herangebrachte Verlockung, den Brotkorb des Hochschulgelehrten mit dem Lukulluswurstkorb der Industriellen zu vertauschen oder zu teilen. Diese kulinarische Anzüglichkeit gemahnt mich an Ihre schöne Jahresversammlung in Bern, wo Herr Minister Schaffner, frisch in die landwirtschaftliche Terminologie greifend, darauf hinwies, daß die Handelsabteilung des Eidgenössischen Volkswirtschaftsdepartements und Ihre Gesellschaft das Heu nicht immer auf der gleichen Bühne hätten. Ihr Herr Präsident replizierte schlagfertig, trotz verschiedenen Bühnen stehe man oft vor gleicher Krippe. Wirtschaft und Hochschulen haben, um beim Agrikulturvokabular zu bleiben, sowohl gemeinsame als auch getrennte Heubühnen. Auf gemeinsamer Bühne liegen Ihre wie auch unsere Sorgenkomplexe, die sich um den Nachwuchs drehen. Dort häufen sich auch die Fragen nach der bestmöglichen Förderung der Forschung im Lande. Auf einer ureigenen Bühne aber, die weder durch die Politik noch durch die Wirtschaft belastet werden soll, halten die Hochschulen wichtige Elemente in sorgfältiger Hut; so ihre Ansprüche an die Eigengesetzlichkeit, an die kulturelle Autonomie und an die Freiheiten des akademischen Wirkens in Forschung und Lehre. Man spricht in Hochschulkreisen verständlicherweise und periodisch von der Bedrohung dieser edlen und auch nützlichen Freiheiten. In unserem Land, so denke ich, drohen ihnen vom Staate die geringsten Gefahren, und wir würden die Kanonen nach der falschen Seite richten, wenn man die Abwehr nur gegen den Staat hin aufbauen würde. Die Behörden der ETH sind dem Bundesrat und den eidgenössischen Räten wirklich zu Dank verpflichtet, daß die Hochschule bei der Bestellung des Lehrkörpers, bei der Auswahl der Forscher, bei der Gestaltung der Lehre und bei der Bestimmung der Forschungsobjekte praktisch volle Freiheit genießt. Die akademischen Freiheiten werden im liberalen Staat wohl eher durch die Wirtschaft gefährdet, und die Gefahr kann auch von den Professoren kommen, wenn sie sich zu eng an einzelne, bestimmte Unternehmen binden. Der Beizug der Professoren zur Mitarbeit an den Problemen der Wirtschaft ist durchaus erwünscht, nützlich und in Ordnung, solange die Bindungen nicht zu ausschließlich werden und dem Professor die Freiheit bleibt, einen Großteil der Forschungsarbeit im Dienste der Allgemeinheit zu leisten. Die Wechselbeziehungen zwischen Wirtschaft und Hochschule müssen lebendig sein, und wir möchten sie auch sorgsam pflegen. Das Ausmaß und die spezielle Art dieser Beziehungen entscheiden über Gut und Böse, und mit PARACELSUS kann man auch hier sagen: «Die Dosis macht, daß ein Ding kein Gift ist.» Auch Wirtschaft und Hochschulen stehen vor gemeinsamer Krippe, wenn auch oft vor unterschiedlichen Rationen. Die industriellen und gewerblichen Unternehmungen leben und entwickeln sich aus dem Ertrag, den sie erarbeiten, und auch die Hochschulen nutznießen und leben materiell davon. MAX HUBER, der praktisch erfahren und philosophisch die Vielfalt des nationalen Lebens überblickt, prägte in einem Vortrag über Zürichs Tradition das Wort: «Auf dem Ertrag der Wirtschaft beruht das übrige: Staat, Heer und Kultur.» Die Verknüpfungen sind deutlich, und sie sollten jedem zeigen: die Pflicht der Hochschulen, nicht nur das Land durch hohen Ruf zu ehren, sondern nach Kräften und ihrer Art gemäß der Wirtschaft zu dienen.

Was heißt ihrer Art gemäß? Die Hochschule hat einen Großteil des fachlichen Nachwuchses auszubilden für den Betrieb und für die Forschung. Dieser Nachwuchs soll qualitativ *up to date* sein, und seine Schulung soll in einer nützlichen Frist geschehen. Es ist vor allem grundsätzliches Wissen und Können zu vermitteln, und die Spezialisierung in vorwiegend beschreibenden Disziplinen ist vor dem Diplom möglichst zurückzubinden. Wie leicht sagt sich dies, und wie schwer ist die Realisierung! Der Begriff Spezialisierung ist vielerorts zu einem Prügelknaben geworden, dessen eine Backe gestreichelt, die andere aber geschlagen wird. Man darf die Spezialisierung im Zusammenhang mit dem Normalunterricht nicht nur negativ werten. Es gibt in der Chemie wie auch in den anderen Disziplinen eine pädagogisch zulässige Spezialisierung, die in jene Tiefe dringt, wo die bunte Vielfalt der an der Oberfläche getrennt erscheinenden Spezialfächer in einem gemeinsamen Fundament wurzelt, in dem exakte Gesetze die ursächlichen Zusammenhänge aufhellen und zu einer neuen Gesamtschau «vom Grunde her» führen. Diese Art der vertiefenden Spezialisierung ist im Unterricht nötig, sie stellt höchste Anforderungen an den akademischen Lehrer. Unter diesem Gesichtswinkel sind auch die bisherigen Begehren industrieller und gewerblicher Sondergruppen nach Vermehrung des Unterrichtes im technischen Spezialgebiet XYZ zu betrachten. Man muß den endlich dimensionierten Schulsack der Studierenden bis zum Diplom mit *wesentlichen* Inhalten füllen, und manche wichtige Ergänzung in vielen Sondersparten sollte man ihrer späteren Tätigkeit in der Praxis überlassen. Für besonders begabte Absolventen ist eine weitere Vertiefung nach dem Diplom wünschbar, und die ETH muß sich, beim raschen Fluß der Wissenschaft und Technik, vermehrt um die Organisation von Fortbildungskursen für die in der Wirtschaft Tätigen bemühen.

Die Wirtschaft ruft in den letzten Jahren der Hochschulkonjunktur immer lauter nach einer Vermehrung eines qualifizierten technischen und wissenschaftlichen Nachwuchses. Die Presse sekundiert in allen Tönen. Dabei hallt doch noch in manchen Ohren leise und hartnäckig ein Echorest nach, kaum älter als acht bis zehn Jahre: «Bremst die Produktion an Chemikern und Ingenieuren, wir haben zu viele.» Es scheint sicher, daß der Bedarf an qualifizierten Fachleuten in Zukunft ansteigen wird; die Tangente dieses Anstieges ist schwer abzuschätzen. An der ETH ist man sich der Wichtigkeit dieses Nachwuchsproblemes sehr bewußt. Was will und muß die ETH tun und was soll sie besser lassen? Die ETH darf meines Erachtens nicht selbst bei den journalistischen und rhetorischen Werbekampagnen mittun; dieser Kampf ist der nachwuchshungrigen Wirtschaft – samt der Verantwortung für den Erfolg – zu überlassen. Es schiene mir vorteilhaft, wenn die verschiedenen Interessentenvereinigungen der Wirtschaft in einer koordinierten Aktion die Eltern, Schüler und Mittelschulen aufklärten, denn mit dem gleichzeitigen Kämpfen und Durcheinander-Werben auf verschiedenen Fachfronten läuft man Gefahr, daß Jugend und Eltern kopfscheu werden. Im gebotenen Berufsbild sind nicht nur die Schönheiten des technischen und naturwissenschaftlichen Schaffens, die Möglichkeiten des Aufstieges und des materiellen Gewinnes, sondern auch die harten Forderungen an den Charakter, an die Intelligenz, an das Durchhaltevermögen darzulegen.

Die Wirtschaft hat in diesem Kampf um die richtige Studienwahl der Jugend den längeren Hebelarm als die Hochschulen. Sie darf aber auch an den Idealen der Jungen nicht vorbei sehen, denn es sind nicht nur materielle Belange, die zu gewissen Studien hinlocken.

Die Hochschulen ihrerseits können auch propagandistisch werben, aber auf ihre Art: durch die Qualität ihrer Lehrer, durch ihren guten Ruf als hervorragende Lehr- und Forschungsstätte. Den Studierenden müssen gut eingerichtete Laboratorien und moderne Lehrmittel zur Verfügung stehen, es müssen vorzügliche Studienpläne sowie ein Studienbetrieb geboten werden, frei an unnötigen Hürden und Schikanen. Eine größere Freiheit in der Studiengestaltung täte not, und sie vermöchte sicher den Anreiz zum Studium an einer ihrem Wesen nach harten technischen Hochschule zu heben. Daß man finanzschwachen Talenten helfend unter die Arme greifen muß, und dies nicht erst an den Hochschulen, brauche ich nicht speziell zu erwähnen. Die ETH-Behörden und die Lehrerschaft sind ständig bestrebt, diese Voraussetzungen zu verbessern. An der Abteilung für Chemie müssen in Kürze erweiterte Laboratorien errichtet werden, um dem sich abzeichnenden vermehrten Andrang begegnen zu können. Die vor zwei Jahren registrierten freien Plätze sind bereits aufgefüllt. Notdürftig ausgerüstete ältere Laboratorien müssen weichen, und in neuen Aufstockungsgeschossen auf den Seitenflügeln des Altbaus sollen Übungs- und Arbeitsräume für die Praktikanten entstehen. Ein neues Institut für physikalische Chemie wird Hauptgegenstand des demnächst dem Bundesrat einzureichenden Baubegehrens sein. Die Basler chemische Industrie hat uns mit einer großen Schenkung zur Förderung der physikalischen Chemie ein wertvolles Stimulans zur Hebung der Finanzierungsbereitschaft der eidgenössischen Räte in die Hand gegeben, für das wir bestens danken. Im Unterricht sind nicht die Fächer und Vorlesungsstunden zu vermehren, sondern die Lehr- und Hilfskräfte. Die Unterrichts- und Forschungskredite müssen erhöht werden, sonst findet der Ruf nach vermehrtem gutem Nachwuchs kaum realen Widerhall. Es wird dann auch leichter sein, die besten Talente der Schweiz zu erhalten und den gefährlichen Teilausverkauf unserer Besten nach dem Ausland abzubremsen. Eine vernünftige Vermehrung der Professuren läßt sich ebenfalls nicht vermeiden, und es ist zusätzlich nötig, die leitenden Professoren weitgehend von administrativen Geschäften zu befreien. Möge diese Entlastung dann vor allem der Lehr- und Forschertätigkeit zugute kommen und nicht durch eine vermehrte Tätigkeit in Kommissionen des Bundes, der Kantone, wissenschaftlicher Vereinigungen und Kongressen konsumiert werden.

Der Schweizerische Schulrat befaßt sich intensiv mit der Planung der künftigen ETH-Entwicklung unter Beachtung von Nah- und von Fernzielen. Neubauten für die Physik und für das Maschineningenieurwesen sollten in den nächsten Jahren errichtet werden. Die elektrotechnischen Disziplinen müssen – mit Ausnahme der Hochfrequenz- und Fernmeldetechnik – aus ihrer Raumnot befreit werden und erweiterte Institute bekommen. Die Kernwissenschaften und die Reaktortechnik müssen in Lehre und Forschung zum guten Teil neu ausgebaut werden.

Sie kennen das Hochschulareal, wo der freie Platz für künftiges Bauen fehlt, wir müssen ein großes passendes Gelände in Zürich oder am Rande der Stadt für die künftige Entwicklung der Hochschule und ihrer Anstalten finden.

Im Jahre 1956 gab die ETH in ihren Laboratorien etwa viereinhalb Millionen Franken für Forschungen aus, die Gehälter der Professoren nicht mit eingerechnet. Rund die Hälfte entstammt dem Budget. Diese Summe verteilt sich, selbstredend ungleich, auf einen stark verzweigten Forschungsbaum, dessen Äste von der Baustatik über die Fernmeldetechnik bis zu den Hormonen und von der Alpkäsereifung bis zum Spektrum der Kernenergie reichen. Was sind viereinhalb Millionen Franken für das umfassende Forschungsgebiet von über fünfzig Instituten? Die Herren Basler Industriellen mögen verzeihen, hier von solchen Bagatellen hören zu müssen, Sie, die insgesamt den etwa 15- bis 20fachen Betrag nur für die chemische Forschung aufwenden. Mit den beschränkten Mitteln muß man an unseren Instituten doppelt überlegen, wo die hochschulgemäßen und den Hilfsmitteln angepaßten Probleme liegen, denn es hat wenig Zweck, ein- oder zweispännig ein Forschungsprojekt an-

zugehen, an dem große Industrielaboratorien mit vielgliedrigen Teams arbeiten. Die Zukunft kostet viel Geld, wer wüßte das besser als Sie, meine Herren? Aber wir haben die Pflicht, das Menschenmögliche zu tun, um eine gute Zukunft vorzubereiten.

Dem Bund werden wohl große finanzielle Lasten für die Ausrüstung der Hochschule und zur Förderung des Nachwuchses und der Forschung aufgebürdet werden. Auch zur Förderung der Kernwissenschaften und für die reaktortechnische Entwicklung werden unter Führung von Herrn Direktor Dr. ZIPFEL Programme vorbereitet, die den herkömmlichen finanziellen Rahmen sprengen. Sie kennen die imposanten wissenschaftlich-technischen Projekte Westdeutschlands und weiterer europäischer Staaten. Von den Mammutvorhaben der USA und des östlichen Giganten wollen wir gar nicht sprechen. Die wissenschaftlich-technische Mobilisation sucht dort praktisch alle zu erfassen, die forschend leistungsfähig sind. Auch wir müssen wissenschaftlich-technisch noch stärker mobilisieren, wenn wir in der eiligen Entwicklung rings um uns herum nicht abgehängt werden sollen. Aus diesem Grund wird meines Erachtens der Bund – zusätzlich zu seinen Aufwendungen für den Nationalfonds – auch den Universitäten auf eine verfassungsgemäße Art Hilfe leisten müssen, und dann wird das föderalistische Kunststück fällig – bei möglichster Schonung der kantonalen Hochschulautonomien –, eine lebendige wissenschaftliche Föderation zu schaffen, die einer koordinierten Arbeitsteilung folgt und sich nicht sperrt, *dort* Forschungsschwerpunkte zu errichten, wo die Voraussetzungen die größte Leistung versprechen.

Wir haben bekanntlich in der Schweiz keine privatrechtlich struierten Hochschulen wie in den Vereinigten Staaten, und die Wirtschaft hat nicht direkt für den Grundumsatz zu sorgen. Die schweizerische Wirtschaft, vorab die chemische Industrie, hat aber stets wieder gezeigt, daß sie auch ungeschriebene Pflichten achtet, und sie hat den Hochschulen wesentliche Zuschüsse engerer oder weiterer Zweckbestimmung gespendet. Es ist bei uns nicht nötig, auf die ganz schwere Pauke zu hauen und die Wirtschaft mit dem poetischen preisgekrönten Aufruf zu mahnen, den der Stifterverband für die deutsche Wissenschaft im Mitteilungsblatt vom Frühling 1957 publizierte und der in drastischen Versen lautet:

Nit bloß / Ihr Narren,
Gfressen und Gsoffen
Und im Blechkarren
Vorübergeschloffen.
Tuet auf willige Haend
zu einer fuernehmen Spend,
Machets mit Kraft
Für Kulturgut und Wissenschaft,
Ohn Widerpart und Trutz
Euch selbsten zu Nutz. Amen.

Daß dieser Wink mit dem Zaunpfahl bei uns nicht nötig ist, dafür ist unserer Wirtschaft zu danken. Ihre finanziellen Transfusionen sind immer stärkend und den Hochschulen besonders willkommen, wenn Sie, wie so oft der Fall, frei von beengenden Auflagen verabreicht werden. Dann handelt es sich um einen wahrhaftigen Goldenen Schnitt, der ja nach PLATONS *Timäus* den Reiz des beinahe Vollkommenen besitzt.

Meine sehr verehrten Herren! Ich komme zum reichlich späten Schluß. Mein Wunsch lautet: «Möge die gute Symbiose zwischen Hochschulen und Wirtschaft andauern!»

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Pyridoxin-Synthese
Herstellung von 2-Methyl-3-Acetoxy-4-Acetoxymethyl-5-Oxymethylpyridin*

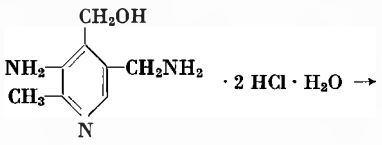
Im Rahmen einer Untersuchung über Pyridoxin haben wir dessen Synthese nach S. A. HARRIS und K. FOLKERS[1] eingehend aufgearbeitet und verschiedene Zwischenstufen durch eine systematische Forschung in entscheidender Weise geändert und verbessert[2]. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Ergebnisse der Diazotierung und die nachfolgende Hydrolyse des 2-Methyl-3-amino-4-oxymethyl-5-aminomethylpyridins (I) zu Pyridoxin (III).

Die salzsaure Lösung des I wird nach FOLKERS in der Wärme mit einer Nitritlösung diazotiert und gleichzeitig hydrolysiert. Das Vitamin B_6 wird dann, aus dem zur Trockne eingeengten Rückstand, von Kochsalz durch Extraktion mit absolutem Äthanol getrennt und gereinigt. Die Ausbeuten liegen bei diesem Verfahren um 43% herum, und das Endprodukt bleibt, wegen der geringen Löslichkeit des NaCl in Äthanol, ständig mit 0,3% bis 0,5% Kochsalz vermischt. Wir haben jetzt gefunden,

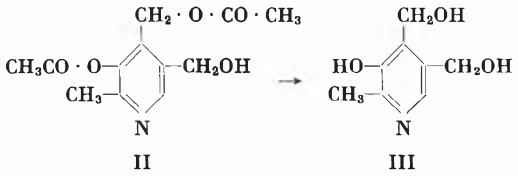
* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 22. September 1957 anläßlich der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Neuenburg.

[1] *J. Amer. Chem. Soc. 61* (1939) 1245, 3307.

[2] E. TESTA und A. VECCHI, *Gazz. Chim. Ital. 87* (1957) 467.



I



II III

daß es möglich ist, eine erhebliche Ausbeuteerhöhung zu erzielen, wenn die Diazotierung in Anwesenheit einer etwa der Gewichtsmenge des I entsprechenden Menge an NaBr durchgeführt wird. Während der Reaktion soll die Temperatur zwischen 79 und 80 °C bleiben, und die Salzsäure wird durch Schwefelsäure ersetzt. Nachdem die Diazotierungsreaktion am Ende ist, wird der kleine Überschuß an Nitrit mit Sulfamidsäure zerstört. Erhitzt man jetzt mehrere Stunden weiter, unter Zugabe einer neuen Säuremenge (H_2SO_4), so steigt die Ausbeute an Pyridoxin beträchtlich an und erreicht etwa 90% der Theorie. Die Bildung des Produktes kann durch eine einfache kolorimetrische Methode bestimmt werden[3]. Es scheint also, daß während der Diazotierung – durch die Anwesenheit von NaBr, aber nicht von NaJ, NaCl und NaF – eine Pyridoxin-Zwischenstufe gebildet wird, aus welcher das Vitamin durch die Säurehydrolyse entsteht (Abb. 1).

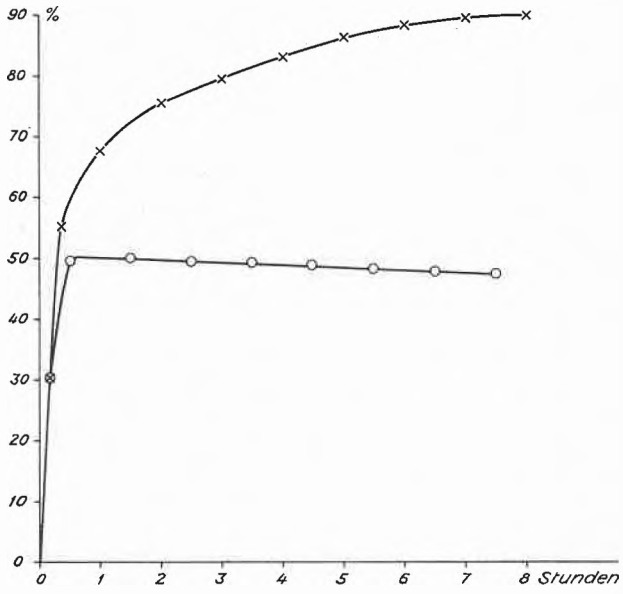


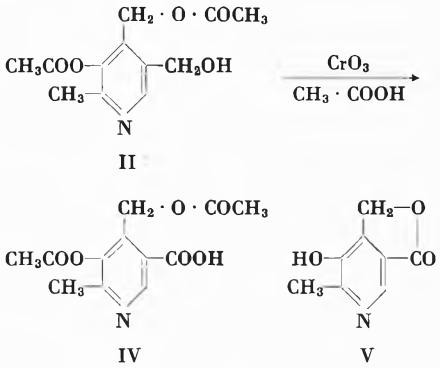
Abb. 1

—○—○— Pyridoxinbildung bei Zusatz von Natriumjodid, Natriumchlorid oder Natriumfluorid

—×—×— Pyridoxinbildung bei Zusatz von Natriumbromid

[3] M. Hochberger, D. Melnick und B. L. Oser, *J. Biol. Chem. 155* (1944) 109.

Aus dem komplizierten Reaktionsgemisch kann Pyridoxin als solches, wegen seiner geringen Löslichkeit in den organischen Lösungsmitteln, nur mit Mühe isoliert werden. Auch die wohlbekannte Methode der Reinigung durch einen schwerlöslichen Borsäurekomplex[4] führt zu einer wesentlichen Erniedrigung der Ausbeute. Schlechte Ergebnisse haben wir auch bei der Anwendung von Adsorptionsverfahren auf Kunstharzen sowie auf Norit erzielt. Bei allen diesen Isolierungsversuchen ist die Ausbeute an III in beträchtlichem Maß gesunken. Dagegen konnten wir Pyridoxin durch Neutralisieren des Reaktionsgemisches und Behandeln desselben mit Essigsäureanhydrid bei + 5 °C in sehr einfacher Weise in ein bis heute unbekanntes Diacetat (II) umwandeln. Letzteres kann sehr leicht mit Essigester aus der wäßrigen Lösung extrahiert werden. Nach dem Trocknen und Einengen des Lösungsmittels haben wir das Diacetat mit HCl hydrolysiert. Die Entfernung der Salzsäure im Vakuum bis zur Trockne und die nachfolgende Umkristallisation aus Alkohol führt zu sehr reinem Pyridoxin-hydrochlorid. Die Ausbeute beträgt etwa 70% der Theorie. Die Konstitutionsaufklärung des 2-Methyl-3-acetoxy-4-acetoxymethyl-5-oxymethylpyridins gelang durch die Umwandlung des Produktes durch Chromsäureoxydation in Eisessig zu einer Diacetoxysäure (IV). Letztere wurde durch Säurehydrolyse in das bekannte[5] Lacton (V) übergeführt.



II

IV V

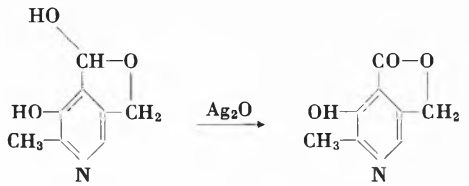
Das 2-Methyl-3-oxy-4-oxymethyl-5-carboxypyridinlacton[4,5] (V) ist von Folkers in eindeutiger Weise synthetisiert worden, und das synthetische Produkt erwies sich durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Vergleich der IR- und UV-Spektren mit dem Lacton aus II identisch. Als weiterer Beweis der Struktur unseres Diacetats haben wir das Lacton VII, das aus Pyridoxal (VI) in bekannter Weise hergestellt wird[6], mit unserem verglichen und verschieden gefunden.

Das Diacetat II reagiert mit Diazomethan nicht und zeigt keine Farbreaktion mit Eisenchlorid. Auch diese

[4] Merck & Co. Inc., Engl. Pat. 638397 (1950); *Chem. Abstr. 44* (1950) 8604.

[5] S. A. Harris, E. T. Stiller und K. Folkers, *J. Amer. Chem. Soc. 61* (1939) 1242.

[6] S. A. Harris, D. Heyl und K. Folkers, *J. Amer. Chem. Soc. 66* (1944) 2088.



VI VII

Befunde passen mit der bewiesenen Konstitution unseres Pyridindiacetats gut zusammen.

Beschreibung der Versuche

1. Herstellung von Pyridoxin[1]

In einen mehrhalsigen Rundkolben, der mit einem mechanischen Rührwerk, einem Rückflußkühler und einem Thermometer versehen ist, bringt man 18 g 2-Methyl-3-amino-4-oxymethyl-5-aminomethylpyridindihydrochlorid, 16 g NaBr, 360 cm³ dest. Wasser und 9,2 g H_2SO_4 in 40 cm³ dest. Wasser. Die Lösung wird so rasch wie möglich auf 80 °C erhitzt, dann tropft man in etwa 30 Minuten 12 g $NaNO_2$ in 50 cm³ Wasser hinzu. Die Nitritlösung wird nicht vorgewärmt. Nachdem diese Lösung hinzugesetzt worden ist, erwärmt man weiter während 15 Minuten auf 80 °C. Eine kleine Menge Sulfamidsäure wird zur Zerstörung des überschüssigen Nitrits zugefügt und gleich nachher 18 g konz. H_2SO_4 in 80 cm³ Wasser. Man erwärmt ständig unter Umrühren bei 80 °C 8 Stunden lang. Die Ausbeute an Pyridoxin steigt bis etwa 90 % (kolorimetrisch bestimmt) (Abb. 1).

Man kühlt die braune Lösung auf + 5 °C und gibt eine 30-prozentige Natronlauge-Lösung, bis sie den *p*H-Wert 7,2 bis 7,5 erreicht. Unter rascher Bewegung gibt man, bei einer Temperatur von 0 bis + 5 °C, 80 cm³ Essigsäureanhydrid hinzu und setzt das Umrühren für weitere 30 Minuten fort. Die Lösung wird jetzt 5mal mit je 500 cm³ Essigester extrahiert, und die zusammengebrachten Extrakte werden mit 150 cm³ kaltem Wasser gewaschen. Die organische Lösung wird 12 Stunden lang mit Na_2SO_4 getrocknet und gleichzeitig mit 2 g Tierkohle behandelt. Nach dem Abfiltrieren dampft man, unter gewöhnlichem Druck, den Essigester ab, gießt in den mit Essigsäureanhydrid noch vermischten Rückstand 160 cm³ 10prozentige Salzsäure und kocht 30 Minuten auf einem heißen Wasserbad. Die Lösung wird dann im Vakuum bis zur Trockne eingeengt und der Rückstand mit 1200 cm³ absolutem Äthanol so lange am Rückfluß gekocht, bis alles in Lösung gegangen ist. Man gibt alsdann 2 g Tierkohle hinzu, filtriert und konzentriert im Vakuum, bis sich schöne weiße Kristalle in guten Mengen ausscheiden. Nach 12stündigem Stehen im Kühlschrank sammelt man das Pyridoxin auf einem Büchner-Trichter. Man erhält so 10,7 g des Produktes. Smp. 207 bis 208 °C (Lit. 200 bis 212 °C).

Kein Rückstand beim Verbrennen. *p*H einer 1prozentigen Lösung: 3 gef. (Lit. 3 bis 3,5). Aus der Mutterlauge können durch Einengen weitere 250 mg Pyridoxin erhalten werden, so daß die Ausbeute 70 % übertrifft.

Analyse für $C_8H_{11}NO_3HCl$ (206,64); ber. Cl 17,24,
gef. Cl 17,32.

2. 2-Methyl-3-acetoxy-4-acetoxymethyl-5-oxymethylpyridin

1 g Pyridoxinhydrochlorid wird in 25 cm³ Wasser gelöst und durch Zugabe von 420 mg $NaHCO_3$ in die freie Base übergeführt. Die Lösung wird auf + 5 °C abgekühlt, unter Umrühren mit 5 cm³ Essigsäureanhydrid behandelt und weitere 30 Minuten auf + 5 °C gerührt. Nach dieser Zeit extrahiert man die Lösung dreimal mit je 70 cm³ Äthylacetat. Die vereinigten Auszüge werden auf Na_2SO_4 getrocknet und bei normalem Druck auf ein kleines Volumen eingeengt. Gegen das Ende führt man das Einengen in Vakuum aus. Es bleibt ein dickes Öl zurück, das in Benzol gelöst wird. Man gibt in der Wärme Petroläther zu, bis eine schwache Trübung eintritt, und läßt dann 24 Stunden in der Kälte stehen. Man sammelt die weißen Kristalle auf einem Büchner-Trichter, wäscht mit wenig kaltem Essigester und trocknet im Vakuum. Ausbeute 0,9 g (73 % der Theorie). Smp. 90 bis 92 °C.

$C_{12}H_{15}NO_5$ (253,24); ber. 1OH 6,71 2CH_3CO 33,99
gef. OH 6,53 CH_3CO 33,78

Das Hydrochlorid des Diacetats wird durch Auflösen des Produktes in wenig Äther und Einleiten von Chlorwasserstoffsäure in die Lösung zubereitet. Es fällt sofort als weißes Kristallpulver. Smp. 159 bis 161 °C.

3. 2-Methyl-3-acetoxy-4-acetoxymethyl-5-pyridincarbonsäure-monohydrat (IV)

In einen mehrhalsigen Rundkolben, der mit Rückflußkühler, Thermometer und Scheidetrichter versehen ist, bringt man 9 g des 2-Methyl-3-acetoxy-4-acetoxymethyl-5-oxymethylpyridins mit 225 cm³ Eisessig zusammen. Das Gemisch wird auf + 15 °C abgekühlt, und während 30 Minuten tropft man unter Umrühren eine Lösung von 6 g Chromsäureanhydrid, 180 cm³ Essigsäure und 18 cm³ Wasser hinzu. Das Umrühren bei + 10/+ 15 °C wird eine weitere Stunde fortgeführt, und nach dieser Zeit läßt man das Gemisch 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. 700 cm³ Wasser werden zugegeben, dann wird die trübe Lösung fünfmal mit je 300 cm³ Äther extrahiert. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden mit Wasser gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Der Äther wird im Vakuum völlig entfernt und der feste Rückstand aus absolutem Äthanol umkristallisiert. Man erhält 7,03 g eines weißen Kristallisates, das bei 172 °C schmilzt (Sintern bei 165 °C).

$C_{12}H_{13}NO_6H_2O$ (285,24)
Säureäquivalent: ber. 285,24, gef. 283,9

4. 4,5-Lacton der 2-Methyl-3-oxy-4-oxymethylpyridin-5-carbonsäure

2,5 g der 2-Methyl-3-acetoxy-4-acetoxymethylpyridin-5-carbonsäure werden mit 25 cm³ 10 % Salzsäure behandelt und 45 Minuten auf einem siedenden Wasserbad erwärmt. Man filtriert heiß, und nach dem Abkühlen auf + 5 °C stellt man mit 30prozentiger Natronlauge das *p*H auf 7 und läßt 48 Stunden im Kühlschrank stehen. Man sammelt den Niederschlag auf einem Büchner-Trichter, und nach dem Trocknen auf dem Wasserbad kristallisiert man, unter Zugabe von etwas Tierkohle, aus Äthanol um. Man erhält so 1 g eines weißen Kristallisates, Smp. 272 bis 273 °C unter Zersetzung.

$C_8H_7NO_3$ (165,14); N ber. 8,48, gef. 8,44

Der Mischschmelzpunkt dieser Verbindung mit dem 4,5-Lacton der 2-Methyl-3-oxy-4-oxymethylpyridin-5-carbonsäure, das nach den Angaben von S. Harris und Mitarbeitern[5] hergestellt worden ist, zeigt keine Depression. Die Infrarot- und UV-Spektra beider Produkte sind identisch. Eine scharfe Depression zeigt dagegen der Mischschmelzpunkt unseres Produktes mit dem 4,5-Lacton der 2-Methyl-3-oxy-5-oxymethylpyridin-4-carbonsäure. Dieses Lacton ist nach einem Verfahren von S. A. Harris[6] aus Pyridoxal hergestellt worden und schmilzt bei 270 bis 271 °C.

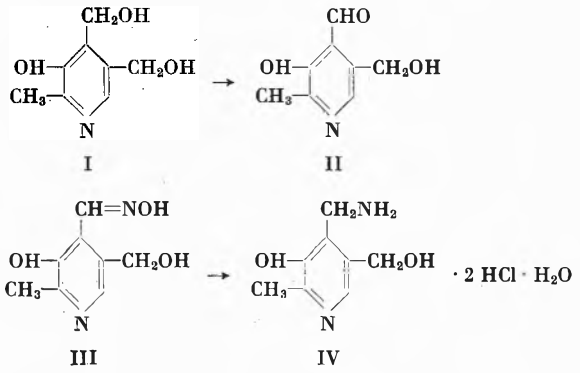
Zusammenfassung; Pyridoxin wird aus 2-Methyl-3-amino-4-oxymethyl-5-aminomethylpyridindihydrochlorid durch einige Abänderungen der bekannten Harris-Folkers-Synthese dargestellt. Von besonderer Bedeutung bei unserer neuen Methode ist die Bildung eines Zwischenproduktes, das als 2-Methyl-3-acetoxy-4-acetoxymethyl-5-hydroxymethylpyridin identifiziert wurde und dessen Isolierung in reinem Zustand zu besonders reinem Pyridoxin mit hoher Ausbeute führt.

Emilio Testa und Franco Fava
Untersuchungslaboratorium der Firma Lepetit S.p.A., Mailand

Eine neue Pyridoxaminsynthese*

Die wachstumfördernde Wirkung des Pyridoxamins (IV) auf verschiedene Mikroorganismen, wie *Streptococcus lactis* R. und *Lactobacillus casei*, ist seit mehreren Jahren eine bekannte Erscheinung. 1942 erkannte SNELL als erster[1] die nahe Verwandtschaft des wachstumfördernden Stoffes mit dem Pyridoxin (I); die unbekannte Substanz wurde deshalb vorerst als «Pseudopyridoxin» bezeichnet; etwas später zeigte sich, daß sie mit Pyridoxamin (IV) identisch ist[2,3].

Die erste Synthese des IV, die HARRIS, HEYL und FOLKERS[4] veröffentlicht haben, geht von Pyridoxin aus, das durch Oxydation mittels Mangandioxyd zuerst in Pyridoxal (II) umgewandelt wurde. Durch Behandlung mit Hydroxylamin wird aus dieser Verbindung das Pyridoxaloxim (III) hergestellt.



Sehr schlecht verläuft dagegen die katalytische Reduktion des III zu IV, was sehr wahrscheinlich mit der leichten Hydrierbarkeit des Pyridinringes eng zusammenhängt. Die minimalen Ausbeuten der amerikanischen Autoren, die Pyridoxaloxim mittels PtO_2 in Methanol reduzierten, sind somit leicht verständlich. Nur nach mehrmaligen Umkristallisationen konnte das Produkt rein erhalten werden. Eine weitere Synthese des IV, die die gleichen Autoren veröffentlicht haben[4], sollte besser verlaufen, da eine Ausbeute von 71% angegeben ist.

Das 2-Methyl-3-hydroxy-4-methoxymethyl-5-hydroxymethylpyridin wird 15 Stunden in Anwesenheit von NH_3 bei 140 °C im Autoklav erhitzt, wobei IV gebildet wird. Wir konnten nach dieser Vorschrift nur Spuren von Pyridoxamin isolieren. Das hat uns eigentlich nicht gewundert, da IV als thermolabile Substanz bekannt ist und eine so drastische Synthese keineswegs mit guter Ausbeute verlaufen kann.

Wir haben jetzt gefunden, daß Pyridoxaloxim, das nach der Vorschrift von VISCONTINI, EBNÖTHER und KARRER[5] hergestellt worden war, sehr leicht durch Zink und Essigsäure zu IV reduziert wird. Es genügt, das Oxim in Eisessig zu lösen und dreimal mit Zinkstaub zu behandeln. Jedesmal steigt die Temperatur bis auf 70 bis 75 °C, worauf man diese bis auf 40 °C spontan fallen läßt. Werden das Zink durch Filtration, die Essigsäure durch Einengen im Vakuum und die Zinksalze mit Schwefelwasserstoff entfernt, so erhält man sehr leicht das Pyridoxamin in einer Ausbeute bis 90%.

Experimenteller Teil

Pyridoxaloxim (III). Man hat es aus Pyridoxin nach den Angaben von VISCONTINI, EBNÖTHER und KARRER[5] mit einer Ausbeute von 73% hergestellt. Smp. 225 bis 226 °C. *Pyridoxamindihydrochlorid (IV).* 6 g von III in 75 cm³ Eisessig gelöst werden unter mechanischem Rühren portionenweise mit 10 g Zinkstaub (während 5 Minuten) behandelt. Die Temperatur steigt spontan bis auf 70 bis 75 °C, und man sorgt dafür, daß 75 °C nicht überschritten werden. Nachdem die Temperatur auf 40 °C gefallen ist, wiederholt man die Zinkstaubbehandlung noch zweimal. Bei der dritten Zugabe von Zink tritt nur mäßige Erwärmung ein. Die erhaltene Masse wird abgenutscht und der Rückstand gut mit Eisessig gewaschen.

Die zusammengebrachten, filtrierten Lösungen werden in Vakuum (40 mm Hg) bei einer Badtemperatur von 60 °C bis zur Trockne gebracht. Der ölige, gelbliche Rückstand wird alsdann in 40 cm³ Wasser gelöst und, unter äußerer Kühlung, mit Schwefelwasserstoff behandelt. Nach dem Entfernen des ZnS wird die Lösung mit 15 cm³ konz. HCl angesäuert, mit Tierkohle behandelt, und, nach Filtration, bis zur Trockne eingeengt. Die rötlichen Kristalle werden in CH_3OH gelöst, nochmals mit Tierkohle entfärbt und bis auf 5 cm³ in Vakuum eingedampft. Kühlt man das so erhaltene Konzentrat einige Zeit, so scheiden sich weiße, glänzende Kristalle aus, die nach dem Trocknen über P_2O_5 6,9 g wiegen. Aus der Mutterlauge können nach dem Eindampfen weitere 0,5 g vom IV isoliert werden.

Ausbeute: 7,4 g (87% der Theorie)
Smp. 225 bis 227° (Zersetzung)

Analyse:
ber. für $C_8H_{12}N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot H_2O$: Cl = 27,38; H_2O = 6,95,
gef. Cl = 27,45; H_2O = 6,89.

Zusammenfassung: Es wird eine neue, sehr einfache Pyridoxaminsynthese beschrieben. Pyridoxin wird nach bekannter Methode in Pyridoxal umgewandelt, dessen Oxim mit Zink und Eisessig zum gewünschten Produkt reduziert wird.

EMILIO TESTA und FRANCO FAVA
Forschungslaboratorien der Lepetit S.p.A., Mailand

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 22. September 1957 anläßlich der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Neuenburg.

[1] E. E. SNELL, B. M. GUIRARD und R. J. WILLIAMS, *J. Biol. Chem. 143* (1942) 519.

[2] E. E. SNELL, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 51* (1942) 536.

[3] E. E. SNELL, *J. Amer. Chem. Soc. 66* (1944) 2082.

[4] S. A. HARRIS, D. HEYL und K. FOLKERS, *J. Amer. Chem. Soc. 66* (1944) 2088.

[5] M. VISCONTINI, C. EBNÖTHER und P. KARRER, *Helv. Chim. Acta 34* (1951) 1834.

Ionenaustauschharze mit Borsäuregruppen*

11. Mitteilung über Ionenaustauscher[1]

Komplexbildende Ionenaustauschharze[2] tragen am dreidimensionalen Netzwerk kovalent verankerte komplexbildende Gruppen. Diese Harze zeigen oft eine hohe Selektivität für bestimmte Ionen oder auch Molekeln und eignen sich daher für verschiedene Trennungen. – Zucker und andere Polyhydroxyverbindungen bilden mit Borsäure und substituierten Borsäuren negativ geladene Komplexe[3]. Daher lassen sich Borsäurekomplexe von Zuckern und anderen Polyhydroxyverbindungen an gewöhnlichen Anionenaustauschern adsorbieren und trennen[4].

Im folgenden wird versucht, Borsäuregruppen an einem Harz kovalent zu verankern und an diesem Borsäure-Harz Zucker zu adsorbieren und zu trennen.

Für die Herstellung der Harze wurde von der leicht zugänglichen und stabilen *m*-Aminophenylborsäure ausgegangen. Sie wurde nach bekannten Methoden[5] aus Phenylmagnesiumbromid über Phenylborsäure und *m*-Nitrophenylborsäure gewonnen. Die *m*-Aminophenylborsäure wurde dann mit *m*-Phenylendiamin und Formaldehyd[6] in Gegenwart von HCl als Katalysator kondensiert.

Für die Synthese der Harze wurden 2,6 g *m*-Aminophenylborsäurechlorid, 3,2 g *m*-Phenylendiamin und 5,0 g konz. HCl in 30 cm³ Wasser gelöst und unter Rühren mit 3,0 g 40prozentiger Formaldehydlösung versetzt. Die Mischung wurde einige Stunden stehen gelassen. Nach einem weiteren Zusatz von 1,5 g Formaldehydlösung bildete sich nach wenigen Minuten ein Gel, das nach 12 Std. zerkleinert und bei 60 bis 80°C getrocknet wurde. Das trockene Harz wurde zur Abdeckung freier Aminogruppen entweder mit Formaldehyd-HCl-Lösung (100 cm³ 40prozentiger Formaldehydlösung, 10 cm³ konz. HCl, 900 cm³ Wasser) gewaschen (Harz I) oder durch 1stündige Behandlung mit einem Acetyliergemisch (220 cm³ Pyridin, 30 cm³ Essigsäureanhydrid) acetyliert (Harz II). Die Harze wurden anschließend mit je 500 cm³ 0,5-*n* HCl und dann mit Wasser bis zur Cl^--Freiheit ausgewaschen. – Für Vergleichsuntersuchungen wurde ein *m*-Phenylendiamin-Formaldehyd-Harz ohne Zusatz von *m*-Aminophenylborsäure, aber unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen, hergestellt und mit Formaldehyd-HCl nachbehandelt (Harz 0). – Zur Bestimmung des Borsäuregehaltes wurden je 0,2 bis 0,4 g Harz mit gleichen Gewichtsmengen Na_2CO_3 verascht, die Asche in 0,1-*n* HCl gelöst und die Lösung auf *p*H 7,0 neutralisiert. Anschließend wurden 100 cm³ Mannitlösung (mit 75 g Mannit) zugegeben und mit 0,1-*n* NaOH gegen Phenolphtalein titriert. Harz I enthielt 0,77, Harz II 0,88 und Harz 0 0,00 Millimol Borsäure pro g. – Unter anderen wurde noch ein Borsäuregruppen enthaltendes Harz III durch Kondensation von *m*-Aminophenylborsäure an den schwach basischen Anionenaustauscher Duolite A 114 mit Formaldehyd gewonnen. – Vielleicht lassen sich Borsäure-Harze, ähnlich wie die Hydroxamsäureharze[7], durch Reaktion der Säurechloride von Carboxylharzen mit *m*-Aminophenylborsäure herstellen.

Für die Adsorptionsversuche wurden je 5 g Harz in ein Perkolationsrohr von etwa 10 cm Höhe und 0,8 cm Durchmesser eingefüllt, mit Wasser gewaschen, mit etwa 1,2 mg einer Zuckermischung (gelöst in wenig Wasser) beschickt und mit Wasser eluiert. Die Eluate wurden in Fraktionen von je 5 cm³ aufgefangen; die Fraktionen wurden qualitativ papierchromatographisch[8] auf Zucker untersucht. Es wurden die papierchromatographisch leicht trennbaren Gemische Galaktose/Ribose und Arabinose/Ribose verwendet.

Aus dem borsäurefreien Harz 0 wurde der größte Teil der aufgetragenen Zucker schon in der ersten Fraktion des Eluates gefunden. Demgegenüber wurden die Zucker aus den Borsäure-Harzen deutlich langsamer eluiert. Die Fraktionen 1 bis 3 enthielten vor allem Galaktose bzw. Arabinose, die Fraktionen 3 bis 9 vor allem Ribose. Das Eluat aus dem Harz II enthielt nur sehr wenig Ribose. Je nach Menge der aufgetragenen Zucker zeigten sich geringe Abweichungen von diesen Ergebnissen. Mit Äthanol werden die Zucker aus den Harzen I und II langsamer eluiert als mit Wasser, mit verd. HCl rascher. Basische Elutionsmittel wurden bisher nicht verwendet. Äthanol erhöht im allgemeinen die Adsorption von Zuckern an Ionenaustauschharzen[9].

Borsäure-Harze vermögen also Zucker und wohl auch andere Polyhydroxyverbindungen zu adsorbieren. Verschiedene Zucker werden dabei verschieden stark adsorbiert. Schon durch Elution mit Wasser lassen sich Gemische gewisser Zucker trennen. Borsäure-Harze dürften sich wohl auch zur Trennung von Polysaccharid- und Polysaccharid-Eiweiß-Gemischen eignen; sie zeigen eventuell auch eine hohe Selektivität für bestimmte Kationen.

Die vorliegende Arbeit wurde durch Mittel der *Eidgenössischen Stiftung zur Förderung der schweizerischen Volkswirtschaft durch wissenschaftliche Forschung* ermöglicht; wir danken bestens für diese Unterstützung.

J. Solms und H. Deuel
Agrikulturchemisches Institut der ETH, Zürich

* Vorläufige Mitteilung. Eingegangen am 4. September 1957.

[1] 10. Mitteilung: J.-P. Cornaz, K. Hutschneker und H. Deuel, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.

[2] Vgl. J. R. Miller, *Chem. & Ind. 1957*, 606.

[3] z. B. R. E. Rippers und V. K. Lamer, *J. Physic. Chem. 47* (1943) 204. – H. Deuel und H. Neukom, *Makromol. Chem. 3* (1949) 13. – J. Boeseken, *Adv. Carbohydrate Chem. 4* (1949) 189. – H. G. Kuivila, A. H. Keough und E. J. Soboczenski, *J. Org. Chem. 19* (1954) 780. – M. L. Wolfrom und J. Solms, *J. Org. Chem. 21* (1956) 815.

[4] Vgl. J. X. Khym, L. P. Zill und W. E. Cohn, in C. Calmon und T. R. E. Kressman, *Ion Exchangers in Organic and Biochemistry*, S. 392 (New York 1957).

[5] W. Seaman und J. R. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc. 53* (1931) 711. – F. R. Bean und J. R. Johnson, *ibid. 54* (1932) 4415.

[6] G. F. D'Alelio, *Experimental Plastics and Synthetic Resins*, S. 160 (New York 1947).

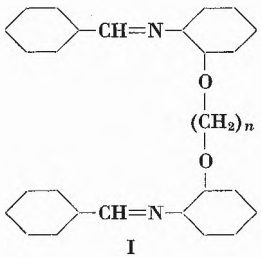
[7] J.-P. Cornaz und H. Deuel, *Experientia 10* (1954) 137.

[8] H. Venner und W. Herb, *Z. physiol. Chem. 309* (1957) 30.

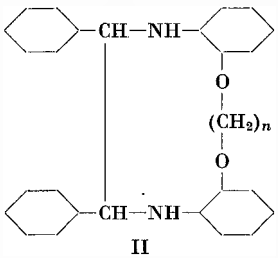
[9] H. Rückert und O. Samuelson, *Svensk Kem. Tidskr. 66* (1954) 337; *Acta Chem. Scand. 11* (1957) 315. – O. Samuelson, *Dechema-Monographien 26* (1956) 219.

Sur un nouveau mode d'obtention de composés macrocycliques*

Les dianiles I réagissent avec le sodium finement pulvérisé en milieu éthéré, dans une atmosphère d'azote purifié et sous «haute dilution», pour donner des mélanges contenant d'une manière générale un composé cyclique (II), une amine primaire (III), une amine secondaire (IV) et des polymères. La séparation de ces divers produits se fait par extraction de la solution éthérée avec de l'acide chlorhydrique dilué: les composés cycliques II, qui sont très peu basiques, subsistent dans la solution éthérée.

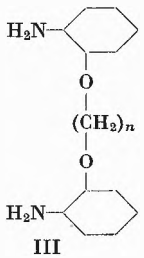


I

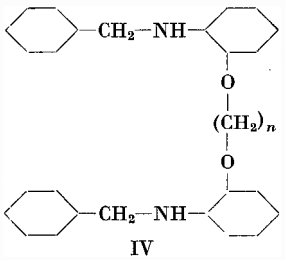


II

* Communication présentée à la Société Suisse de Chimie à Neuchâtel lors de la session du 22 septembre 1957.



III



IV

Les macrocycles II pour lesquels $n = 2, 3, 4, 5$ et 6 ont été obtenus avec des rendements de 6 à 16%; dans chaque cas, seul l'un des deux diastéréoisomères théoriquement possibles a pu être isolé. Les spectres UV de ces composés montrent qu'une certaine inhibition stérique de la résonance doit se manifester dans le cas du cycle le plus petit ($n = 2$).

Les recherches continuent en vue d'appliquer cette réaction à d'autres dianiles.

R. Jaunin et R. Holl

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université

Communications Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes Comunicazioni

Herbsttagung

Samstag, den 30. November 1957, in Zürich*

Thema: Magnetische Kernresonanz in der Chemie

1. Teil: Chemiegebäude der ETH, Hörsaal D2, Universitätsstraße 6, Zürich 6

9.30 Uhr: Prof. Dr. P. Huber, Universität Basel: *Physikalische Grundlagen der magnetischen Kernresonanz*

10.30 Uhr: Prof. Dr. Hs. H. Günthard, ETH, Zürich: *Anwendungen der magnetischen Kernresonanz in der Chemie*

11.30 Uhr: P. Diehl, Universität Basel: *Spezielle Beispiele für die Anwendung der magnetischen Kernresonanz*

11.50 Uhr: Dr. L. Wegmann, Firma Trüb-Täuber & Co. AG, Zürich: *Apparativer Aufbau von Kerninduktionsspektrometern*

2. Teil: Firma Trüb-Täuber & Co. AG, Ampèrestraße 3, Zürich-Wipkingen

15.00 Uhr: Besichtigung wissenschaftlicher Apparate (Kerninduktionsspektrometer, Elektronenbeugung, Elektronenmikroskop u.a.)

Ende etwa 17.00 Uhr

Den Mitgliedern wird Mitte November eine persönliche Einladung mit Anmeldekarte zugestellt. Weitere Interessenten melden sich bei der Geschäftsstelle des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Seefeldstraße 8, Zürich 8.

* Der in der Vorankündigung (*Chimia*, Heft 9, S. 280) angezeigte Termin (9. November 1957) mußte auf den 30. November 1957 verlegt werden.

Chronique Chronik Cronaca

Eidgenössische Technische Hochschule. Der Bundesrat hat als Mitglieder des Lehrkörpers der ETH gewählt, mit Amtsantritt auf den 1. Oktober 1957: Dr. JACK D. DUNITZ, von Glasgow (Schottland), als außerordentlicher Professor für Strukturbestimmung organischer Molekeln, zurzeit Mitarbeiter der Royal Institution in London; Dr. P. MARMIER, von Sévaz (Fribourg), als außerordentlicher Professor für Kernphysik, zurzeit PD und Assistent am Physikalischen Institut der ETH. Mit Amtsantritt auf den 1. April 1958: Dr. A. GANSSER, von Lugano und Basel, als ordentlicher Professor für Geologie, zurzeit Chefgeologe der staatlichen Iran Oil Co. in Teheran; Dr. H. H. BOSSHARD, von Wädenswil (Zürich), als außerordentlicher Professor für Holztechnologie, zurzeit PD und Assistent am Institut für allgemeine Botanik und Pflanzenphysiologie der ETH.

Universität Bern. Der Regierungsrat des Kantons Bern beförderte PD Dr. TH. HÜGI, Oberassistent am Mineralogischen Institut, zum außerordentlichen Professor. Zum Oberassistenten und außerordentlichen Professor am Geologischen Institut wählte er PD Dr. W. NABHOLZ, 1. Adjunkt der Schweizerischen Geologischen Kommission in Basel.

Universität Zürich. Für den Ausbau des durch den Anschluß an die Fernheizung freigewordenen zweiten und dritten Untergeschosses des Chemischen Instituts der Universität wurde vom Kantonsrat ein Kredit von 396000 Franken bewilligt. Es sollen eine Feinmechaniker- und eine Schlosserwerkstatt, ein Autoklavenraum, ein Chromatographieraum und ein Isotopenlaboratorium errichtet werden.

Schweizerische Chemische Gesellschaft. Die Sommertagung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft fand unter dem Vorsitz von Professor A. GUYER am Sonntag, den 22. September 1957, anläßlich der Tagung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft in Neuenburg statt. Ein Bericht über die Veranstaltung folgt im Novemberheft der *Chimia*. Die kommende Winterversammlung der Gesellschaft wurde auf Samstag, den 15. Februar 1958, in Zürich angesetzt.

Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie. Die Gesellschaft hielt ihre 69. Jahresversammlung unter dem Vorsitz von Dr. E. JAAG (Biel) in Luzern ab. An Stelle des langjährigen verdienten Vorstandsmitgliedes Dr. M. STAUB wurde neu in den Vorstand gewählt Dr. R. MÜLLER, Kantonschemiker, Basel. Der wissenschaftliche Teil der Tagung stand unter dem Thema des Übergangs von Insektiziden auf die Nahrungsmittel. Autoreferate werden im Novemberheft der *Chimia* erscheinen.

Basler Chemische Gesellschaft. Die Hauptversammlung der Basler Chemischen Gesellschaft fand unter dem Vorsitz des abtretenden Präsidenten, Prof. Dr. H. DAHN, am 4. Juli 1957 statt. Der Vorstand für das Jahr 1957/58 wurde wie folgt bestellt: Dr. O. ISLER (Hoffmann-La Roche & Co. AG) Präsident, Prof. Dr. C. GROB (Organisch-chemische Anstalt) Vizepräsident, PD Dr. A. MARXER (Ciba AG) Sekretär und Schatzmeister.

Internationaler Lack- und Farbenchemikerkongreß. In Luzern fand vom 23. bis 27. September 1957 der 4. Fatipec-Kongreß (Fédération d'associations de techniciens des industries des peintures, vernis, émaux et encres d'imprimerie de l'Europe continentale) statt. Er wurde von der Schweizerischen Vereinigung der Lack- und Farbenchemiker organisiert. Über 800 Teilnehmer aus vierzehn Staaten nahmen am Kongreß teil, der sich vor allem mit der Chemie und Technologie der synthetischen Lacke und Farbstoffe befaßte. Der Kongreß zeichnete die beiden besten Arbeiten mit dem Fatipec-Preis aus, der den Herren Dr. K. M. OESTERLE (Killwangen) und Dr. G. WIDMER (Basel) zugesprochen wurde. Dr. J. D. v. MIKUSCH (Hamburg) erhielt eine Anerkennungsurkunde. Mit dem Kongreß war eine Ausstellung verbunden, an der Firmen des In- und Auslandes ihre Produkte zur Schau stellten.

Berufsregister der Ingenieure, Architekten und Techniker. Die Aufsichtskommission des Schweizerischen Registers der Ingenieure, der Architekten und der Techniker trat unter dem Vorsitz von Ing. H. C. EGLOFF zu ihrer Sommersitzung zusammen. Sie nahm Kenntnis von der erfolgreichen Aktion zur Eintragung der vom Ingenieurregister bisher kaum erfaßten Kreise der Ingenieur-Chemiker, Ingenieur-Agronomen und der Betriebs-Ingenieure. Die kommende zweite Auflage des Registers umfaßt heute mehr als 16000 Angehörige der höhern technischen Berufsstände, gegenüber 13600 in der ersten Ausgabe.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 24. Oktober: Prof. Dr. E. J. COREY (University of Illinois, Urbana/Illinois), «Recent Advances in the Chemistry of Terpenoids in Urbana». – 14. November: Prof. Dr. H. KUHN (Universität Marburg/Lahn), «Farbstofftheorie» (das genaue Thema wird später festgelegt).

Berner Chemische Gesellschaft. 31. Oktober: Prof. Dr. E. J. COREY (University of Illinois, Urbana/Illinois), «Recent Advances in the Chemistry of Terpenoids in Urbana». – 14. November: Dr. W. JENNY (Ciba AG, Basel), «Konstitution und Farbe bei organischen Selenverbindungen».

Chemische Gesellschaft Zürich. 30. Oktober: Prof. Dr. K. CLUSIUS (Zürich), Thema noch offen.

Die Schweizerische Arbeitsgemeinschaft für Spektralanalyse (SASP) führt am 11. November im Kongreßhaus in Zürich ihre 39. Tagung durch. Das Programm sieht Vorträge der Herren LAMBION und DE BELDER, Brüssel, sowie der Herren KREMPL und SEITHNER, München, über elektronisch gesteuerte Funkenerzeuger und Lichtelektrometer vor. Die Firma Bachofen & Co. (Zürich), welche die Vertretung der Lichtelektrometer und RSV-Anregungsgeräte für die Schweiz inne hat, stellt die Demonstrationsobjekte zur Verfügung.

Vortragstagung über physiologische Arbeitsplatzgestaltung. Prof. Dr. E. GRANDJEAN, Leiter des Instituts für Hygiene und Arbeitsphysiologie an der ETH, veranstaltet Freitag, den 25. Oktober 1957, eine Vortragstagung über physiologische Arbeitsplatzgestaltung. Einführung (E. GRANDJEAN, Zürich); Prinzipien der Arbeitsplatzgestaltung (W. F. DAENZER, Zürich); Human Engineering in USA To-Day (TH. F. HATCH, Pittsburgh); die optische Konditionierung des Arbeitsplatzes (G. J. FORTUIN, Eindhoven); die Anpassung der Maschine an den Menschen (B. SCHULTE, Erlangen); Umwelteinflüsse am Arbeitsplatz (E. GRANDJEAN, Zürich); Film über Beispiele einer Arbeitsplatzgestaltung. Adresse: Institut für Hygiene und Arbeitsphysiologie der ETH, Clausiusstraße 25, Zürich 6.

Schweizerischer Verband für die Materialprüfungen der Technik (SVMT). Samstag, den 9. November 1957, findet im Auditorium I (Hauptgebäude) der ETH Zürich der 238. Diskussionstag statt über: Wärme- und Feuchtigkeitswanderung durch die Außenwände von Bauten. 10.20 Uhr: Einführung (Professor ED. AMSTUTZ): 10.30 Uhr: Ergebnisse der wärmetechnischen

Untersuchungen an den Versuchshäuschen auf dem EMPA-Areal in Schlieren (Dipl.-Ing. P. HALLER, Abteilungsvorsteher der EMPA, Zürich). Die Versuchsanlage und der Aufbau der neun Häuschen. Die Meßergebnisse der Jahre 1953 bis 1957: Das Wärme-Isoliervermögen der Wände unter dem Einfluß des Feuchtigkeitsgehaltes und der Sonneneinstrahlung. Der Zusammenhang zwischen Isoliervermögen, verdunsteter Wassermenge und Raumfeuchtigkeit. Auskühl- und Aufheizversuche; Auswirkung der Lüftung während der Nacht. Einfluß der Fenster auf Raumklima und Wärmeverbrauch. Vergleich der Versuchsergebnisse mit jenen von Laboratoriumsversuchen an Wandelementen. Folgerung für die Praxis. Anschließend Diskussion.

Instrumentenkurse auf der Interkama. Während der Interkama, dem Internationalen Kongreß mit Ausstellung für Meßtechnik und Automatik, die vom 2. bis 10. November 1957 in Düsseldorf stattfindet, werden im Rahmen der Ausstellung Instrumentenkurse durchgeführt.

Interpas Monthly Patent Data. Das International Patent Service Paramaribo-Surinam zeigt die Ausgabe einer monatlichen Patentsammlung auf dem Gebiete Glas, Schleifen und Polieren an (Internationale Klassifikation C 03 und B 24). Adresse: Interpas N.V. Branch, Holland, P.O.B. 101, Den Bosch, Holland.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Schweizerisches Komitee für Chemie
Comité Suisse de la Chimie

Auszug aus dem Tätigkeitsbericht für 1956/57

Während des Berichtsjahres hat die Zusammensetzung des Komitees keine Änderung erfahren. Außer mit den laufenden Geschäften hatte es sich vor allem mit zwei internationalen Veranstaltungen zu befassen, die unter seiner Mitwirkung vom 18. bis 25. Juli 1957 in Paris stattgefunden haben.

Die *XIX. Konferenz der Union Internationale de Chimie pure et appliquée* (UICPA) hat keine Beschlüsse von besonderer Tragweite gefaßt. Als neue Mitglieder wurden *Israel*, dessen Kandidatur schon an der letzten Konferenz aufgestellt worden war, sowie *Irland* und *Luxemburg* aufgenommen. Professor W. KUHN (Basel) ist zum Präsidenten der Sektion für physikalische Chemie ernannt worden.

Der *XVI. Internationale Kongreß für reine und angewandte Chemie,* welcher der anorganischen, physikalischen und organischen Chemie gewidmet war, wies eine ansehnliche Beteiligung von schweizerischer Seite auf. Das Schweizerische Komitee für Chemie hat dabei als Zentralstelle für die schweizerischen Teilnehmer gewirkt, von denen 22 wissenschaftliche Mitteilungen vortrugen. Eine der allgemeinen Sitzungen ist von Professor V. PRELOG (Zürich) geleitet worden.

An dem anläßlich des Kongresses gefeierten Zentenarium der Gründung der *Société chimique de France* war die Schweiz durch eine starke, vom Komitee ausgewählte Delegation vertreten. An der feierlichen Sitzung wurde vom Präsidenten des Schweizerischen Komitees für Chemie eine Glückwunschadresse der in diesem vertretenen drei Gesellschaften überreicht.

Unter den internen Geschäften des Komitees stand an erster Stelle das Problem der Forschung und der Anwendungen auf dem Gebiet der Kernchemie. Der Präsident hat sich in dieser Angelegenheit mit Professor W. KUHN (Basel) in Verbindung gesetzt, der eine Gruppe von Vertretern der an der Kernchemie interessierten Kreise aus Chemie und Biologie präsidiert. Diese Gruppe hatte sich anläßlich der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft im Februar 1957 in Bern konstituiert.

A. Bieler

Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie

Auszug aus dem Jahresbericht 1956/57

Die Stiftung unterstützte im Wintersemester 1956/57 sieben, im Sommersemester 1957 acht Stipendiaten, also eine gegenüber früheren Jahren relativ geringe Zahl. Auch im Berichtsjahr wurden von den Stipendiaten die USA bevorzugt, wo elf davon tätig waren, gegenüber nur zwei in England und je einem in Frankreich und in der Schweiz.

Die Wahlen vom Frühjahr 1957 brachten verschiedene Änderungen im Stiftungsrat und Vorstand. Von den Vertretern der Donatoren und Stifter traten Dr. R. TOBLER und Dr. L. STRÄULI aus dem Stiftungsrat zurück und wurden durch Dr. F. FELIX (Basel) und Dr. E. HARDMEIER (Thalwil) ersetzt. An Stelle der demissionierenden Vertreter der Hochschulen, der Professoren E. BRINER (Genf), P.-E. WENGER (Genf) und H. GOLDSTEIN (Lausanne), traten als Nachfolger die Professoren B. SUSZ (Genf), TH. POSTERNAK (Genf) und R. FLATT (Lausanne). Die Demissionen erforderten auch Neuwahlen in den Vorstand, die auf Professor R. FLATT und Dr. F. FELIX fielen.

Die auf Ende 1956 abgeschlossene *Jahresrechnung* weist neben dem Stiftungskapital von Fr. 170000.– einen Stipendien- und Betriebsfonds von Fr. 526275.55 auf. Die Einnahmen betrugen Fr. 105898.80, die sich aus Stipendien und Spesen zusammensetzenden Ausgaben Fr. 107113.70. Das gesamte Stiftungsvermögen beläuft sich auf Fr. 696275.55.

Die ordnungsgemäß eingegangenen Tätigkeitsberichte der Stipendiaten lauteten durchwegs günstig. Von den früheren Stipendiaten sind kürzlich zwei zu außerordentlichen Professoren der ETH und der Universität Zürich ernannt worden. Allen Stifterfirmen, welche durch ihre Zuwendungen die Stiftung fortlaufend unterstützen, wird der wärmste Dank der Stipendiaten und der Hochschulen ausgesprochen und daran die Erwartung geknüpft, daß das Wohlwollen gegenüber der Stiftung auch fernerhin bewahrt bleibe.

Im Hinblick auf die relativ geringe Zahl der Stipendiaten knüpft der Berichterstatter, Professor P. KARRER (Zürich), einige prinzipielle Bemerkungen über die Ursachen des Rückganges an. Dieser ist zum Teil auf die vermehrte Zahl von Assistentenstellen an unseren Hochschulen und auf die gut honorierten Stellen in den USA zurückzuführen. Der zweite Grund liegt im Rückgang der Zahl der Chemiestudierenden in den letzten Jahren, welcher auch der chemischen Industrie Sorgen macht. Die aus den Schwankungen im Chemikerbestand sich ergebenden Sorgen um den Nachwuchs dürfen aber nicht tragisch genommen werden, und es muß in dieser Beziehung in größeren Zeiträumen denken gelernt werden, die immer wieder einen Ausgleich bringen. Auf alle Fälle rät der Berichterstatter zur Vorsicht bei der Propaganda an den Mittelschulen für vermehrtes Chemiestudium. Es besteht dabei die Gefahr, ungeeignete Elemente zu gewinnen, denen die notwendige Veranlagung für das Chemiestudium fehlt und mit denen unserer chemischen Industrie auf die Dauer auch nicht gedient wäre.

A. Bieler

Bericht über den 4. Internationalen Kristallographenkongreß in Montreal

10. bis 19. Juli 1957

Der 4. Internationale Kristallographenkongreß fand vom 10. bis 19. Juli in den Räumen der McGill University in Montreal (Kanada) statt. Der Referent hatte das Privileg, als

schweizerischer Delegierter daran teilnehmen zu können. Der Kongreß wurde von 600 Teilnehmern aus 22 Ländern besucht, welche etwa 320 Referate hielten. Diese große Anzahl von Vorträgen bedingte das Abhalten verschiedener Parallelsitzungen; ein immer problematisches Vorgehen! Es wurden folgende Themata behandelt: Apparate und Methoden, neueste Erfolge bei Kristallstrukturbestimmungen, Mineralien, Tonmineralien, Metalle und Legierungen, anorganische Verbindungen, organische Verbindungen, Proteine, Faserstrukturen, Ordnungs–Unordnungs-Phänomene, Deformationen und Fehlstellen, Flüssigkeiten, amorphe Stoffe und Gläser, Phasenumwandlungen (martensitische Umwandlungen, Ferroelektrika), Kristallwachstum, Neutronenbeugung, Symmetrielehre (Morphologie), Unterrichtsfragen; gefolgt von zwei Symposia über: Physikalische Methoden von kristallographischem Interesse (speziell magnetische Resonanzmethoden) und Elektronenbeugungsstudien an kristallisierten Verbindungen und Gasen.

Vor den Spezialreferaten wurde jeweils ein Vortrag allgemeiner Natur gehalten. JENKIN/TAYLOR/SUTTON sprachen über eine Zusammenstellung (die in Buchform erscheinen soll) von zwischenatomaren Abständen und von Molekülstrukturen. Bis jetzt wurden etwa 2000 Verbindungen berücksichtigt (Röntgen-, Elektronenbeugungs- und spektroskopische Methoden; Genauigkeit ± 0,02 Å oder besser). SCHDANOW gab einen allgemeinen Überblick über die Entwicklung der Kristallchemie, insbesondere der anorganischen Verbindungen und einiger besonderer metall-organischer Komplexverbindungen. HODGKIN führte in die röntgenographische Konstitutionsermittlung des bisher größten Moleküls, des Vitamins B_{12}, ein. Dabei half ein detailliertes Studium von Patterson-Superpositionssynthesen und von unvollständigen Fourier-Synthesen, berechnet mit Phasen, welche aus einer variablen Anzahl anderer Atome gewonnen waren, wesentlich. In BRINDLEYS Vortrag wurden Tonmineralien behandelt. Dabei ergaben sich folgende Hauptprobleme: vollständige Strukturbestimmungen, Analyse struktureller Unvollkommenheiten, Identifikation, strukturelle Studien über Reaktionen an Tonmineralien (in Wasser und feuchter Atmosphäre, Bildung von organischen Komplexen) und Synthese von Tonmineralien. Ganz den «Imperfect Structures» war das Referat von HIRSCH gewidmet. Solche Unvollkommenheiten können Verunreinigungen, Fehlstellen, Einlagerungen, Dislokationen oder Fehlordnungen sein. Besonders die Dislokationen sind in letzter Zeit eingehend untersucht worden (Beobachtung in dünnen Metallfolien mittels Elektronenmikroskopie bei durchfallender Strahlung).

Es ist hier unmöglich, über die Fülle der Spezialreferate einen adäquaten Überblick zu geben. Aus dem Gebiete der Apparate und Methoden seien lediglich erwähnt: Mikrofokus-Röntgenröhren und -Kameras, Hoch- und Tieftemperaturkameras, Verwendung verschiedener elektronischer Rechenmaschinen (z. B. Typ 650 der IBM) für kristallographische Zwecke, Verfeinerungsmethoden, Anwendung von Ungleichungen und statistischer Verfahren zur Vorzeichenbestimmung, Vorschlag einer Lösung des Phasenproblems für die nichtzentrosymmetrische Raumgruppe P1 durch KARLE.

Eine Reihe von Kommissionen verfolgt besondere Aufgaben, die «Crystal Data Commission» z. B. die Zusammenstellung von Daten über Einkristalle und Pulveraufnahmen. Die «Teaching Commission» befaßt sich mit Fragen des Kristallographie-Unterrichtes und von Lehrbüchern.

In verdienstvoller Weise wurde von W. PARRISH für den Kongreß ein «World Directory of Crystallographers» präpariert, welcher die Namen und Adressen von etwa 2260 Kristallographen enthält. Der Referent war über die Anzahl freudig überrascht!

Vor dem Kongreß in Montreal fanden noch zwei Symposia statt, das eine in Cambridge (Mass.) über «Current Problems in Crystal Physics», auf dem die Beziehungen zwischen theoretischer Kristallphysik und experimentell-kristallstrukturellen Ergebnissen diskutiert wurden, das andere in University Park (Pennsylvania State University), welches den Strukturen von natürlichen und synthetischen Mineralien gewidmet war.

W. Nowacki

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Dreihundert Jahre Papierfabrik Cham 1657–1957. Redaktion und Gestaltung: E. ARNET und H. R. MÜLLER. 110 Seiten und 40 Tafeln. Herausgegeben von der Papierfabrik Cham AG, 1957. – Im August des Jahres 1657 hatten BEAT JAKOB KNOPFLI und JOHANN KASPAR BRANDENBERG, beides Zuger Hauptleute in fremden Diensten, vom Rat von Zug die Bewilligung zur Errichtung einer Papiermühle an der Lorze zu Niedercham erhalten. Diese nahm im folgenden Jahr den Betrieb auf und hat sich trotz zahlreicher Besitzerwechsel im Laufe der Zeit vom handwerklichen zum industriellen Betrieb entwickelt. Die heutige Papierfabrik Cham wird in der Schweiz nur von zwei andern Betrieben in Zürich und Serrières an Alter übertroffen. Das im August dieses Jahres gefeierte Jubiläum gab Anlaß zur Abfassung einer Festschrift, die sowohl durch ihre gediegene graphische Gestaltung wie durch interessante Beiträge verschiedener Autoren Beachtung verdient. – Nachdem bereits früher eine Fabrikgeschichte publiziert worden ist (*Festgabe Robert Naville,* 1944), beschränkte man sich in der Festschrift auf eine durch Urkunden- und Literaturzitate gut belegte «Chronik der Papierfabrik Cham». Der Aufschwung der Fabrikation datiert besonders seit der im Jahre 1861 erfolgten Übernahme durch den Zürcher Eisenhändler H. U. VOGEL, dessen Nachkommen das Unternehmen 1912 in eine Aktiengesellschaft überführten. Als besonderen Markstein in der Geschichte der Fabrik wird der Chemiker wohl die Aufstellung eines liegenden Kochers für die Cellulosefabrikation im Jahre 1882 betrachten. Es war dies in der Schweiz die erste Anlage nach dem Sulfitverfahren von Professor ALEXANDER MITSCHERLICH. In den letzten Jahrzehnten hat sich die Papierfabrik unter der Leitung von R. NAVILLE-VOGEL zu einem großindustriellen Unternehmen mit Tochtergesellschaften in der Schweiz und im Ausland entwickelt. Das Fabrikationsprogramm ist unterdessen immer mehr erweitert worden, so durch die Aufnahme der Fabrikation der bekannten Pavatex-Holzfaserplatten. Als weiterer Beitrag zur Festschrift verdient besonders die Arbeit von HANS RICHARD MÜLLER, «Zur schweizerischen Kulturgeschichte des Papiers», Interesse. TRAUGOTT VOGEL singt das «Lob des Papiers», und GOTTLIEB HEINRICH HEER beobachtet in einem «Streifzug durch die Fabrik» die heutigen Anlagen mit den Augen des Schriftstellers. Äußere Ansichten und innere Einrichtungen der Fabrik zeigen die in einem Bilderteil zusammengestellten vorzüglichen Aufnahmen. – Das Papier ist ein altes Werkzeug der Kultur, und es ist daher zu begrüßen, wenn die auf eine 300jährige Tradition zurückblickende Papierfabrik Cham ihre Festschrift weniger nach technischen und kommerziellen, als nach kulturhistorischen und künstlerischen Gesichtspunkten gestaltet hat.

A. Bieler

Engineering Properties and Applications of Plastics. Von G. F. KINNEY. VIII + 278 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1957. Gebunden $ 6.75. – Das Buch enthält wohl kurze Angaben über chemische Zusammensetzung und Synthese der Kunststoffe, ist aber in erster Linie für Ingenieure und Techniker bestimmt, die sich mit der praktischen Anwendung zu befassen haben. Inhaltlich gliedert es sich in zwei Hauptteile, von denen der erstere eine Übersicht über die Hauptgruppen der Kunststoffe vermittelt. Dabei sind auch die Silicone und natürlicher und synthetischer Gummi berücksichtigt. Ein Kapitel über die Formgebung der Kunststoffe durch Pressen, Spritzen, Ziehen usw. leitet über zu einer Zusammenstellung der physikalischen Eigenschaften. Naturgemäß liegt das Hauptgewicht auf den mechanischen Eigenschaften, wie Zugfestigkeit, Schlagfestigkeit, Fließvermögen, Schrumpfung und Ermüdungserscheinungen. Ferner werden die thermischen, elektrischen und optischen Eigenschaften besprochen. Ein Schlußkapitel über die Chemie der

Kunststoffe vermittelt dem Nichtchemiker die elementaren Kenntnisse der organischen Chemie. Wertvoller erscheinen die Tabellen, welche die typischen Eigenschaften der repräsentativen Kunststoffe übersichtlich darstellen. *A. Bieler*

Spiegel der Arznei. Ursprung, Geschichte und Idee der Heilmittelkunde. Von H. Haas. VIII + 256 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1956. Gebunden DM 19.80. – Eine reizvolle Darstellung der Arzneimittelkunde im Wandel der Zeiten. Das Buch geht über den Titel hinaus, indem es, wie es für die Behandlung des Stoffes kaum entbehrlich ist, die historische Entwicklung der Vorstellungen über Krankheitsentstehung von der Magie bis zur Infektionslehre und der Lehre vom Krankheitsgeschehen von der Humoralpathologie bis zur Zellularpathologie zur Darstellung bringt. In einem Kapitel wird die Bedeutung des Experiments zur Therapie und die wechselnde Einstellung verschiedener Zeiten zum Experimentieren geschildert, in einem anderen die Bedeutung der mathematischen Analyse für die moderne Entwicklung der Therapeutika behandelt. Für den Chemiker von besonderem Interesse dürften die zahlreichen Angaben über die Entwicklung moderner Therapeutika sein, sowohl auf dem Wege der Isolierung und Reindarstellung von Naturstoffen als auch auf demjenigen der extensiven Synthese. Das flüssig geschriebene Werk, in dem ein reicher historischer Wissensschatz verarbeitet ist, bietet viel Anregung und Belehrung. *W. Wilbrandt*

Modern Chemistry for the Engineer and Scientist. Herausgegeben von G. R. Robertson. IX + 442 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York 1957. Gebunden $ 9.50. – Das Sammelwerk enthält 19 Vorlesungen in gekürzter Form, die in den Jahren 1952 bis 1954 an der California-Universität von namhaften Gelehrten über reine und angewandte Chemie gehalten worden sind. Wenn auch die Vorlesungen untereinander nicht in direktem Zusammenhang stehen, so haben sie doch die Tendenz gemeinsam, über die neuesten Fortschritte auf den einzelnen Gebieten, verbunden mit Ausblicken in die Zukunft, zu berichten. Die einleitenden Kapitel behandeln fundamentale Prinzipien der physikalischen Chemie, so die chemische Thermodynamik, Kontaktkatalyse, Photochemie, Säulenchromatographie, chemische Kinetik und die Anwendung von Isotopen in der Chemie. Eine weitere Gruppe stellt die Verbindung mit der technischen Chemie her, indem sie sich mit den Fortschritten auf den Gebieten der Kohlenstoff–Fluor-Verbindungen, der Silicone, der petrochemischen Industrie und der Technologie der Nahrungsmittel befaßt. Den Abschluß bilden einige biochemische Arbeiten über Insektizide, Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und physiologischer Wirkung, Synthesen im lebenden Organismus und Konfiguration von Polypeptidketten in Proteinen. Die übersichtlich dargestellten und zum Teil gut illustrierten Arbeiten dürften jedem Chemiker, in welchem Fachgebiet er auch tätig sei, neue Kenntnisse und Anregungen vermitteln. *A. Bieler*

Applied Mathematics in Chemical Engineering, 2. Auflage. Von H. S. Mickley, T. K. Sherwood und C. E. Reed. XII + 413 Seiten. McGraw-Hill Book Company, New York 1957. Gebunden $ 9.–. – Als unentbehrliches Hilfsmittel für den Chemiker jeder Fachrichtung findet die Mathematik auch in der chemischen Verfahrenstechnik ausgedehnte Anwendung. Das vorliegende, in neuer und erweiterter Auflage herausgegebene Werk will dem Chemie-Ingenieur die Methoden der angewandten Chemie in einer Form nahebringen, die sowohl dem Studierenden wie dem Praktiker leicht verständlich ist. Es ist so geschrieben, daß auch ein Leser mit begrenzten mathematischen Kenntnissen Schritt für Schritt von den elementaren Anwendungen bis zur mathematischen Behandlung komplizierter Prozesse geführt wird. Dementsprechend behandeln die einleitenden Kapitel die mathematische Darstellung und Auswertung experimentell gefundener Daten und die mathematische Formulierung physikalischer Probleme. Den Hauptteil bilden die Abschnitte über Formulierung und Lösung von gewöhnlichen und partiellen Differentialgleichungen sowie die Laplace-Transformationen. Den theoretischen Ausführungen folgen jeweilen Beispiele für die praktische Anwendung in der chemischen Technik. Die übersichtliche Darstellung und gute Ausstattung hat das Werk mit den übrigen Bänden der dem Verfahrenstechniker wohlbekannten «Chemical Engineering Series» gemeinsam. *A. Bieler*

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Quantitative Organic Analysis. Von J. S. Fritz und G. S. Hammond. XIV + 303 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1957. Gebunden $ 6.50.

Epoxy Resins: Their Applications and Technology. Von H. Lee und K. Neville. XII + 305 Seiten. McGraw-Hill Publishing Co., London 1957. Gebunden 64/–.

Energy Transformations in Living Matter. Von H. A. Krebs und H. L. Kornberg. III + 87 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1957. Geheftet DM 4.80.

Biochemistry of the Amino Acids. Von A. Meister. XIV + 485 Seiten. Academic Press Inc., Publishers, New York 1957. Gebunden $ 10.00.

Austauschadsorption in Theorie und Praxis. Von R. Griessbach. XIV + 450 Seiten. Akademie-Verlag, Berlin 1957. Gebunden DM 58.–.

Denkschrift Chemie, Band I. Von D. Behrens. Herausgegeben von der Deutschen Forschungsgemeinschaft. XII + 123 Seiten. Verlag Franz Steiner GmbH, Wiesbaden 1957.

Über den Aufbau der Zinksulfid-Luminophore, Monographien zur Angewandten Chemie und Chemie-Ingenieur-Technik, Nr. 72. Von N. Riehl und H. Ortmann. 58 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1957. Geheftet DM 9.80.

Handbuch der allgemeinen Pathologie, Band IV: *Der Stoffwechsel.* Teil 2. Herausgegeben von F. Büchner, F. Letterer und F. Roulet. XII + 861 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1957. Gebunden DM 198.–.

Handbuch der Katalyse, 5. Band: *Heterogene Katalyse II.* Herausgegeben von G.-M. Schwab. VII + 779 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1957. Gebunden Fr. 192.50.

Methoden der organischen Chemie, Band XI, Teil 1: *Stickstoffverbindungen II, Herstellung von Aminen.* Von Houben/Weyl, herausgegeben von E. Müller, bearbeitet von H. Glaser, F. Möller, G. Pieper, R. Schröter und G. Spielberger. LVI + 1224 Seiten. Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1957. Gebunden DM 208.–.

Methoden zur Bestimmung pflanzlicher Wuchsstoffe. Von H. Linser und O. Kiermayer. VII + 181 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1957. Gebunden Fr. 33.80.

Chemische Laboratoriumstechnik. 5. Auflage. Von W. Wittenberg. XI + 352 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1957. Gebunden Fr. 22.50.

Trabajos de la Tercera Reunión Internacional sobre Reactividad de los Solidos 2–7 de Abril 1956, Vol. I: *Conferencias Plenarias, Sección I.* Librería Cientifica Medinaceli, Madrid 1957.

Physik und Chemie der Grenzflächen, 1. Band: *Die Phänomene im allgemeinen.* Von K. L. Wolf. VI + 262 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1957. Gebunden DM 36.–.

Advances in Catalysis and Related Subjects, Vol. IX: *Proceedings of the International Congress on Catalysis held in Philadelphia, 1956.* Herausgegeben von A. Farkas. XVIII + 847 Seiten. Verlag Academic Press Inc., Publishers, New York 1957. Gebunden $ 16.00.

Ausgewählte moderne Trennverfahren zur Reinigung organischer Stoffe. Fortschritte der physikalischen Chemie. Von H. Röck. VIII + 169 Seiten. Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1957. Geheftet DM 24.–.

75 Jahre Jura-Cement-Fabriken 1882–1957. Herausgegeben von den Jura-Cement-Fabriken Aarau-Wildegg. 180 Seiten.

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Matières plastiques

The Polymer Corporation, Reading:

318828 (P 51). Préparation d'objets résistants en polyamides. On comprime des particules de polyamide linéaire, obtenues par précipitation et ne dépassant pas 40 microns, à une température ne provoquant pas la formation d'une phase fondue et fritte l'objet ainsi formé en l'absence d'oxygène et sans amener de fusion.

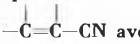
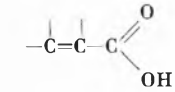
W. C. Heraeus Gesellschaft, Hanau am Main:

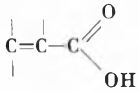
318829 (P 51). Polymérisation de composés avec le groupe $CH_2{=}C<$ en présence d'un accélérateur. On utilise comme accélérateur d'une

part un métal lourd à l'état libre ou combiné et, d'autre part, des combinaisons exemptes de métaux lourds, des groupes amino et sulfo se trouvant dans la partie de l'accélérateur exempte de métaux lourds.

322264 (P 52, 53). Procédé de polymérisation. On utilise comme accélérateurs des sulfinites à cation inorganique simultanément avec des sels de bases organiques.

Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt am Main:

318830 (P 51). Préparation de polymères mixtes contenant de l'azote quaternaire. On copolymérise un nitrile renfermant le groupe  avec un dérivé d'un acide renfermant le groupe  et qui est substitué dans le groupe carboxyle par un groupe contenant de l'azote quaternaire.

318831 (P 51). Préparation de copolymérisats solubles et facilement colorables de l'acrylonitrile. On copolymérise de l'acrylonitrile avec des amides N-substituées d'acides présentant le groupe  et qui contiennent de l'azote aminé tertiaire dans le groupe carboxy-amido, et avec d'autres composés vinyliques copolymérisables.

322262 (P 52). Fabrication de polyesters. On fait réagir, à température élevée, des acides polycarboxyliques avec des esters cycliques de polyols aliphatiques et d'acides polybasiques inorganiques, dont les anhydrides sont volatils.

Wacker-Chemie GmbH, Munich:

318832 (P 52). Polymérisation en suspension aqueuse du chlorure de vinyle en présence d'un catalyseur insoluble dans l'eau mais soluble dans le monomère. On utilise comme agent de dispersion un alcool polyvinylique partiellement acétylé en même temps qu'un agent de réticulation ionogène.

320758 (P 51). Préparation de cétals et acétals de l'alcool polyvinylique par réaction de cétones ou d'aldéhydes sur de l'alcool polyvinylique soluble dans l'eau. On utilise comme catalyseurs des combinaisons d'acides inorganiques et de sels alcalins ou alcalino-terreux d'acides inorganiques oxygénés propres à engendrer un système redox dont la valeur redox est déterminée.

The Distillers Company, Edimbourg:

318833 (P 53). Préparation de résines solubles dans l'huile. On fait réagir une résine novolaque insoluble dans l'huile avec du styrène ou un homologue de celui-ci, à température élevée, en présence d'un catalyseur.

Société Rhodiaceta, Paris:

318834 (P 53). Préparation de nouvelles interpolyamides, par réaction d'adipate d'hexaméthylènediammonium, de sébaçate d'hexaméthylènediammonium et d'acide epsilon-aminocaproïque en proportions déterminées. Haute solubilité, grande stabilité.

Ciba Aktiengesellschaft, Bâle:

319243 (53). Préparation d'une dispersion pâteuse de résine de mélamine, utilisable pour des couches de revêtement. On plastifie une résine mélamine-formaldéhyde non éthérifiée, soluble dans l'eau, avec une polyamide linéaire soluble dans l'acool et broie la résine plastifiée avec une solution aqueuse d'un alcool monovalent à 1–4 atomes de carbone.

319245 (P 52). Préparation de corps stratifiés. Une nappe de verre en fibres est imprégnée avec une masse résineuse contenant une résine mélamine-formaldéhyde et un dioxyalcane, la nappe imprégnée est chauffée, réunie avec d'autres nappes traitées de la même manière et le tout est comprimé à température élevée.

319247 (53). Préparation d'un laminat de couverture par recouvrement d'une couche-support, imprégnée de résine thermo-durcissable, avec une résine mélamine-formaldéhyde et séchage prudent du tout. On utilise pour le recouvrement une dispersion pâteuse de résine obtenue en plastifiant une résine mélamine-formaldéhyde non éthérifiée et soluble dans l'eau avec une polyamide linéaire soluble dans l'alcool et en broyant la résine plastifiée avec une solution aqueuse d'un alcool monovalent inférieur.

320760 (52). Préparation de nouveaux produits de polymérisation ou de copolymérisation du genre amide. On soumet à une polymérisation ou copolymérisation des produits de condensation tels que ceux qui peuvent être obtenus par réaction de produits de condensation de la formaldéhyde avec des aminotriazines engendrant des groupes méthylol, avec des nitriles d'acides non saturés.

322261 (53). Durcissement d'éthers polyglycidyliques de combinaisons polyhydroxyliques au moyen d'un mélange d'anhydrides d'acides polycarboxyliques. On utilise un mélange contenant au moins un anhydride fondant au-dessus de 110 °C, ce mélange et l'éther polyglycidylique étant en proportions déterminées.

322635 (52). Préparation de nouveaux produits de condensation durcissables, présentant des groupes acides. On traite des composés du groupe de l'urée et des aminotriazines, possédant au moins un reste N-méthylol (éventuellement éthérifié), et au moins un reste aliphatique (7 C ou plus en chaîne) sur un hétéro-atome et lié à l'atome de carbone d'un groupe , avec des composés oxy ou mercapto renfermant un groupe acide solubilisant.

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen:

319244 (P 52). Polymérisation de dérivés éthyléniques fluorés. On emploie de l'ozone pour activer la polymérisation.

319952 (P 51). Préparation de résines sulfonées, utilisables comme échangeurs d'ions et comme catalyseurs de déshydratation. On fait réagir à température élevée et en présence d'un catalyseur FRIEDEL-CRAFT, jusqu'à obtention d'un produit solide, un hydrocarbure benzénique liquide et une paraffine polyhalogénée, et on sulfone le produit obtenu.

Chemische Werke Albert, Wiesbaden:

319246 (P 51). Préparation de résines. On fait réagir à température élevée avec des acides carboxyliques (au moins 4 C) la résine fluide obtenue par action d'ester acétylacétique sur le butylate d'aluminium (au moins une mole d'ester par mole de butylate).

321114 (P 51). Préparation de mélanges durcissables contenant des résines phénoliques. On mélange des résines phénoliques avec des produits renfermant des groupes alcoxy et un métal, obtenus par réaction de composés contenant un métal trivalent lié à des groupes alcoxy avec des composés présentant la tautomérie céto-énolique.

321882 (P 52). Mélange contenant du caoutchouc et au moins une combinaison comprenant un métal bivalent auquel est lié un reste alcoolate.

Pneumatiques et Caoutchouc Kléber-Colombes, Colombes:

319588 (53). Fabrication d'objets creux, notamment de pneumatiques, comportant une doublure imperméable à l'air solidaire d'un corps caoutchouteux. On forme cette doublure à l'aide d'un mélange d'un caoutchouc vulcanisable et d'un copolymère caoutchouteux vulcanisé constitué en majeure partie d'une mono-oléfine ramifiée (4–7 C) et en moindre partie d'une di-oléfine conjuguée (4–8 C).

Arnold, Hoffman & Co., Providence:

319953 (P 51). Polymérisation de pyrrolidones. On chauffe les pyrrolidones en présence d'un catalyseur.

321887 (P 53). Même objet que le précédent. On opère avec un catalyseur et au-dessous de 75 °C.

322260 (P 52). Préparation de N-méthylol-polypyrrolidones. On fait réagir des polypyrrolidones avec de la formaldéhyde en présence d'un acide monooxycarboxylique.

National Research Development Corporation, Londres:

319954 (P 51). Préparation de polyuréthanes. On fait réagir un acide dicarboxylique avec un polyalcool (150–220 °C), on fait réagir la résine alkyde obtenue avec une résine époxyde exempte de chlore puis la résine modifiée avec du diisocyanate de tolylène.

321884 (53). Préparation de polyuréthanes. On mélange une combinaison organo-silicique à au moins trois groupes hydroxyles avec un mélange d'acides succinique et sébacique (proportions déterminées), chauffe à 150–220 °C et fait réagir avec un isocyanate renfermant au moins deux groupes NCO— réactifs.

The General Tire & Rubber Company, Akron:

320329 (P 50). Préparation d'une composition de caoutchouc convenant à la confection de bandages pneumatiques. On mélange un produit de polymérisation d'une dioléfine conjuguée (8 C au plus), ayant un indice de plasticité «Mooney» d'au moins 85, et un plastifiant.

The B. F. Goodrich Company, New York:

320330 (P 52). Préparation d'interpolymères, par copolymérisation de cyanure de vinylidène et d'au moins deux autres monomères, en présence d'un catalyseur.

N. V. De Bataafsche Petroleum, La Haye:

320331 (P 52). Mélange durcissable. Il contient un éther glycidylique dont la teneur en hydroxyles est inférieure à 0,12 g-équivalent par 100 g et un alcool polyvalent en quantité correspondant à 0,07 à 0,25 g-équivalent d'hydroxyles pour 100 g d'éther.

320332 (P 52)) Polymérisation du chlorure de vinyle seul ou en mélange, en milieu aqueux, avec introduction continue d'une émulsion de monomères et évacuation continue d'une partie du mélange de réaction, réglées de façon à maintenir constante la composition du mélange en réaction. Les monomères, dans l'émulsion introduite, sont en plus grande partie sous forme de gouttelettes d'au plus 0,02 mm et le rapport des concentrations des monomères et du polymère est maintenu entre 0,12 et 0,30.

322636 (P 52). Mélange, utilisable pour des revêtements superficiels et comme adhésif. Il contient un polyéther, tel qu'obtenu par action d'épichlorhydrine sur un phénol polyvalent, en présence d'eau et d'alcali et dont la 1,2-époxy équivalence est supérieure à 1, et une résine d'acétal polyvinylique.

Revertex Limited, Londres:

320333 (P 53). Fabrication d'alcool polyvinylique à partir d'esters polyvinyliques par alcoolyse en présence de catalyseurs. On forme une émulsion d'une solution méthylique ou éthylique dudit ester dans un liquide ne réagissant avec aucun des corps en présence.

VEB Thüringisches Kunstfaserwerk, Rudolstadt:

321115 (53). Traitement de hauts polymères linéaires synthétiques en vue d'en éliminer des substances de base engendrant des polymères. On insuffle de la vapeur d'eau surchauffée à travers une masse fondue du haut polymère.

Dr. Tibor Holzer, Zurich:

321116 (54). Fabrication d'articles, notamment de plaques, difficilement inflammables en matériel fibreux cellulosique. On provoque, en présence d'un substrat, une précipitation à partir d'une dispersion aqueuse contenant des hyrocarbures halogénés difficilement volatils, des matières albuminoïdes et des résidus cellulosiques sulfitiques, et on chauffe le produit pendant ou après mise en forme.

E. I. Du Pont de Nemours, Wilmington:

321881 (P 51, 52). Préparation d'un polyuréthane linéaire portant à chaque extrémité de sa chaîne un groupe isocyanate. On fait réagir en l'absence d'eau un polyalcoylène-éther de glycol (poids moléculaire au moins 750) avec un diisocyanate d'arylène, en utilisant plus d'une mole de diisocyanate par mole de polyalcoylène-éther.

Monsanto Chemical Company, St. Louis:

321883 (P 52). Préparation d'un polymère contenant de l'azote amidique. On traite avec de l'ammoniaque des particules d'un polymère mixte d'isobutylène et d'anhydride maléique.

N. V. Philip's Gloeilampenfabrieken, Eindhoven:

321885 (P 52). Préparation d'un condensat phénol-furfural. On chauffe le phénol et le furfural à 120–170 °C en présence d'une polyamine de formule $H_2N \cdot CH_2 \cdot (CH_2 \cdot NH \cdot CH_2)_n \cdot CH_2 \cdot NH_2$, n étant un nombre entier non nul.

322638 (P 52). Préparation d'une matière fibreuse imprégnée de résine durcissable. On disperse un matériel fibreux dans une solution aqueuse d'une résine durcissable, on sépare par pressage une partie de la solution en amenant la formation d'une couche fibreuse mince cohérente et on sèche cette couche encore imprégnée de solution de résine.

Imperial Chemical Industries, Londres:

321886 (P 52). Pigment, notamment pour caoutchouc. Il contient un pigment, un polymère d'éther vinyl-méthylique et une substance insoluble dans l'eau fondant entre 35 et 100 °C.

322637 (53). Préparation de nouveaux polymères. On polymérise en polyéthers des oxacyclobutanes par traitement avec un acide fort au sens de Lewis ou ses combinaisons avec une base au sens de Lewis.

322640 (P 53). Préparation de nouvelles polyamides à partir d'acides dicarboxyliques et de diamines. On utilise comme composant acide au moins l'acide téréphtalique et comme composant aminé au moins le bis(5-aminopentyl)-éther.

Société Rhône-Poulenc, Paris:

321888 (P 53). Composition thermodurcissable à base de résine méthylpolysiloxanique. Elle renferme du titanate d'éthanolamine. Moulage.

Hans Monrad Anfinset, Oslo:

322257 (P 52). Préparation d'une masse coutchouteuse. On emploie comme charge renforçatrice un hydro-mica.

322258 (P 52). Masse susceptible d'être mise en forme et contenant un liant et une charge inorganique. La charge est constituée pour 30 à 100% d'un hydro-mica.

SCADO Kunstharsindustrie, Zwolle:

322259 (P 52). Préparation de polymères mixtes clairs et donnant en séchant des produits clairs, à partir de styrol ou de mélanges de styrol et d'alpha-méthylstyrol d'une part et d'huile siccative d'autre part, à l'aide d'un peroxyde comme catalyseur. On chauffe l'huile avant la polymérisation avec une faible quantité de sélénium.

Società Rhodiatoce, Milan:

322263 (P 52). Préparation de produits à base d'alcool polyvinylique facilement soluble dans l'eau. On incorpore à l'acool polyvinylique un plastifiant soluble dans l'eau, dans des conditions telles qu'il se forme une masse granuleuse molle facilement soluble.

N. V. Onderzoekingsinstituut Research, Arnhem:

322639 (P 53). Préparation d'un article en caoutchouc renforcé par des fibres. Un tissu cellulosique du type canevas est apprêté avec une combinaison azotée dont une valence de l'atome d'azote est liée à un reste hydrophobe en chaîne à plus de 14 groupes méthylène et les autres valences sont liées à des groupes éthoxy, trempé dans une masse caoutchouteuse et vulcanisé.

Henkel & Cie. GmbH, Düsseldorf:

322641 (P 53). Préparation de solutions aqueuses d'éthers cellulosiques par dissolution de l'éther en présence de substances à activité capillaire non ionogènes.

Food Machinery, San José:

322642 (54). Stabilisation contre l'action de la chaleur et de la lumière de polymères contenant des halogènes. On incorpore à ces polymères un sel d'un métal polyvalent et d'un acide aliphatique possédant une chaîne de 11–22 atomes de carbone contenant un noyau époxy.

Compagnie Générale d'Electricité, Paris:

322999 (P 53). Préparation d'objets poreux, notamment de séparateurs d'accumulateurs, par mélange d'une émulsion d'une matière plastique avec une matière plastique pulvérulente et soudure des grains par gélification. La phase dispersée de l'émulsion et la matière pulvérulente comprennent toutes deux un dérivé polyvinylique, l'émulsion étant un latex vinylique plastifié.

Devoe & Raynolds Company, Louisville:

323000 (P 53). Fabrication de résines. On chauffe de l'épichlorhydrine ou de la dichlorhydrine de glycérine avec un phénol dihydroxylique en présence d'alcali et d'un solvant organique insoluble dans l'eau, solvant de la chlorhydrine et formant avec la résine un mélange résine-solvant qui peut être lavé avec de l'eau.

Chimie minérale

Henkel & Cie. GmbH, Düsseldorf:

318809 (P 52). Préparation d'un perborate granuleux dont les particules présentent des conglomérats de cristaux de perborate. Une masse de cristaux de perborate contenant une quantité déterminée d'eau est mise mécaniquement sous forme de particules et séchée.

Société d'Electro-Chimie, Paris:

318810 (P 53). Procédé de fabrication de chlorates alcalins par électrolyse d'une solution de chlorure, dans lequel on fait circuler cette solution dans l'espace interpolaire à une vitesse telle que les ions OH ne puissent atteindre l'anode, on fait absorber par la solution électrolysée le chlore dégagé et on laisse reposer la solution d'hypochlorite pour amener la transformation de l'hypochlorite en chlorate; la vitesse de circulation de la solution de chlorure est choisie assez grande et l'intensité du courant d'électrolyse assez faible pour que la plus grande partie du chlore formé à l'anode reste fixée dans la solution électrolytique.

Olin Mathieson Chemical Corporation, East Alton:

319569 (52). Concentration de solutions aqueuses d'hydrazine à au plus 70%, à l'aide d'hydroxyde de sodium. On emploie au moins

une mole d'hydroxyde par mole d'eau à éliminer, de sorte que le système reste entièrement liquide à une température d'au moins 60 °C et sépare l'hydrazine du mélange hydroxyde-eau.

Columbia-Southern Chemical Corporation, Pittsburgh:

319570 (53). Préparation d'un pigment à base de silice finement divisée. On fait réagir un silicate finement divisé d'un métal des séries 3 à 8 du groupe II, présentant une surface de 50–125 m^2/gramme et des particules de moins de 0,1 micron, avec un composé acide en quantité suffisante pour extraire au moins la moitié mais non la totalité du métal du silicate. Charge pour caoutchouc.

319571 (P 53). Même objet que le précédent. On mélange simultanément un silicate alcalin, un sel soluble dans l'eau d'un métal du groupe II, séries 3 à 8 et un acide qui forme un sel soluble avec ledit métal.

321094 (54). Même objet que les précédents. On chauffe une silice finement divisée, précipitée, hydratée et amorphe à une température supérieure à 350 mais ne dépassant pas 900 °C jusqu'à ce que la quantité d'eau fixée corresponde à la formule $H_2O \cdot (SiO_2)_x$, dans laquelle x est compris entre 14 et 85 et arrête le chauffage avant que la teneur en silice cristalline dépasse 5 %.

Food Machinery, San José:

319932 (53). Stabilisation de l'acide peroxymonosulfurique en solution aqueuse. On utilise comme stabilisateur de l'acide dipicolinique ou un sel de cet acide.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, Frankfurt am Main:

320299 (P 51). Préparation électrolytique d'acide persulfurique ou de persulfates. On déplace une solution d'acide sulfurique ou d'un sulfate dans un espace anodique fermé par un diaphragme, le rapport, exprimé en cm, du volume utile de cet espace à la surface du diaphragme n'étant pas plus grand que 1 : 4.

322982 (P 53). Préparation de cyanogène. On traite du chlorure de cyanogène en phase vapeur, au-dessus de 150 °C, avec un hydrocarbure non saturé, en présence d'un chlorure métallique transporteur de chlore.

Karl Schmidt Metallschmelzwerk, Stuttgart:

320300 (P 53). Préparation d'un sel double analogue à la chiolite, de formule $4\,AlF_3 \cdot 6\,NaF$, par réaction entre du silicium élémentaire ou un alliage aluminium-silicium et du silicofluorure de sodium à 660–1100 °C; on opère en l'absence aussi complète que possible d'humidité.

Diamond Alkali Company, Cleveland:

320738 (P 52, 53). Réduction de chromates alcalins pour obtenir un complexe du chrome. On fait passer un courant d'hydrogène au contact d'une masse contenant un chromate alcalin, en maintenant la masse au-dessus de 250 °C mais au-dessous de son point de fusion.

Wacker-Chemie GmbH, Munich:

320737 (P 52). Préparation de carbure de calcium par chauffage d'une matière carbonée avec une combinaison du calcium. On chauffe à une température inférieure au point de fusion du carbure un mélange des matières premières en grains fins.

Titangesellschaft mbH, Leverkusen:

321513 (P 52). Purification de tétrachlorure de titane. Le tétrachlorure brut est traité avec une huile végétale non siccative et difficilement polymérisable (indice d'iode non supérieur à 110) et le tétrachlorure purifié est séparé par distillation.

Instituto Nacional de Industria, Madrid:

321514 (P 53). Production continue de soufre ou de soufre et de bioxyde de soufre à partir de pyrites, par mise en contact de pyrite avec un gaz chaud provenant du grillage pour en extraire le soufre labile puis grillage. Le gaz de grillage est traité, avant sa mise en contact avec la pyrite fraîche avec un réducteur solide pour fixer l'oxygène résiduel et réduire au moins une partie du bioxyde, les contacts solides-gaz étant réalisés dans un réacteur unique, par fluidisation.

Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt am Main:

321861 (P 52). Préparation de la combinaison de formule $O{=}C{=}N{=}SO_2Cl$ par réaction entre du trioxyde de soufre et du chlorure de cyanogène.

Escher Wyss Aktiengesellschaft, Zurich:

321862 (53). Obtention de dioxyde de germanium à partir de gaz à l'eau provenant de charbon contenant du germanium. Le gaz est oxydé avec de l'air et amené à un pH de 1 à 7 avec de l'acide sulfurique et les matières précipitées sont enrichies en dioxyde de germanium par grillage.

Electric Furnace Products Company, Toronto:

321863 (P 53). Préparation d'un produit contenant du manganèse facilement soluble dans l'acide sulfurique aqueux à partir d'un produit (minerai, laitier) contenant du manganèse difficilement soluble. On chauffe le produit à température élevée pour former une masse fondue contenant le manganèse à l'état divalent, que l'on refroidit rapidement en un produit amorphe.

Bran & Lübbe, Hambourg:

322975 (53). Préparation de dioxyde de chlore. On fait réagir avec de l'ozone des composés dissociables contenant l'anion ClO_2.

Stamicarbon N.V., Heerlen:

322976 (P 52). Préparation de carbure de calcium, à partir d'un mélange formé principalement d'une matière carbonée et additionné d'une matière contenant de la chaux. Dans ce mélange le rapport de l'oxyde de calcium au carbone libre est supérieur à ¼ et inférieur à ½.

322977 (P 52). Même objet que le précédent. Une partie du combustible est brûlé à l'aide d'un courant de gaz oxygéné introduit sous un angle de 10–30° sur l'horizontale (vers le bas) et avec une vitesse de 40–100 m/sec.

322978 (P 52). Même objet que les précédents. On procède de manière à obtenir d'abord, à coté de la gazéification du combustible, seulement la formation d'une scorie liquide et on élève ensuite la proportion d'oxyde de calcium et celle d'oxygène de façon qu'il se forme du carbure de calcium.

La Fonte Electrique S.A., Bex:

322979 (54). Préparation d'acide phosphorique en cristaux, pur et anhydre. On chauffe en surface, au moyen de rayons infrarouges, une solution d'acide phosphorique se trouvant sous forme d'une nappe et contenant un agent oxydant, jusqu'à obtention d'un titre de 68 % au moins en P_2O_5 et cristallise par refroidissement.

322980 (55). Préparation d'hypophosphites. On traite le phosphore sous forme d'une émulsion dans une solution aqueuse d'un hydroxyde, et on décompose par chauffage le polymère de phosphine formé comme sous-produit.

322981 (56). Même objet que le précédent. On traite du phosphore par un hydroxyde et de l'eau en présence d'un alcool aliphatique saturé.

Composés organo-siliciques non résineux

Libbey-Owens-Ford Glass Company, Toledo:

321098 (P 52). Dispersions aqueuses stables de silanols. On amène le pH d'une solution aqueuse de siliconate alcalin ou alcalino-terreux à une valeur entre 3 et 7 par traitement avec un échangeur d'ions, le nombre moyen de restes organiques liés à chaque atome de silicium étant de 0,05 à 3 et ces restes étant des restes d'hydrocarbures à 1–7 C.

321099 (P 52). Préparation de dispersions aqueuses stables de vinylsilanols. On amène le pH d'une solution aqueuse de vinylsiliconate alcalin ou alcalino-terreux entre 3 et 7, assez rapidement pour empêcher la précipitation des silanols formés, la proportion des restes organiques et leur nature étant les mêmes que précédemment.

321107 (P 52). Préparation de solutions aqueuses d'hydrolysats de vinyl-alcoxy-silanes à au moins deux groupes alcoxy. Une à 30 parties de silane sont mélangées à 100 parties d'eau, le mélange est acidifié, brassé jusqu'à formation d'une solution homogène claire et dilué.

Société Rhône-Poulenc, Paris:

321512 (P 53). Composition antiadhésive stable. Elle renferme une huile organopolysiloxanique, au moins 15 % d'eau, un émulsionnant et un sel alcalin d'un organosilane-triol. Traitement de papier, carton, tissus pour empêcher l'adhérence sur eux de diverses matières.

Echangeurs d'ions résineux

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen:

321858 (P 52). Echangeurs de cations. Des acides ou sels non saturés, solubles dans l'eau, ne présentant qu'une seule double liaison apte à la copolymérisation, sont copolymérisés en milieu aqueux avec des composés présentant au moins deux doubles liaisons aptes à la copolymérisation, et le polymère mixte est réticulé par

traitement avec un alcool polyvalent avec formation de groupes ester.

Stamicarbon N. V., Heerlen:

321859 (P 52, 53). Préparation d'échangeurs d'anions à propriétés fortement basiques. Une résine anionique fortement basique, contenant des groupes sulfonium tertiaires, dans lesquels l'atome de soufre est lié à un noyau aromatique portant au moins un groupe alcoxy, est traitée sous forme basique avec une solution alcaline à 75–150 °C.

Traitement des cuirs et peaux; matières tannantes

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen:

315129 (P 52). Tannage aux sels basiques d'aluminium. Ces sels sont employés simultanément avec des émulsions de matières grasses huileuses contenant un agent de dispersion cation-actif, et en présence de substances tampon fixant les acides.

Röhm & Haas GmbH, Darmstadt:

315326 (P 52). Procédé pour amollir les peaux non tannées à l'aide d'enzymes dégradant les albuminoïdes. On opère en présence de sels d'ammonium et de substances à action réductrice, à un *p*H inférieur à 7.

321113 (53). Préparation d'émulsions pour le traitement de cuirs et peaux. On utilise comme émulsionnants des polymérisats mixtes de l'acide méthacrylique insolubles dans l'eau sous leur forme acide mais solubles sous forme de sels alcalins.

Böhme Fettchemie GmbH, Düsseldorf:

315890 (P 52). Tannage des peaux. On traite celles-ci avec des solutions ou dispersions aqueuses de résines synthétiques contenant des groupes sels.

321880 (P 52). Tannage avec emploi de produits de condensation résineux solubles dans l'eau. On utilise des produits de condensation de sulfonamides contenant un groupe amino qui présente un atome d'hydrogène échangeable, ainsi que des composés oxo, et amène ces produits de condensation dans une forme insoluble.

Cassella Farbwerke Mainkur, Frankfurt am Main:

320757 (P 53). Préparation de produits à action tannante, solubles dans l'eau. Des combinaisons méthylolées de la dicyandiamide ou de la dicyandiamidine sont condensées avec des phénols polyvalents.

M. Marmier

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

(R) *Orasolbraun GR*, ein Originalprodukt der Ciba, ist vor allem für das Färben von Acetatkunstseide in der Masse bestimmt, besonders für endlose Fasern, bei welchen Transparenz und gute Licht- und Waschechtheit der Färbungen geschätzt werden. Der Farbstoff ist sehr gut löslich in Aceton, weist einen guten Filterwert auf, und der acetonunlösliche Rückstand ist gering. Die Färbungen sind chlor- und trockenreinigungsecht. Orasolbraun GR ist auch zum Transparentfärben von Nitrolacken geeignet.

(R) *Orasolbraun 5R*, ein Originalprodukt der Ciba, ist ein ausgiebiges, sehr rotstichiges Braun. Der Farbstoff besitzt besonderes Interesse zum Färben von Acetatkunstseide in der Masse: er ist hervorragend löslich in Aceton, weist einen guten Filterwert auf, und der acetonunlösliche Rückstand ist gering. Dank seiner guten Echtheitseigenschaften ist er nicht nur als Selbstfarbstoff, sondern vor allem auch als Grundkomponente für lichtechte Brauntöne, z. B. in Kombination mit Orasolorange G oder Orasolkhaki G, äußerst wertvoll. Die Färbungen von Orasolbraun 5R sind licht-, wasch-, chlor und trockenreinigungsecht. Der Farbstoff ist auch zum Färben von Nitrolacken gut geeignet.

(R) *Orasolbrillantscharlach 3B*, ein Originalprodukt der Ciba, ist vor allem zum Färben von Acetatkunstseide in der Masse bestimmt und gibt dabei sehr lebhafte Nuancen. Der Farbstoff zeichnet sich durch gute Löslichkeit in Aceton, guten Filterwert und geringen acetonunlöslichen Rückstand aus. Die Färbungen sind gut licht-, wasch- und wasserecht. Orasolbrillantscharlach 3B läßt sich auch zum Färben von Nitrolacken verwenden.

(R) *Orasolviolett RN*, ein Originalprodukt der Ciba, bildet auf Grund der guten Löslichkeit in Aceton, dem guten Filterwert und dem geringen acetonunlöslichen Rückstand eine äußerst wertvolle Bereicherung des zum Färben von Acetatkunstseide in der Masse bestimmten Orasolsortimentes. Die Färbungen weisen gute Licht- und Naßechtheiten auf. Orasolviolett RN läßt sich ebenfalls zum Färben von Nitrolacken verwenden.

(R) *Orasolkhaki G*, ein Originalprodukt der Ciba, besitzt folgende für das Färben von Acetatkunstseide in der Masse wichtigen Eigenschaften: vorzügliche Lichtechtheit und sehr gute Naßechtheiten der Färbungen, gute Löslichkeit in Aceton, guten Filterwert, geringen acetonunlöslichen Rückstand. Der Farbstoff färbt stark grünstichige Khakinuancen. Er ist interessant als Selbstfarbstoff und als Komponente zur Erzeugung lichtechter Beigebraun-Nuancen. Orasolkhaki G ist auch zum Färben von Nitrolacken geeignet.

(R) *Chlorantinlichtblau AGLL*, ein Originalprodukt der Ciba, gibt auf Baumwolle, Zellwolle und Kunstseide sehr gut lichtechte Blaufärbungen, deren Naßechtheiten sich durch (R) Lyofix SB konz. oder EW erhöhen lassen. Der Farbstoff ist sehr gut löslich, egalisiert gut und ist für die Apparate- und Foulardfärberei geeignet. Er gleicht streifigfärbende Viscosekunstseide aus, färbt Baumwolle und Kunstseide in Mischungen fasergleich und reserviert Effekte aus Acetatkunstseide. Die Färbungen sind gegen Knitterfestappreturen beständig. – Chlorantinlichtblau AGLL wird als Selbstfarbstoff und als Nuanciercomponente zum Färben von Garn und Stück empfohlen. Speziell geeignet für Gewebe, die mit Knitterfestausrüstung versehen werden.

(R) *Cibantinbraun FRV* liefert in Färbung und Druck auf Baumwolle, Leinen, Zellwolle und Kunstseide ausgezeichnet lichtechte rotstichige Brauntöne von vorzüglichen Gesamtechtheiten, in satten Tönen allwetterecht. Der Farbstoff gehört zur Affinitätsgruppe III, läßt sich aber auch mit solchen der Gruppe II kombinieren. Cibantinbraun FRV wird als Selbstfarbstoff und als Rotbraunkomponente namentlich in Mischung mit Cibantingrau F3G für echte Beigenuancen empfohlen. Die Hauptanwendungsgebiete sind Kleider-, Wäsche- und Dekorationsstoffe sowie Allwetterartikel.

Benzylechtgrün F3G, ein Originalprodukt der Ciba, färbt Wolle, Polyamidfasern und Seide in gelbstichigen Grüntönen von reiner Abendfarbe. Die Färbungen zeichnen sich durch hohe Wasch- und Walkechtheit aus, welche dem Niveau von (R) Cibalan- und Chromfärbungen entsprechen. Der Farbstoff egalisiert gut, auf Polyamidfasern baut er gleichmäßig auf und zeigt einen hohen Sättigungspunkt. Benzylechtgrün F3G wird zum Färben von Wolle und Polyamidfasern in allen Stadien der Verarbeitung als Selbstfarbe oder in Kombination, vor allem mit Cibalan- und Chromfarbstoffen, empfohlen. Für unerschwerte Seide bietet er wegen der lebhaften Nuance und den guten Echtheiten Interesse.

(R) = Registrierte Marke

CHIMIA

Volumen 11 Fasc. 11 1957 Pag. 321–348

Über Ozonisierung und Ozonolyse von Aromaten und Heterozyklen im Hinblick auf die Reaktionsfähigkeit des Ringsystems*

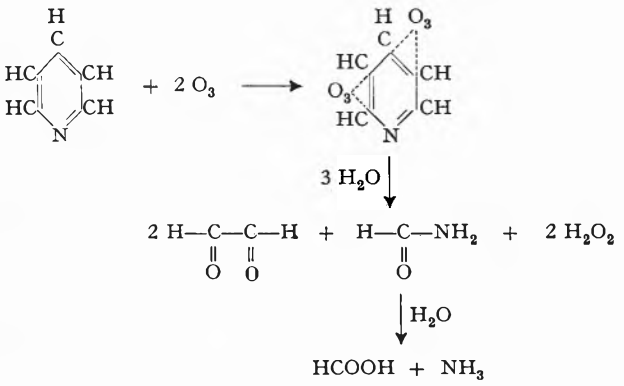
Von J. P. Wibaut

Laboratorium für organische Chemie der städtischen Universität Amsterdam

(Schluß)

Ozonolyse heterozyklischer Ringsysteme

Die Einwirkung von Ozon auf Pyridin ist in unserem Laboratorium von Kooyman[39,40] und gleichzeitig und unabhängig davon von Bailey[41] und Mitarbeitern sowie von Lochte[42], Crouch und Thomas untersucht worden. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß die Reaktion nach folgendem Schema verläuft:



Eine Pyridinmolekel (bzw. die eines Pyridinhomologen) reagiert mit zwei Molekeln Ozon, wobei jede C=C-Bindung eine Ozonmolekel aufnimmt. Es ist nicht gelungen, das hypothetische Diozonid zu isolieren; dieses scheint sehr instabil zu sein. Bei der hydrolytischen Spaltung des entstandenen Ozonids trägt jedes direkt gebundene Kohlenstoffpaar des Pyridinringes zur Bildung von Glyoxal bzw. dessen Derivaten bei. Die C=N-Bindung wird hydrolytisch gespalten, so daß der Stickstoff in Form eines Säureamids aufgefunden wird. Dieses Reaktionsschema, das von uns und den genannten amerikanischen Forschern auf Grund der gefundenen Ozonolyseprodukte aufgestellt wurde, ist durch genaue quantitative Messungen von Sixma bestätigt worden.

Er bestimmte die Ozonmenge, die von einem Pyridinhomologen in Chloroformlösung bei −31,2 °C aufgenommen wird (Tab. 3).

Sixma[43] hat auch die Ozonisierungsgeschwindigkeiten für verschiedene Pyridinderivate gemessen. In Analogie zur Benzolozonisierung wird angenommen, daß die Bildung des Pyridin-Diozonids in zwei Stufen verläuft:

$$C_5H_5N + O_3 \xrightarrow{k_1} C_5H_5NO_3$$

$$C_5H_5NO_3 + O_3 \xrightarrow{k_2} C_5H_5NO_6$$

* Siehe *Chimia 11* (1957) 298–304.

[39] E. C. Kooyman und J. P. Wibaut, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas 66* (1947) 705.

[40] J. P. Wibaut und E. C. Kooyman, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas 65* (1946) 141.

[41] B. Shive, S. M. Roberts, R. I. Mahan und J. R. Bailey, *J. Amer. Chem. Soc. 64* (1942) 909.

[42] H. L. Lochte, W. W. Crouch und E. D. Thomas, *J. Amer. Chem. Soc. 64* (1942) 2753.

[43] F. L. J. Sixma, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas 71* (1952) 1124.

Tab. 3. Quantitative Bestimmung des bei der Ozonolyse einiger Pyridinderivate in Chloroform bei 31,2 °C aufgenommenen Ozons sowie des gebildeten Ammoniaks

Ozonisierte Verbindung	mMol	mMol Chloroform	Reaktionsdauer Min.	mMol aufgenommener Ozon	mMol gebildeter Ammoniak	$\frac{mMol\,O_3}{mMol\,NH_3}$
3-Methylpyridin	14,4	64	95	3,73	1,76	2,12
3-Methylpyridin	10,1	64	100	3,60	1,64	2,20
2,6-Dimethylpyridin	10,0	64	45	4,47	2,16	2,07
2,6-Dimethylpyridin	8,8	64	35	5,22	2,58	2,02
2,4,6-Trimethylpyridin	9,8	64	45	5,01	2,56	1,96
2,4,6-Trimethylpyridin	10,0	64	30	5,48	2,80	1,96
2,4,6-Trimethylpyridin	8,4	64	30	5,22	2,58	2,02
2,4,6-Trimethylpyridin	8,5	64	30	6,01	3,19	1,90

Tab. 4. Reaktionsgeschwindigkeiten einiger Pyridin- und Benzolderivate in Chloroform bei −31,2 °C

Verbindung	$k \cdot 10^5$ [mMol^{-1} · l · min^{-1}]	Verbindung	$k \cdot 10^5$ [mMol^{-1} · l · min^{-1}]
Pyridin	1,3	Benzol	4,9
2-Methylpyridin	11	Toluol	39
3-Methylpyridin	12,5		
4-Methylpyridin	7,1		
4-Äthylpyridin	7,8	Äthylbenzol	54
2,6-Dimethylpyridin	20	*m*-Xylol	(69*)
2,4,6-Trimethylpyridin	60		

* Reaktionstemperatur: −40,0 °C

Es ist zu erwarten, daß k_1 kleiner ist als k_2. Die Gesamtgeschwindigkeit sollte also durch die Geschwindigkeit des ersten Schrittes bestimmt werden.

Man sieht, daß Pyridin langsamer als Benzol mit Ozon reagiert und daß eine Substitution durch Methylgruppen im Pyridinkern die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht, ganz analog wie bei der Einführung von Methylgruppen im Benzolkern. Dies deutet darauf hin, daß die Ozonisierung von Pyridin nach einem elektrophilen Mechanismus verläuft.

Für Pyridin ist auch die Geschwindigkeitskonstante bei −20,0 °C bestimmt worden: $k = 4{,}9 \cdot 10^{-5}$ mMol$^{-1} \cdot$ l $\cdot$ min^{-1}; hieraus und aus dem bei −31,2 °C gemessenen Wert ergibt sich ein Temperaturkoeffizient von 3,8.

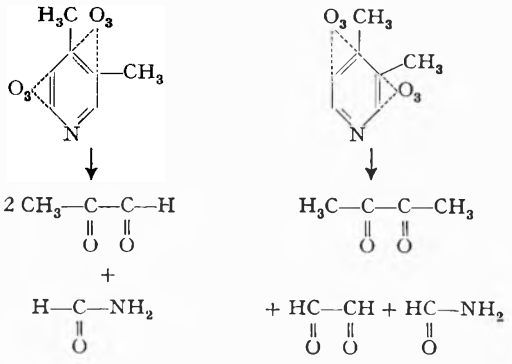
Vergleicht man diesen Wert mit dem des Temperaturkoeffizienten der Ozonisierung von Benzol (3,0), von Fluorbenzol (3,1) und von Toluol (2,7), so darf man annehmen, daß der Unterschied in der Reaktionsfreudigkeit zwischen Benzol und Pyridin mit einer größeren Aktivierungsenergie für Pyridin gepaart geht. Hieraus wird geschlossen, daß das Stickstoffatom im Pyridin einen desaktivierenden Einfluß auf die Ozonisierungsreaktion ausübt.

Mesomerie bei Pyridinhomologen[40,44]

Die Untersuchung der Spaltprodukte, die bei der Ozonolyse geeigneter Methylhomologen des Pyridins entstehen, liefert einen chemischen Beweis für die Mesomerie in der Pyridingruppe.

Als Spaltprodukte bei der Ozonolyse von 3,4-Dimethylpyridin bei −35 °C fand Kooyman[39,40] Glyoxal, Methylglyoxal und Dimethylglyoxal, die in Form der entsprechenden *p*-Nitrophenylosazone isoliert wurden. Da diese drei Stoffe nicht aus derselben Grenzstruktur des 3,4-Dimethylpyridins entstehen können, ist es offensichtlich, daß Pyridin nach zwei Körner-Dewar-Strukturen reagiert (siehe Formel auf nächster Spalte).

Analoge Resultate erhielten wir bei der Ozonolyse von 2,3-Dimethylpyridin und von 2,3,4-Trimethylpyridin.



Ozonolyse von Chinolin und einigen Methylhomologen

Die Ozoneinwirkung auf Chinolin, 2- und 8-Methylchinolin sowie 2,3-, 3,4- und 6,7-Dimethylchinolin wurde in Zusammenarbeit mit Boer und Sixma[45] untersucht.

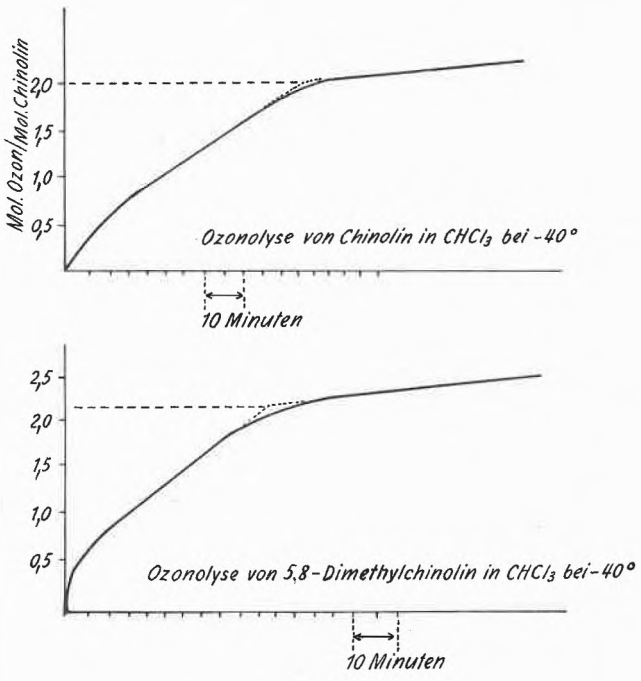


Abb. 3

[44] E. C. Kooyman und J. P. Wibaut, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas 66* (1947) 705.

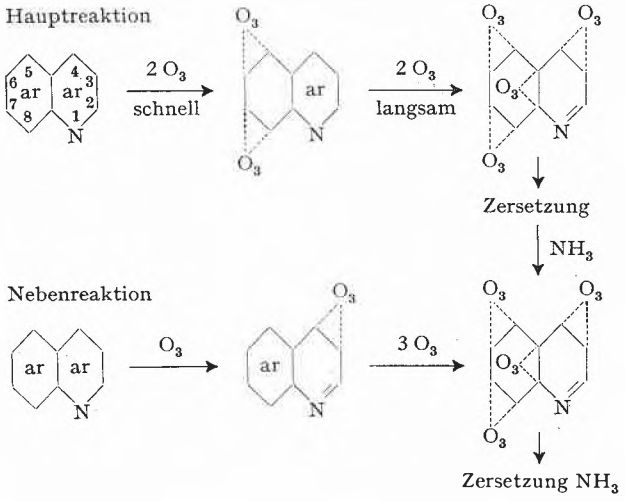
[45] H. Boer, F. L. J. Sixma und J. P. Wibaut, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas 70* (1951) 509.

Wir benutzten Chloroform und Pentan als Lösungsmittel und arbeiteten bei einer Temperatur von −40 °C. Am Anfang wurde das Ozon mit konstanter Geschwindigkeit aufgenommen, bis etwa zwei Ozonmolekeln je Molekel Chinolinbase reagiert hatten. In diesem Punkt zeigt die Kurve in Abb. 3 einen Knick; die weitere Reaktion mit Ozon verläuft sehr langsam (siehe Seite 322). Es wird ein Diozonid gebildet, das nur sehr langsam mit Ozon weiterreagiert. In diesem Diozonid sind zwei O_3-Gruppen am Benzolkern gebunden, wie aus einer Untersuchung der Abbauprodukte hervorging[46]. Wir nehmen an, daß der erste Schritt in der Bildung eines Chinolinmonoozonids besteht, das schnell in ein Chinolindiozonid übergeht.

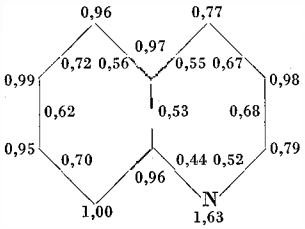
In einer anderen Versuchsreihe wurde nach Aufnahme einer genau gemessenen Ozonmenge das Reaktionsprodukt mit Wasserstoffperoxydlösung und Natriumhydroxydlösung behandelt. Hierbei wird Ammoniak gebildet, das quantitativ bestimmt wurde. Gleichzeitig wurde die Menge der noch vorhandenen, unveränderten Chinolinbase analysiert. Ammoniak muß durch Abbau eines Ozonids gebildet worden sein, das durch Reaktion des Pyridinringes mit Ozon entstanden ist.

Aus den erhaltenen quantitativen Ergebnissen kann geschlossen werden, daß Ammoniak durch Abbau eines Tetra-Ozonids entstanden ist. Offenbar reagiert die C=N-Bindung im Chinolin nicht mit Ozon; zu dem gleichen Ergebnis waren wir bei der Ozonisierung von Pyridinbasen gelangt. Schon vor der vollständigen Aufnahme von 2 Molekeln Ozon ist zum Teil ein Tetra-Ozonid gebildet, das beim Abbau Ammoniak liefert.

Offensichtlich ist nachstehendes Reaktionsschema im Einklang mit den Versuchsergebnissen[45]:



Nach Berechnungen von Longuet-Higgins und Coulson[47] werden die Ladungsverteilungen und Bondorders im Chinolin durch folgendes Schema dargestellt:



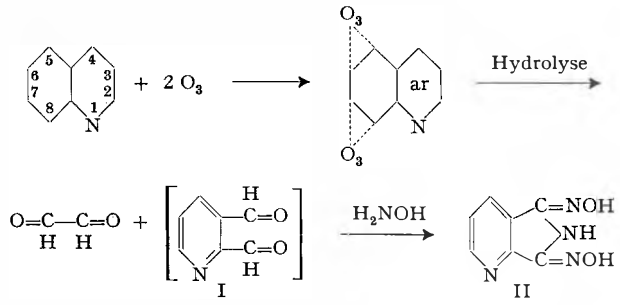
Die Ladungsdichte am Kohlenstoffatom 3 des Pyridinrings ist von der gleichen Größenordnung wie die Ladungsdichte an den Kohlenstoffatomen des Benzolrings. In Übereinstimmung mit der für die Ozonisierung von Naphtalin entwickelten Theorie ist eine primäre Addition an der 2,3- oder 6,7-Bindung unwahrscheinlich.

In der Hauptreaktion wird daher durch Anlagerung an die 5,6-Bindung und nachfolgende Addition an 7,8 primär ein Diozonid entstehen. In der Nebenreaktion bildet sich primär ein Monoozonid durch Addition an 3,4. Dieses Monoozonid besitzt eine anilartige Struktur und wird daher schnell mit Ozon weiterreagieren[48]. Es hat sich nämlich gezeigt, daß Benzol-Anilin sehr rasch Ozon addiert; beim Erwärmen des Reaktionsproduktes mit Alkali wird dann Ammoniak abgespalten.

Mit diesem Schema stimmen die Abbauprodukte überein, die bei der Ozonolyse von Chinolin und einigen Dimethylhomologen entstehen[49].

Bei der Ozonolyse des Chinolins selbst waren die primären, charakteristischen Abbauprodukte Glyoxal (mit einer Ausbeute von 12%) und ein Dialdehyd des Pyridins (mit einer Ausbeute von 2,5%). Der Pyridindialdehyd (I), eine unbekannte Verbindung, wurde nicht abgetrennt. Wir haben jedoch mehrere Derivate isoliert, so ein *p*-Nitrophenylosazon und ein Derivat II, das durch Behandeln mit Hydroxylamin entsteht.

Bei der Oxydation des Gemisches der Abbauprodukte mit Wasserstoffperoxyd haben wir Chinolinsäure erhalten. Damit steht einwandfrei fest, daß Pyridindialdehyd ein primäres Abbauprodukt des Chinolins ist.



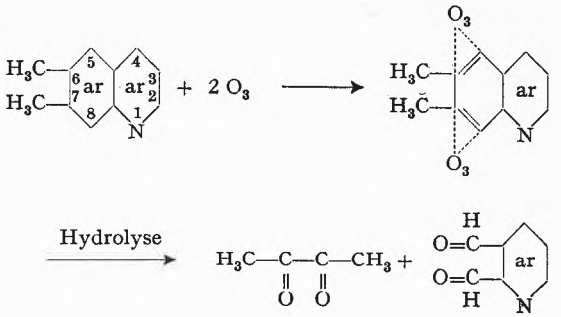
Bei der Ozonolyse des 6,7-Dimethylchinolins wird Dimethylglyoxal mit einer Ausbeute von 13% sowie Pyridindialdehyd in Form eines Derivats mit einer Ausbeute von 2% gebildet.

[46] J. P. Wibaut und H. Boer, *Proc. Kon. Nederl. Akad. Wetensch. 53* (1950) 19.

[47] H. C. Longuet-Higgins und C. A. Coulson, *Trans. Faraday Soc. 43* (1947) 87.

[48] J. W. P. Boon, Dissertation (Amsterdam 1952).

[49] J. P. Wibaut und H. Boer, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas 74* (1955) 251.

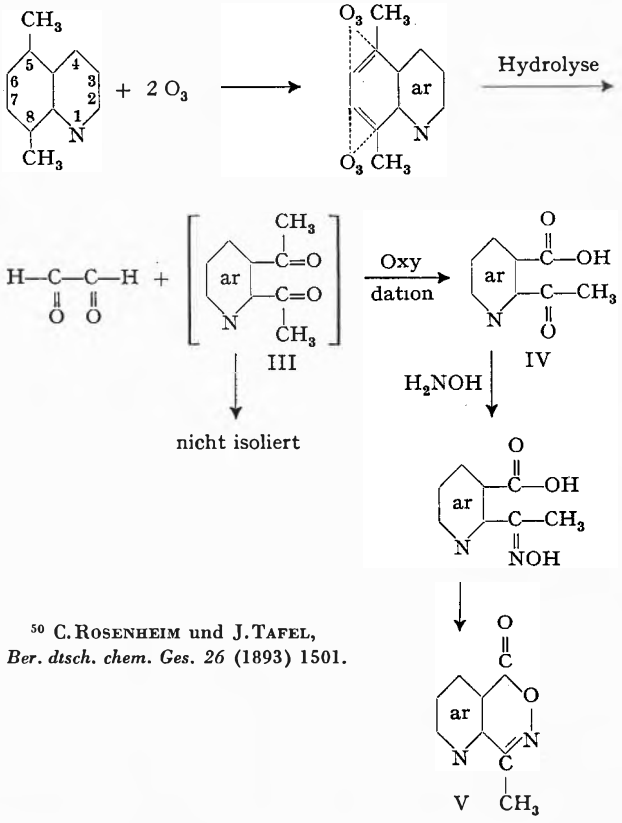


Im Gemisch der Spaltprodukte wurde *kein* Methylglyoxim gefunden, das nach dem oben angegebenen Reaktionsschema auch *nicht* zu erwarten war.

Analoge Ergebnisse wurden bei der Ozonolyse von 5,8-Dimethylchinolin erhalten. In diesem Falle sind Glyoxal mit einer Ausbeute von 12% und Diacetylpyridin (III) (rund 1%) die charakteristischen primären Abbauprodukte. Methylglyoxal wurde in Übereinstimmung mit dem angegebenen Reaktionsschema nicht gefunden.

Es ist uns nicht gelungen, die bisher unbekannte Verbindung 2,3-Diacetylpyridin zu isolieren. Daß diese Verbindung als primäres Abbauprodukt bei der Ozonolyse des 5,8-Dimethylchinolins gebildet wird, beweist folgende Reaktion. Behandelt man das Reaktionsprodukt der Ozonolyse mit Hydroxylamin, so konnten wir neben Glyoxim eine Verbindung der Struktur V isolieren. Diese ist vor langer Zeit von ROSENHEIM und TAFEL erhalten worden, als sie 2-Acetylpyridin-3-carbonsäure (IV) mit Hydroxylamin umsetzten.

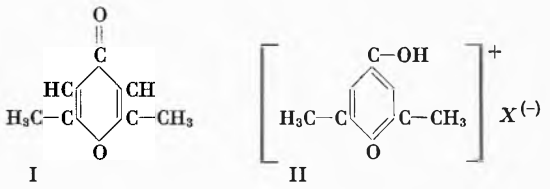
Wir nehmen an, daß unter unseren Versuchsbedingungen das primär gebildete 2,3-Diacetylpyridin oxydiert wird, wobei die Säure IV entsteht, die dann durch Hydroxylamin in das zyklische Oxim-Anhydrid V umgewandelt wird[50].



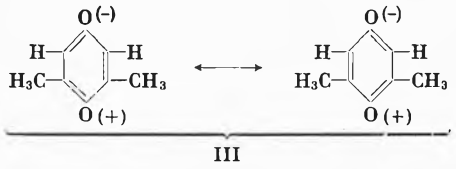
[50] C. ROSENHEIM und J. TAFEL, *Ber. dtsch. chem. Ges. 26* (1893) 1501.

Ozonolyse von γ-Pyronen

Schon vor längerer Zeit war festgestellt worden, daß die klassische Strukturformel des γ-Pyrons (vgl. I), die aus der Bildungsweise und den Abbauprodukten abgeleitet ist, nicht ausreicht, um allen Eigenschaften der γ-Pyrone Rechnung zu tragen. 2,6-Dimethyl-γ-pyron reagiert nicht mit Phenylhydrazin und wird durch Zink und Essigsäure nicht reduziert. Ungefähr vor 50 Jahren haben COLLIE und TICKLE gefunden, daß 2,6-Dimethyl-γ-pyron mit Säuren gut kristallisierte Salze bildet. Die Struktur dieser Salze wird gegenwärtig durch Formel II wiedergegeben.



2,6-Dimethyl-γ-pyron besitzt ein Dipolmoment von 4,6 D. Dieser Wert hängt nicht von der Temperatur ab. Auf Grund von Struktur I ergäbe sich durch Vektoraddition ein Dipolmoment von 2,2 D; aus dem experimentell gefundenen Wert von 4,6 D folgt, daß Dimethyl-γ-pyron als eine mesomere Form aufzufassen ist, bei der polare Strukturen einen Beitrag liefern, z. B. die Grenzstrukturen III.



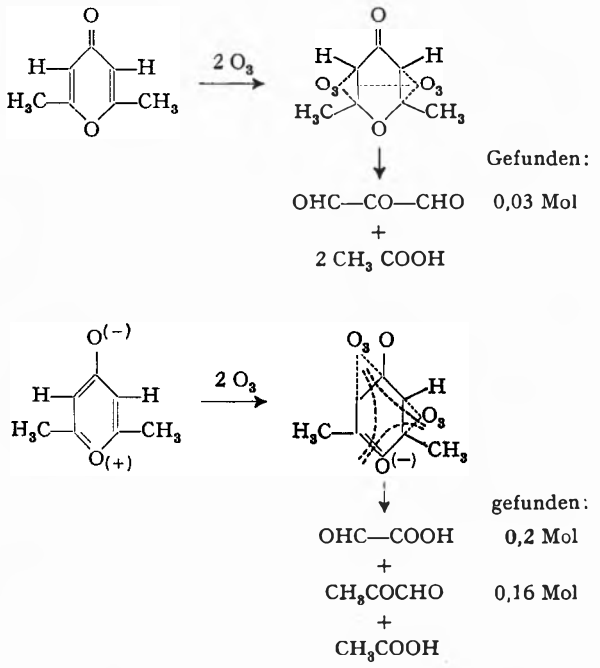
In Zusammenarbeit mit HERZBERG[51, 52, 53] haben wir die Ozonisierung und Ozonolyse des γ-Pyrons und seiner Methylhomologen untersucht.

Obwohl exakte Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit nicht möglich waren, folgt aus unseren Versuchen, daß die γ-Pyrone schneller mit Ozon reagieren als Benzol oder Toluol. Andererseits ist die Ozonisierungsgeschwindigkeit der γ-Pyrone viel kleiner, als für einen Stoff mit zwei isolierten Doppelbindungen zu erwarten wäre.

Bei einer Temperatur von $-20\,°C$ nehmen die γ-Pyrone zwei Molekeln Ozon auf (in Chloroform als Lösungsmittel). Dies bedeutet, daß nur die C=C-Bindungen mit Ozon reagieren, ebenso wie bei der Ozoneinwirkung auf andere heterozyklische Ringsysteme, wie z. B. Pyridin, Pyrrol und Furan. Die Ozonide wurden durch Reduktion mit Jodwasserstoff abgebaut. Hierbei entstehen Carbonylverbindungen, Essigsäure und in manchen Fällen Ameisensäure. Die Carbonylverbindungen wurden

[51] J. P. WIBAUT und S. HERZBERG, *Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch., Series (B) 56* (1953) 332.
[52] J. P. WIBAUT, *Kon. Ned. Akad. Wetensch., Verslagen der Afd. Natuurkunde 64* (1955) Nr. 4.
[53] S. HERZBERG, Dissertation (Amsterdam 1955).

mit *p*-Nitrophenylhydrazin in die entsprechenden *p*-Nitrophenylhydrazine bzw. *p*-Nitrophenylosazone übergeführt.



Das Gemisch der Hydrazone und Osazone wurde chromatographiert und die abgetrennten Osazone (bzw. Hydrazone) mit Hilfe spektrographischer Messungen quantitativ bestimmt.

Bei der Ozonolyse von 2,6-Dimethyl-γ-pyron sind verschiedene Spaltprodukte zu erwarten, wie aus vorstehenden Formeln hervorgeht.

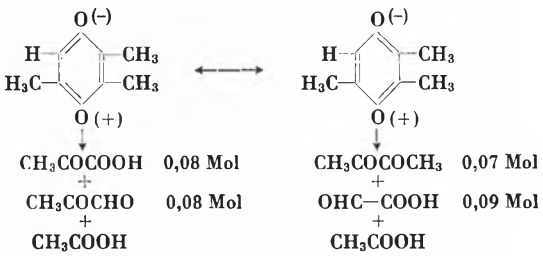
Wir haben die folgenden Stoffe abgetrennt und quantitativ als *p*-Nitrophenylhydrazone bzw. Osazone bestimmt: Mesoxaldialdehyd (0,03 Mol), Glyoxylsäure (0,2 Mol), Methylglyoxal (0,16 Mol); diese Zahlen stellen Minimalwerte dar. Außerdem haben wir Essigsäure (1,5 Mol) und Ameisensäure (1,1 Mol) gefunden. Die Gesamtausbeute an Spaltprodukten entspricht 73% des eingesetzten 2,6-Dimethyl-γ-pyrons. Mesoxaldialdehyd kann aus Struktur I gebildet werden, Methylglyoxal ist charakteristisch für Struktur III, Essigsäure kann sowohl aus Struktur I als auch aus Struktur III gebildet werden. Die Entstehung von Glyoxylsäure ist am einfachsten aus Struktur III zu erklären. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß sie durch eine «anomale» Umlagerung des Ozonids aus Struktur I entsteht. Ameisensäure kann aus Struktur I durch eine anomale Umlagerung des Ozonids gebildet werden. Auf jeden Fall folgt aus diesen Versuchen, daß 2,6-Dimethyl-γ-pyron mit Ozon nach verschiedenen Grenzstrukturen reagiert.

Bei der Ozonolyse des Hydrochlorids von 2,6-Dimethyl-γ-pyron findet man eine größere Menge Methylglyoxal (0,22 Mol) als bei der Ozonolyse des Dimethyl-γ-pyrons selbst. Dies stimmt mit der theoretischen Erwartung überein.

Analoge Ergebnisse haben wir bei der Ozonolyse des γ-Pyrons erhalten. Wir haben sowohl Spaltprodukte, die für die klassische Struktur, als auch solche, die für eine polare Struktur charakteristisch sind, isoliert; nämlich Mesoxaldialdehyd (0,03 Mol), Glyoxylsäure (0,12 Mol), Glyoxal (0,125 Mol), Ameisensäure (3,1 Mol).

Bei der Ozonolyse von 3-Methyl-γ-pyron sowie 2,3,6-Trimethyl-γ-pyron und Tetramethyl-γ-pyron haben wir Spaltprodukte erhalten, die für polare Strukturen charakteristisch sind.

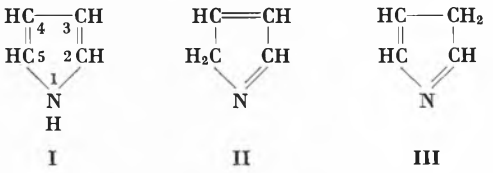
Besonders aufschlußreich ist das Ergebnis bei der Ozonolyse von 2,3,6-Trimethyl-γ-pyron. Hierbei entstehen Brenztraubensäure (0,08 Mol), Methylglyoxal (0,08 Mol), Dimethylglyoxal (0,07 Mol) und Glyoxylsäure (0,09 Mol). Hieraus folgt, daß Trimethylpyron nach zwei polaren mesomeren Formen reagiert hat:



Die Ausbeute an Essigsäure betrug 1,85 Mol; außerdem wurde Ameisensäure gefunden (etwa 0,6 Mol). Die Gesamtausbeute an Spaltprodukten entsprach 66% des eingesetzten Trimethylpyrons.

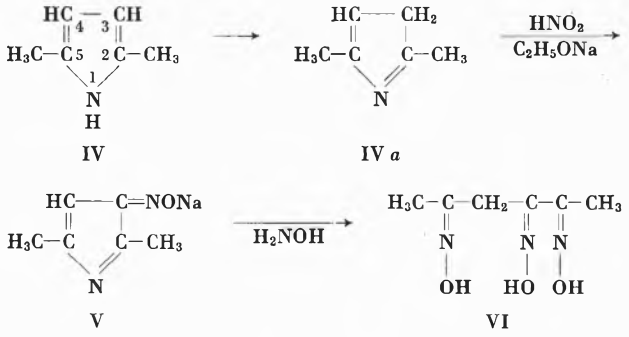
Die Ozonolyse des Pyrrols und einiger seiner Homologen

Pyrrol und seine Homologen besitzen in mancher Beziehung aromatischen Charakter, erweisen sich im allgemeinen aber als weniger gesättigt als Benzol und seine Derivate. Dem Pyrrol selbst wird die Iminstruktur I zugeschrieben. Es finden sich jedoch Anzeichen, daß bestimmte Pyrrolderivate nach einer Pyrrolenin-Struktur II oder III reagieren können.



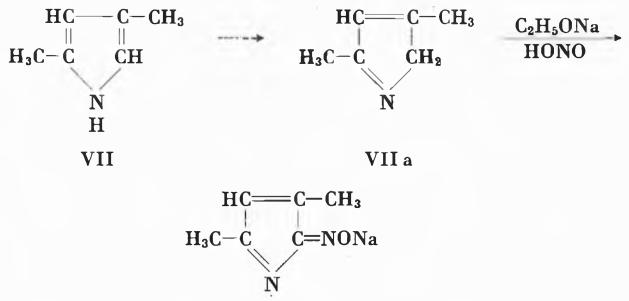
Angeli, Angelico und Calvello[54,55,56] haben 2,5-Dimethylpyrrol (IV) mit Amylnitrit und Natriumäthylat behandelt und dabei das Natriumsalz einer Isonitrosoverbindung erhalten, der sie die Struktur V zuschrieben, weil dieser Stoff in das Trioxim des Hexantrions-2,3,5 (VI) umgewandelt werden konnte.

[54] A. Angeli und F. Angelico, *R.H.L. (5) 11* (1902) II, 16.
[55] F. Angelico und E. Calvello, *Gazz. chim. ital. 31* (1901) II, 4.
[56] F. Angelico und E. Calvello, *Gazz. chim. ital. 34* (1904) I, 38.



IV IV *a* V VI

Sie nehmen daher an, daß 2,5-Dimethylpyrrol in dieser Reaktion nach der tautomeren Struktur IV *a* reagiert. Auch aus 2,4-Dimethylpyrrol (VII) wurde das Natriumsalz einer Isonitrosoverbindung erhalten, wobei ein analoger Reaktionsverlauf angenommen wurde:

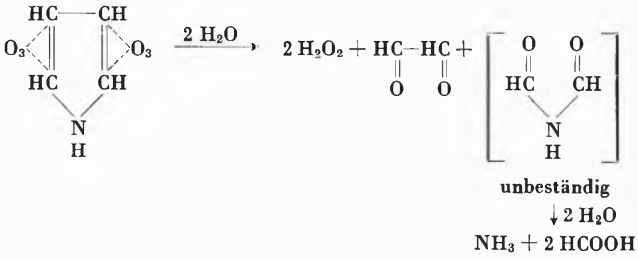


VII VII a

Später hat man versucht, durch physikalische Messungen eine Antwort auf die Frage zu erhalten, ob Pyrrol in tautomeren Formen vorkommt. Bonino, Manzoni-Ansidei und Pratesi[57] schlossen aus der Untersuchung des Ramanspektrums von Pyrrol und seinen Homologen, daß keine tautomeren Formen vorkommen. Lord und Miller[58] führten eine genaue Analyse des Raman- und Ultrarotspektrums von Pyrrol und einigen Deutero-Pyrrolen durch, und auch sie fanden keinen Hinweis für eine Tautomerie.

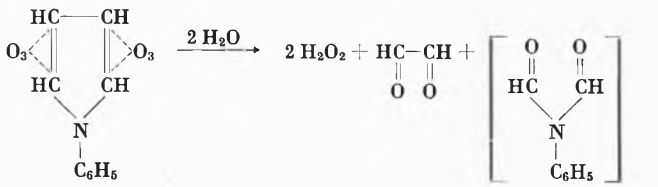
In Zusammenarbeit mit A. R. Gulje[59, 60] haben wir gefunden, daß die Ozoneinwirkung auf Pyrrol und seine Homologen befriedigend verläuft, wenn man die Reaktion bei −60 °C in trockenem, reinem Chloroform durchführt. Selbst bei dieser niedrigen Temperatur findet in mehr oder weniger großem Maße Verharzung statt. Trotzdem haben wir in allen von uns untersuchten Fällen die charakteristischen Abbauprodukte der Ozonolyse isolieren können.

Pyrrol verharzt bei der Ozonisierung; der Abbau des Ozonolyseproduktes liefert neben Ameisensäure und Ammoniak Glyoxal in einer Ausbeute von 15% (isoliert als bei 308° schmelzendes *p*-Nitrophenylosazon). Diese Abbauprodukte können aus der Imin-Formel des Pyrrols gebildet werden, wenn man annimmt, daß auf jede C=C-Bindung eine Ozonmolekel einwirkt und daß dann das gebildete Diozonid entsprechend nachstehendem Schema zerfällt:



unbeständig
↓ 2 H_2O
NH_3 + 2 HCOOH

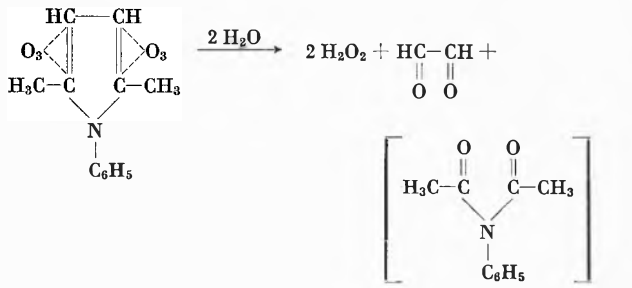
Bei der Ozonolyse von *N*-Phenylpyrrol erhielten wir außer Glyoxal (38%, als *p*-Nitrophenylosazon isoliert) Anilin in einer Ausbeute von 58% (in Form von Tribromanilin isoliert); Ameisensäure wurde qualitativ nachgewiesen. Dieses Ergebnis ist in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der Imin-Formel des Pyrrolringes:



unbeständig
↓ 2 H_2O
$C_6H_5NH_2$ + 2 HCOOH

Da die Ozoneinwirkung bei −60 °C stattfindet, wird die im *N*-Phenylpyrrol vorhandene Phenylgruppe durch Ozon fast nicht angegriffen.

1-Phenyl-2,5-dimethylpyrrol reagiert ebenfalls nach der Iminstruktur. In diesem Falle konnten wir nach Zufügung von Bromwasser zum Reaktionsprodukt 2,4-Dibromacetanilid in einer Ausbeute von 4,4% isolieren. Hieraus geht hervor, daß als Spaltprodukt bei der Ozonolyse Acetatanilid gebildet wird; offenbar wird unter den Versuchsbedingungen aus dem primär gebildeten Diacetylanilin eine Acetylgruppe abgespalten:



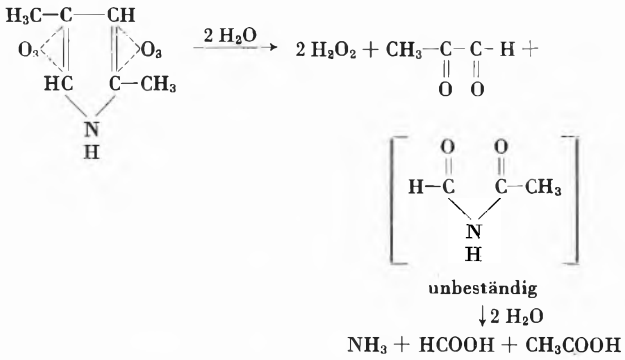
unbeständig
↓ H_2O
$C_6H_5NHCOCH_3$ + CH_3COOH

Bei der Ozonolyse von 2,4-Dimethylpyrrol (VII) entstehen Methylglyoxal, das als *p*-Nitrophenylosazon (Ausbeute 41%) und als Methylglyoxim (Ausbeute 36,5%) abgetrennt wurde, ferner Ameisensäure, Essigsäure, Am-

[57] G. B. Bonino, R. Manzoni-Ansidei und P. Pratesi, *Z. phys. Chem. (B) 22* (1933) 21.
[58] R. C. Lord jr. und F. A. Miller, *J. Chem. Physics* 10 (1942) 328.
[59] A. R. Gulje, Dissertation (Amsterdam 1950).
[60] J. P. Wibaut und A. R. Gulje, *Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch. (B) 1951*, 330.

moniak und Salpetersäure (0,8%), die als Nitron-nitrat ($C_{20}H_{16}N_4 \cdot HNO_3$) isoliert wurde*.

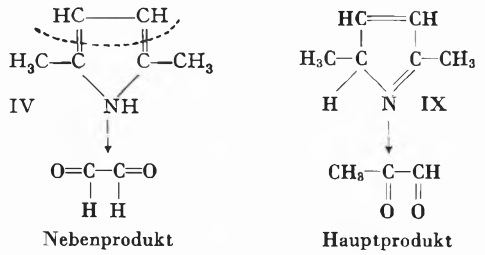
Dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit der Iminstruktur überein:



Wenn 2,4-Dimethylpyrrol teilweise entsprechend einer β-Pyrrolenin-Form (VII*b*) reagieren würde, müßte Acetylaceton als Abbauprodukt entstehen, das dann durch seine charakteristische blaue Kupferverbindung nachgewiesen werden könnte; wir konnten jedoch kein Acetylaceton nachweisen.

Bei der Ozonolyse von 2,5-Dimethylpyrrol entstehen Glyoxal und Methylglyoxal in einer Ausbeute von zusammen etwa 33%, wenn man sie als *p*-Nitrophenylosazone bestimmt. Isolierte man sie als Dioxime, dann betrug die Ausbeute an Glyoxal 3% und an Methylglyoxal 21%. Außerdem fanden wir Essigsäure, während 84% des Stickstoffes als Ammoniak gefunden wurden. Glyoxal kann aus der Iminstruktur IV gebildet werden. Dagegen muß Methylglyoxal aus einer Struktur entstanden sein, in der die Kohlenstoffatome 2 und 3 (bzw. 4 und 5) durch eine Einfachbindung verknüpft sind.

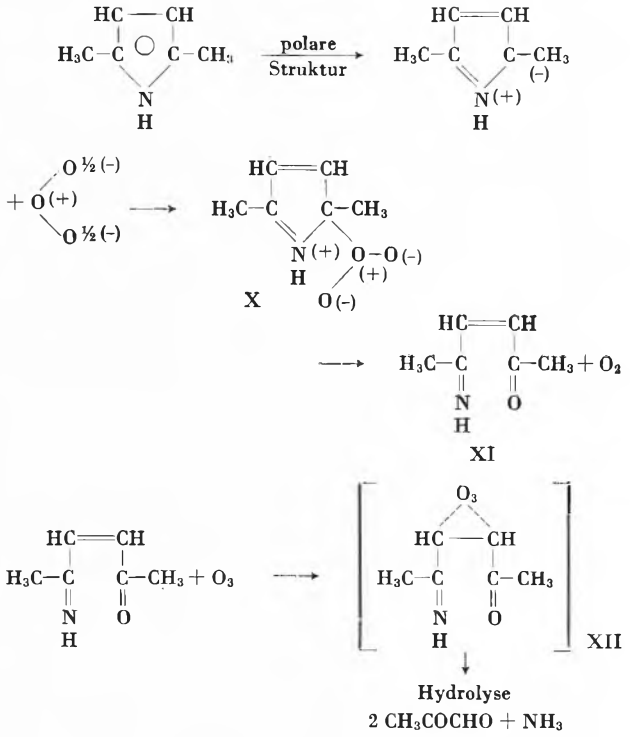
Man könnte zunächst vermuten, daß Methylglyoxal aus einer α-Pyrroleninstruktur IX entstanden ist, die aus der Iminstruktur durch Verschiebung eines Protons hervorgegangen sein könnte.



Es ist dann jedoch nicht einzusehen, wie der Stickstoff aus dieser Pyrroleninstruktur in Form von Ammoniak abgespalten werden sollte. Durch oxydative Spaltung der C=C-Bindung unter gleichzeitiger hydrolytischer Spaltung der C=N-Bindung würde aus der Pyrroleninstruktur α-Aminopropionsäure entstehen bzw. der entsprechende Aldehyd, aber kein Ammoniak.

Außerdem finden wir Methylglyoxal auch als Spaltprodukt von am Stickstoff substituierten 2,5-Dimethylpyrrolen; hier ist ein Übergang in eine Pyrrolenin-Form nicht möglich. Bei der Ozonisierung von 1,2,5-Dimethylpyrrol tritt selbst bei −60 °C eine starke Verharzung ein; als Ozonolyseprodukte fanden wir geringe Mengen Glyoxal sowie Methylglyoxal; die gleichen Spaltprodukte entstehen in etwas besserer Ausbeute auch bei der Ozonolyse von 1-Äthyl-2,5-dimethylglyoxal. In beiden Fällen entsteht mehr Methylglyoxal als Glyoxal.

Nimmt man an, daß die Ozoneinwirkung auf Pyrrol nach einem elektrophilen Mechanismus verläuft, so läßt sich ein Reaktionsschema aufstellen, das mit den Versuchsergebnissen in Einklang steht. Wir nehmen an, daß die erste Ozonmolekel mit einem α-Kohlenstoffatom des Pyrrolringes reagiert; auch bei der Nitrierung von Pyrrol, die als elektrophile Reaktion betrachtet werden darf, tritt der Substituent in α-Stellung ein. Weiterhin nehmen wir an, daß eine Molekel Sauerstoff aus dem primären Additionsprodukt X abgespalten wird, während das dritte Sauerstoffatom unter Aufbrechung der C=N-Bindung an das α-Kohlenstoffatom gebunden wird. Das hypothetische Zwischenprodukt XI wird nun an der C=C-Bindung eine zweite Ozonmolekel anlagern. Hydrolyse des hypothetischen Zwischenproduktes XII führt zu Methylglyoxal und Ammoniak.



Nach diesem Schema entsteht aus am Stickstoff alkylierten Pyrrolen an Stelle von Ammoniak Alkylamin.

* Die Bildung einer kleinen Menge Salpetersäure zeigt, daß in geringem Maße eine Oxydation des Stickstoffs stattgefunden hat.

Diese Auffassung, die vorläufig als Arbeitshypothese zu betrachten ist, stimmt auch mit quantitativen Messungen überein. Die Ozoneinwirkung auf Pyrrol und seine Homologen verläuft selbst bei −60° sehr schnell; es ist nicht möglich, die Reaktionsgeschwindigkeit zu messen. Wir haben aber für fünf Pyrrolhomologe bestimmt, wieviel Ozon aufgenommen wird und wieviel Ammoniak oder Methylamin entstehen. Es zeigt sich, daß je Mol Pyrrolderivat 1,6 bis 1,67 Mol Ozon aufgenommen werden, während 0,8 bis 0,84 Mol Ammoniak gebildet werden. Dieses stimmt mit dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus überein. Auch die Iminform des Pyrrols müßte 2 Molekeln Ozon aufnehmen und eine Molekel Ammoniak liefern. Das Verhältnis zwischen der aufgenommenen Ozon- und der entstandenen Ammoniakmenge stimmt demnach mit der Erwartung überein. Daß nicht genau 2 Molekeln Ozon aufgenommen und eine Molekel Ammoniak gebildet wird, dürfte wohl Nebenreaktionen zuzuschreiben sein.

Bei der Ozonolyse von 2,3-Dimethylpyrrol fanden wir Dimethylglyoxal (12%), Methylglyoxal (4,5%) und etwas Glyoxal. Dimethylglyoxal und Methylglyoxal entstehen auch bei der Ozonolyse von 1-Äthyl-2,3-dimethylpyrrol.

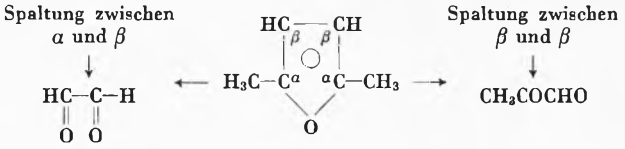
Ozonolyse von Furanen[61]

Mein Mitarbeiter JIBBEN[62] hat der Ozoneinwirkung auf Furan und dessen Methylverbindungen sowie den Abbauprodukten der Ozonolyse eine ausführliche Untersuchung gewidmet. Furan und seine Methylhomologen reagieren in Chloroformlösung bei −60° sehr rasch mit Ozon, wobei sehr explosive Ozonide entstehen. Furan und seine Methylhomologen nehmen durchschnittlich 1,6 Mol Ozon je Mol Furan auf.

Wir haben die Ozonide durch Reduktion mit Jodwasserstoff abgebaut; die hierbei gebildeten Dicarbonylverbindungen wurden in die entsprechenden *p*-Nitrophenylosazone übergeführt. Diese wurden chromatographisch aufgetrennt und durch spektrographische Messungen quantitativ bestimmt. Neben Dicarbonylverbindungen entstehen bei der Ozonolyse auch Essigsäure und in einigen Fällen Ameisensäure. Die Ozonolyse des Furans selbst liefert Glyoxal (etwa 46%) und Ameisensäure. Aufschlußreiche Ergebnisse bietet die Ozonolyse der Methylfurane.

Als Spaltprodukte der Ozonolyse von 2,5-Dimethylfuran haben wir Glyoxal (0,2 Mol) sowie Methylglyoxal (0,28 Mol) gefunden, daneben Essigsäure und Ameisensäure. Die Bildung von Methylglyoxal deutet darauf hin, daß bei der Spaltung des Furanringes eine Bindung zwischen einem α- und einem β-Kohlenstoffatom erhalten geblieben ist.

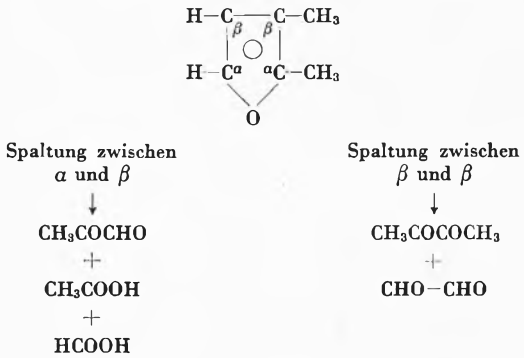
[61] J. P. WIBAUT, *Kon. Ned. Akad. Wetensch., Verslagen der Afd. Natuurkunde 59* (1950) Nr. 7.
[62] B. P. JIBBEN, Dissertation (Amsterdam 1954).



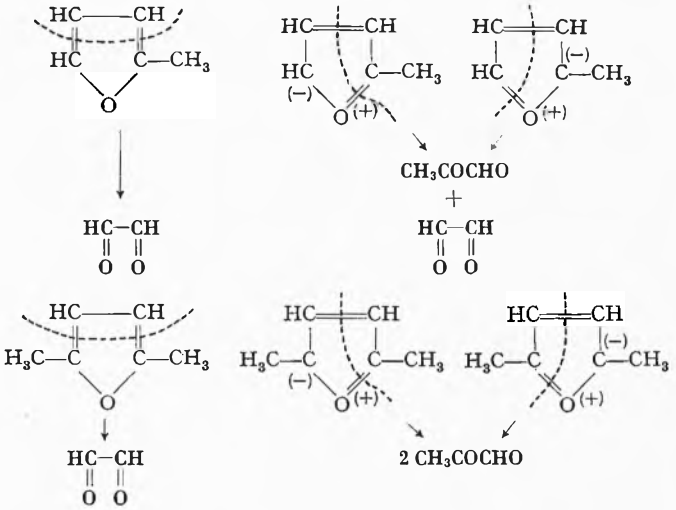
Analoge Ergebnisse haben wir bei der Ozonolyse des 2,3,5-Trimethylfurans gefunden, wobei Methylglyoxal und Dimethylglyoxal entstehen.

Bei der Ozonolyse von 2,3-Dimethylfuran entstehen drei Carbonylverbindungen, nämlich:

Glyoxal (0,1 Mol), Methylglyoxal (0,13 Mol) und Dimethylglyoxal (0,07 Mol).



Zur Erklärung dieser Versuchsergebnisse könnte man annehmen, daß der Furanring auch nach einer polaren Struktur reagieren kann:



Da in der polaren Form nur eine C=C-Bindung vorhanden ist, erklärt diese Formulierung auch den Verbrauch von nur ~ 1,6 Mol Ozon pro Mol Furan.

Zusammenfassung

Durch die Erforschung der Ozonolyse ist ein tieferer Einblick in den Bindungszustand aromatischer und heterozyklischer Ringsysteme gewonnen worden, wenn auch noch verschiedene Fragen der Lösung harren.

Gemeinsamer Markt und europäische Freihandelszone

Einige Aspekte, vom Standpunkt der chemischen Industrie der Schweiz aus gesehen

Von Dr. J. Egli

Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

I

1. Der Vertrag über die Errichtung einer europäischen Wirtschaftsgemeinschaft (Römer Vertrag) vom 25. März 1957 stellt ein derart umfassendes, von der Idee einer europäischen Integration getragenes Werk dar, daß man heute noch in keiner Weise sagen kann, was für wirtschaftliche Konsequenzen daraus eintreten werden und wie weit sich der Vertrag überhaupt verwirklichen läßt. Vorerst einmal ist festzuhalten, daß er recht viele Bestimmungen enthält, die sich in programmatischer Weise mit dem zu erreichenden Ziel befassen, die aber recht wenig darüber aussagen, auf welchem Wege und mit welchen Mitteln dieses erreicht werden soll.

Der Vertrag ist von Deutschland, Frankreich, Italien und den Niederlanden bereits ratifiziert worden, Belgien-Luxembourg werden im Herbst folgen. Eine Gefahr, daß nicht sämtliche Staaten ratifizieren, besteht praktisch nicht. Es darf daher angenommen werden, daß der Vertrag spätestens auf den 1. Januar 1958 in Kraft tritt.

Die wesentlichen Ziele des Vertrages sind, stichwortartig aufgezählt, folgende: Errichtung eines *gemeinsamen Zolltarifs nach außen* und *sukzessiver Abbau der Zollschranken nach innen in einer Zeit von zwölf bis fünfzehn Jahren; Beseitigung der mengenmäßigen Ein- und Ausfuhrbeschränkungen;* Führung einer *gemeinsamen Handelspolitik; freier Personen-, Dienstleistungs- und Kapitalverkehr; gemeinsame Politik* auf dem Gebiete der *Landwirtschaft,* des *Verkehrs; Schutz* gegen Verfälschungen des freien *Wettbewerbes,* Maßnahmen zur Behebung von Störungen der *Zahlungsbilanzen,* Schaffung eines *Sozialfonds,* Errichtung einer *Investitionsbank* usw. Diese reine Aufzählung zeigt, wie gewaltig das Programm ist, welches die sechs Staaten in Aussicht nehmen. Man kann sich mit dem Gedanken nur schwer vertraut machen, daß sich diese Ziele in einer relativ so kurzen Zeit erreichen lassen, und muß sich fragen, ob sie wirtschaftlich überhaupt verwirklicht werden können. Diese Skepsis wird eigentlich noch größer, wenn man sich bewußt wird, daß letztes Ziel dieses Vertrages nicht bloß die wirtschaftliche Integration ist, sondern der politische und wirtschaftliche Zusammenschluß zu einem Vereinigten Europa.

2. Der Idee einer *europäischen Freihandelszone* liegt wenigstens teilweise ebenfalls eine politische Überlegung zugrunde. Der Gemeinsame Markt der sechs Staaten birgt nämlich die Gefahr in sich, Europa wirtschaftlich – und bis zu einem gewissen Grade vielleicht auch politisch – in zwei Teile zu trennen. Daß daraus kaum eine Stärkung des wirtschaftlichen Potentials Europas zu erwarten ist, sondern eine Schwächung, ist einleuchtend. Die angestrebte Stärkung gegenüber dem Ostblock und den USA im Sinne einer dritten Macht dürfte daher vermutlich allein durch den Gemeinsamen Markt nicht eintreten. Diese Beweggründe haben zur Idee einer Freihandelszone geführt, die einstweilen unter den siebzehn OECE-Staaten vorgesehen ist, die aber grundsätzlich auch anderen Staaten offenstehen wird. In diese Freihandelszone hinein soll nun das territorial kleinere, aber in der Zielsetzung viel weitergehende Gebilde des Marché Commun gebettet werden. Die Verhandlungen werden in drei Arbeitsgruppen in der OECE in Paris geführt.

Die *Ziele der Freihandelszone* sind der Abbau der Zölle nach innen (wie beim Marché Commun); nach außen, d. h. Drittstaaten gegenüber, soll jedes Land indessen den eigenen Zolltarif anwenden können. Ferner sollen die mengenmäßigen Ein- und Ausfuhrbeschränkungen fallen. Über diese Postulate ist man sich im Prinzip einig. Größte Gegensätze bestehen indessen über die Frage, welche weiteren Punkte im Freihandelszonenstatut ebenfalls geregelt werden sollen. Hier zeichnen sich bereits zwei Lager ab: einerseits die Gruppe der sechs Staaten des Marché Commun, die praktisch alle wesentlichen Bestimmungen ihres Vertrages auch in einem Freihandelszonenstatut sehen möchten, anderseits die übrigen Staaten, bei denen die Einstellung je nach der politischen Schattierung ihrer Regierungen in einem Mehr oder Weniger besteht. Am extremsten ist die Schweiz, die in diesem Statut nichts anderes haben möchte als Bestimmungen über den Zollabbau und die Beseitigung der quantitativen Ein- und Ausfuhrbeschränkungen.

II. Beurteilung einzelner Fragen, wie sie sich vom Gesichtspunkt der schweizerischen chemischen Industrie aus ergeben

1. Eine eingehende Prüfung der grundsätzlichen Frage über die Nützlichkeit einer Freihandelszone führt zum Schlusse, daß eine in einer vernünftigen Konzeption errichtete Zone zu begrüßen ist. Die schweizerische chemische Industrie hat sich daher für eine aktive Mitarbeit der Schweiz an den multilateralen Verhandlungen ausgesprochen, immerhin ist von allem Anfang an darauf hingewiesen worden, daß die ganze Sache zwar positive Aspekte zeige, daß man aber die Prüfung mit der nötigen Skepsis vornehmen müsse. Der Verhandlungsgang in Paris während der letzten Monate hat die Begründetheit dieser Skepsis bestätigt.

2. Der *Zollabbau* wird mit den Bestimmungen im Marché Commun koordiniert werden müssen. Dieser erfolgt in drei Etappen zu vier Jahren mit Verlängerungsmöglichkeiten (total fünfzehn Jahre). Jede Etappe ist wieder in drei Stufen eingeteilt. Der Abbau beträgt zuerst 10% des Ausgangszollsatzes, hernach jeweilen 10% der Gesamtzollbelastung, wobei jedes Produkt mindestens eine Reduktion von 5% erfahren muß.

Vom Standpunkte der chemischen Industrie aus gesehen, würde es begrüßt, wenn durchwegs eine *lineare Reduktion* bei jeder Zollposition vorgesehen werden könnte, d. h. es soll bei jeder Position jeweilen prozentual gleichviel abgebaut werden. Diese Methode würde vermutlich viele innerstaatlichen Diskussionen vermeiden, nämlich die Auseinandersetzung, ob dieses oder jenes Produkt in jeder Phase einen stärkeren oder weniger starken Zollabbau erfahren soll.

3. *Ausgangspunkt für den Zollabbau* sind gemäß Römer Vertrag die Zollsätze, wie sie am 1. Januar 1957 bestanden haben. Dies würde für die Schweiz bedeuten, daß der jetzt geltende Tarif als Basis zu verwenden wäre. Ein solches Vorgehen ist aber für die Schweiz und auch die chemische Industrie völlig unannehmbar. Abgesehen davon, daß die zurzeit geltende Nomenklatur unbrauchbar ist, sind die Zollsätze in keiner Weise den heutigen Verhältnissen angepaßt. Der Bundesrat hat daher an die Bereitschaft zur aktiven Mitarbeit in der OECE die Bedingung geknüpft, daß der neue, kürzlich veröffentlichte schweizerische Tarifentwurf als Grundlage verwendet werden muß. In der gleichen Lage befindet sich auch Österreich. Es bleibt zu hoffen, daß diesem Begehren entsprochen wird.

Aber auch, wenn der neue Tarif die Basis bildet, sind die schweizerischen Zollansätze im Vergleich zu anderen Ländern immer noch sehr tief. Die Ausgangslage für den Zollabbau ist daher gemäß den heutigen Verhältnissen in jedem Lande verschieden.

In der Schweiz ist daher die Idee des «taux plancher» aufgekommen. Darunter versteht man die Forderung, daß in den ersten Abbauetappen diejenigen Positionen keinen Abbau erfahren sollen, die einen wertmäßigen Zollansatz von weniger als 10 bis 12% aufweisen. Im Sinne eines gerechten Ausgleiches und insbesondere mit Rücksicht auf die Lage der inlandorientierten Industrie ist dieses Postulat von der chemischen Industrie unterstützt worden.

Die Aussichten auf Durchsetzung des Begehrens eines «taux plancher» dürften indessen gering sein. Falls die Sache negativ verläuft, zieht die Schweiz in Erwägung, ob sie wenigstens für eine Anzahl besonders wichtiger Produkte vorerst eine Ausnahmebehandlung verlangen soll. Für die chemische Industrie ist diese Frage von einer gewissen Bedeutung. Es sei daran erinnert, daß die schweizerische Fabrikation von Großchemikalien sehr wahrscheinlich bei einem Wegfall der Zollschranken von der großen ausländischen Konkurrenz stark bedrängt werden wird. Unter Umständen heißt dies, daß gewisse schweizerische Betriebe in ihrer Existenz bedroht werden und daß die chemische Industrie in einer Freihandelszone in einem solchen Falle ihre Großchemikalien ganz oder teilweise aus dem Ausland beziehen müßte. Im Falle von kriegerischen Ereignissen oder sonstiger Spannungen mit einem Versiegen der ausländischen Versorgungsquellen und einer Störung der Zufahrtswege würde sich die ganze chemische Industrie in einer unhaltbaren Lage befinden. Die Grundlage ihrer Produktion wäre dadurch in vermehrtem Maße in Frage gestellt. Daher muß versucht werden, wichtigen Industrien des Inlandes beizustehen, damit sie auch in einer Freihandelszone bestehen können. Als vorübergehende Maßnahme hat man etwa an den Zollschutz gedacht, nämlich dann, wenn sich das Postulat des «taux plancher» oder der Ausnahmeliste verwirklichen ließe. Es muß aber mit aller Entschiedenheit betont werden, daß ein solcher Zollschutz wirklich nur eine vorübergehende Maßnahme von einigen Jahren sein könnte. Die Erhaltung gewisser wichtiger Inlandindustrien im Sinne einer Dauerlösung muß somit mit anderen Mitteln als dem Zollschutz angestrebt werden. Sobald einmal die Umrisse des Freihandelszonenstatuts näher bekannt sind, wird diese Frage ernsthaft auch in der chemischen Industrie geprüft werden müssen; befriedigende Lösungen zu finden, wird nicht eine ganz einfache Sache sein.

4. *Ursprung der Ware.* Dies ist eines der Hauptprobleme, die zurzeit in Behandlung sind. Es ist von sehr großer Bedeutung, für ein befriedigendes Funktionieren einer Freihandelszone überhaupt.

Der Römer Vertrag enthält keine direkten Bestimmungen über den Ursprung. Solche Vorschriften sind deshalb nicht notwendig, weil die sechs Staaten nach innen die Zölle abbauen und nach außen einen gemeinsamen Tarif errichten. Die Gefahr einer *Distorsion* besteht daher im Gemeinsamen Markt nicht. Unter Distorsion versteht man die Umgehung der Zollschranken in der Weise, daß eine Ware in dem Lande mit dem tiefsten Zollsatz eingeführt wird, um sie hernach in das Bestimmungsland mit höherem Tarif weiterzuleiten (Zollumgehung) oder um zufolge der günstigeren Bezugsmöglichkeit (tieferer Zoll) kostenmäßig günstigere Voraussetzungen für die Produktion zu haben, was ferner die Verlagerung von Industrien beeinflussen könnte. Die Gefahr der Distorsion besteht nun wenigstens theoretisch, bis zu einem gewissen Grade auch praktisch, in einer Freihandelszone, wo ja bekanntlich jedes Mitglied die Möglichkeit haben soll, den eigenen Zolltarif weiterhin anwenden zu können. Um die Distorsion zu beheben, muß in der Zone daher dafür gesorgt werden, diejenigen Waren ausdrücklich zu bezeichnen bzw. zu kennzeichnen, die Zollfreiheit innerhalb des Zonengebietes genießen sollen. Diesem Zweck dient das zu schaffende Ursprungszeugnissystem. Mit anderen Worten, jede Ware, die innerhalb der Freihandelszone von einem Land zum anderen verbracht wird und Zollfreiheit genießen will, muß von einem Ursprungszeugnis begleitet sein, welches

bestätigt, daß es sich um Zonenware, d. h. nationalisierte Ware, handelt.

Das in einer Freihandelszone zu schaffende Ursprungszeugnissystem muß vor allem zwei Grundregeln beachten:

a) Die Ursprungskriterien müssen für alle Mitgliedstaaten *die gleichen* sein, und sie müssen zudem für alle *verbindlich* sein. Trotz dieser Grundregel, die eine Gleichbehandlung sicherstellen soll, wird damit gerechnet werden müssen, daß bei der Verschiedenheit der Mitglieder und der unterschiedlichen Zuverlässigkeit ihrer Verwaltungen wesentliche Abweichungen in der praktischen Durchführung eintreten werden.

b) Die Ursprungskriterien dürfen ferner den zwischenstaatlichen Warenverkehr nicht hindern. Es darf kein großer administrativer Aufwand eintreten, und es muß verhindert werden, daß das Ursprungszeugnissystem als Mittel zu protektionistischen Machenschaften verwendet wird.

Die Verhandlungen über die Ursprungskriterien sind in der OECE noch nicht sehr weit gediehen. Eine große Zahl wichtiger Fragen sind noch völlig offen. Aus einem ersten Entwurf über die Behandlung des Ursprungs lassen sich drei Bedingungen erkennen, wovon eine wenigstens erfüllt sein muß, um für eine Ware die Zonenursprungsberechtigung beanspruchen zu können.

A. *Erste Bedingung.* Eine Ware wird in der Zone erzeugt; z. B. Bodenprodukte, Produkte des Bergbaues usw. Solche Waren sind stets Zonenware und haben Anspruch auf ein Ursprungszeugnis. Irgendwelche Schwierigkeiten bei der Feststellung des Ursprungs der Ware dürften hier nicht auftreten.

B. *Zweite Bedingung.* Aus Rohstoffen oder Zwischenprodukten, *die ganz oder teilweise von außerhalb der Zone stammen,* werden im Sinne des Prinzips der völligen Umwandlung neue Produkte erzeugt (Transformationsregel).

Es gilt nun zu definieren, was unter der völligen Umwandlung oder «transformation complète» zu verstehen ist. In der schweizerischen chemischen Industrie hat man nach einer Formel gesucht, die es den maßgebenden Instanzen (Ursprungszeugnisstellen und Zollbehörden) erlauben sollte, gestützt darauf ihre Tätigkeit ausüben zu können. Diese Formel, welche den schweizerischen Behörden zuhanden der OECE vorgeschlagen wurde, besteht aus einer allgemeinen Definition und einer detaillierten Liste, welch letztere für jede in Frage kommende Position der Brüsseler Nomenklatur den Umwandlungsprozeß angibt. Die generelle Definition lautet folgendermaßen:

Produkte der chemischen Industrie (Abschnitt VI und VII der Brüsseler Nomenklatur) müssen, damit sie als Erzeugnisse der Freihandelszone gelten, folgende Bedingungen erfüllen:

1. innerhalb der Freihandelzone durch chemische, biochemische und/oder physikochemische Umwandlung von Ausgangsstoffen erhalten werden,
2. sich von den Ausgangsstoffen durch neue Eigenschaften und/oder neue Verwendungsmöglichkeiten unterscheiden.

a) Unter «chemischer Umwandlung» sind die durch die in der chemischen Verfahrenstechnik gebräuchlichen Methoden erzielten Änderungen der molekularen Struktur oder Konfiguration der Ausgangsstoffe zu verstehen.

b) Unter «biochemischer Umwandlung» sind die durch Einwirkung von Lebewesen und/oder Fermenten erzielten Änderungen der molekularen Struktur oder Konfiguration der Ausgangsstoffe zu verstehen.

c) Unter «physikochemischer Umwandlung» sind die durch die in der chemischen Verfahrenstechnik gebräuchlichen physikalischen Methoden erzielten Zustandsänderungen der Materie zu verstehen; nämlich durch

adsorptive Ionentrennung
Kristallstrukturänderung
Stofftrennung durch Extraktion
Überführung in kolloidale Verteilung
(Dispergierung, Emulgierung, Suspendierung).

Durch diese Formel wird die Produktion der schweizerischen chemischen Industrie, soweit es sich um völlige Umwandlungen handelt, gedeckt, und zwar in einer etwas liberaleren Weise, als dies gemäß den heutigen schweizerischen Ursprungskriterien der Fall ist.

Die Detailliste der Umwandlungsprozesse (Transformationsliste genannt) enthält etwa 140 Positionen. Der Aufbau und die Formulierung der einzelnen Arbeitsvorgänge sind unter Zugrundelegung der oben angeführten allgemeinen Definition erfolgt. Nachfolgend werden zum besseren Verständnis drei Beispiele angeführt.

Tarifnummer der Brüsseler Nomenklatur	Endprodukt	Fabrikationsprozeß
28.04	Wasserstoff; Edelgase; andere Nichtmetalle	Chemische Umwandlung eines in den Kapiteln 25, 26, 27, 28, 29 und 44, mit Ausnahme von Position Nr. 28.04, genannten Ausgangsstoffes
29.05	Zyklische Alkohole, ihre Halogen-, Sulfo-, Nitro- und Nitrosoderivate	Chemische und/oder biochemische Umwandlung von in den Kapiteln 13, 15, 27, 29, 33, 38 des Tarifs genannten Ausgangsstoffen
32.01	Pflanzliche Gerbstoffauszüge	Physikochemische Umwandlung eines in der Tarifnummer 13.01 genannten Ausgangsstoffes

C. *Dritte Bedingung.* Aus Rohstoffen oder Zwischenprodukten, die ganz oder teilweise von außerhalb der Zone stammen, wird eine Ware produziert, deren Fabrikationsprozeß innerhalb der Zone die Bedingung der völligen Umwandlung (wie in lit. B skizziert) nicht erfüllt, die aber, berechnet am Exportpreis, einen zonenfremden Anteil von weniger als 50% aufweist. Mit anderen Worten, der Zonenanteil (bestehend aus Material, Arbeit und Gewinn) muß 50% oder mehr betragen. Man spricht in diesem Fall von der sogenannten *Prozentsatzregel.* Die Berechnung erfolgt nach der *Subtraktionsmethode,* was an folgendem Beispiel gezeigt werden soll.

Exportpreis	– zonenfremder Anteil	= Zonenanteil
Fr. 500.–	Fr. 200.–	Fr. 300.–
100%	40%	60%

Für die schweizerische chemische Industrie ist die Anerkennung der Ursprungsberechtigung gemäß der Transformationsregel von zentraler Bedeutung. Sie hat u. a. den großen Vorteil, daß nicht in jedem Falle die Prozentsatzrechnung gemacht werden muß; sie erfordert daher für die Kontrollorgane weniger Einblick in den geheimen Produktions- und Geschäftsbereich der einzelnen Firma. Ein wesentlicher Vorteil einer solchen Lösung besteht ferner darin, daß über den Ursprung der Ausgangsprodukte keine Nachforschungen angestellt werden müssen, da der Fabrikationsprozeß (vollständige Umwandlung) das allein maßgebende Kriterium darstellt.

Neben der Transformationsregel, die primär anzuwenden ist, soll als sekundäre Regel diejenige des Prozentsatzes herangezogen werden können, und zwar dann, wenn die Transformationsregel außer Betracht fällt. Eine solche Lösung könnte den Interessen der schweizerischen chemischen Industrie gerecht werden. Leider gibt ein Großteil der in der OECE zusammengeschlossenen Staaten bis jetzt der Prozentsatzregel den Vorzug, allerdings ohne triftige Gründe anführen zu können. Es wird daher noch großer Anstrengungen bedürfen, um die von der schweizerischen chemischen Industrie befürwortete Lösung allgemein zur Anerkennung zu bringen.

Noch ein Wort zur sogenannten *Rohstoffliste.* Um das Ursprungszeugnissystem zu erleichtern, ist vorgesehen, Rohstoffe, die für die Produktion in der Zone von einer gewissen Bedeutung sind, die aber innerhalb der Zone nicht in genügender Menge gefunden werden können, auf eine Rohstoffliste zu setzen. Solche Rohstoffe gelten als Zonenware, auch wenn sie von außerhalb der Zone bezogen werden. Dies ist insbesondere bei der Bestimmung der Nationalität eines Produktes nach der Prozentsatzregel wichtig. Für die Schweiz ist diese Liste für einzelne Industriezweige von einiger Bedeutung.

Im Zusammenhange mit den Ursprungskriterien steht auch die Frage der *Ursprungszeugnisstellen* und der *Ursprungskontrolle.* In der OECE stehen sich mit Bezug auf die Ausstellung der Ursprungszeugnisse zwei verschiedene Auffassungen gegenüber. Die eine unter Führung Englands stellt sich auf den Standpunkt, daß der Produzent einer Ware bzw. der Exporteur eine sogenannte Ursprungsdeklaration abzugeben habe. Es ist dann Sache der Zollbehörde des Importlandes, die Richtigkeit dieser Deklaration zu prüfen. Das andere System, welches von Frankreich, den Benelux und auch der Schweiz vorgeschlagen wird, besteht darin, daß die Ursprungszeugnisse auf Grund erfolgter Abklärungen von offizieller Seite oder von Handelskammern, die vom Staate zu beauftragen sind, ausgestellt werden. Dieses System entspricht im großen und ganzen der heutigen Regelung in der Schweiz. Wenn die schweizerischen Begehren bezüglich einer Transformationsliste in Paris akzeptiert werden sollten, besteht wohl kaum eine andere Möglichkeit, als die Erteilung der Ursprungszeugnisse durch eine staatliche oder staatlich beauftragte Stelle vornehmen zu lassen.

Mit Bezug auf die Ursprungszeugniskontrolle bestehen ähnliche Meinungsverschiedenheiten. Großbritannien stellt sich auf den Standpunkt, die Kontrolle sei von der Zollbehörde des Importlandes vorzunehmen, die beim Exporteur direkt oder über die Behörde des Exportlandes entsprechende Rückfragen über den Ursprung stellen kann. Einige Länder, so auch die Schweiz, sind der Auffassung, daß ein offizielles Ursprungszeugnis den Importbehörden in der Regel genügen sollte. Nur wenn begründeter Verdacht besteht, daß die im Ursprungszeugnis abgegebene Erklärung nicht der Richtigkeit entspricht, soll die Zollbehörde des Importlandes Rückfragen stellen können. Dazu kommt, daß die Rückfrage auf keinen Fall direkt beim Exporteur erfolgen darf, sondern einzig über die zuständige Behörde des Exportlandes.

5. Konkurrenzregeln. Der Römer Vertrag enthält Bestimmungen über den freien Wettbewerb, die vom amerikanischen Antitrustrecht inspiriert sind und praktisch alles unter Verbot stellen, was den freien Wettbewerb in irgendeiner Weise beeinflussen könnte. So sind *unvereinbar mit dem Gemeinsamen Markt und daher verboten: Alle Vereinbarungen und aufeinander abgestimmte Verhaltungsweisen, welche den Handel zwischen den Mitgliedstaaten zu beeinträchtigen geeignet sind und eine Verhinderung, Einschränkung oder Verfälschung des Wettbewerbes innerhalb des Gemeinsamen Marktes bezwecken oder bewirken (Art. 85).* Als Beispiele mögen dienen

- Mittelbare oder unmittelbare Festsetzung der An- und Verkaufspreise oder sonstiger Geschäftsbedingungen.
- Einschränkung oder Kontrolle der Produktion, des Absatzes, der technischen Entwicklung oder der Investitionen.
- Aufteilung der Märkte oder der Versorgungsquellen.
- Anwendung unterschiedlicher Bedingungen bei gleichwertigen Leistungen gegenüber Handelspartnern, wodurch diese im Wettbewerb benachteiligt werden.

Solche Vereinbarungen und Beschlüsse sind von Rechts wegen nichtig. Ähnliche Bestimmungen sind im übrigen auch für die Monopole aufgestellt worden.

In den OECE-Gremien, die sich mit der Errichtung der Freihandelszone befassen, wird die Frage geprüft, welche Bestimmungen über die freie Konkurrenz in ein Freihandelszonenstatut aufzunehmen sind. Die Auffassungen der einzelnen Länder weichen stark voneinander ab. Es gibt Länder und Ländergruppen, deren Vorschläge praktisch auf eine integrale Übernahme der Bestimmungen des Römer Vertrages hinauslaufen. Andere Staaten wieder, darunter auch die Schweiz, stellen sich auf den Standpunkt, derartige Bestimmungen seien im Vertrag über eine Freihandelszone nicht notwendig; jeder Staat solle diese Frage nach seinem Gutdünken regeln.

Das Problem der Konkurrenzregeln ist für die Schweiz und besonders für die chemische Industrie von ganz besonderer Bedeutung. Wenn solche Bestimmungen, wie sie der Römer Vertrag enthält, ins Vertragswerk über die Freihandelszone aufgenommen werden, dann werden auf dem Wege über internationale Vereinbarungen für die Schweiz Rechtssätze über Kartelle und Monopole verbindlich, wie sie kürzlich im Rahmen der Kartellinitiative vom Bundesrat und dem Parlament abgelehnt worden sind und wie sie im Januar 1958 hoffentlich auch vom Volke verworfen werden. Es gilt also, in Paris hart zu bleiben und zu hoffen, die schließliche Lösung werde nicht eine Verbotsgesetzgebung, sondern allerhöchstens eine gemäßigte Mißbrauchsgesetzgebung sein.

6. Ausweichsklausel (clause de sauvegarde). Darunter ist das Recht eines Staates zu verstehen, einzelne Regeln des Freihandelszonenstatuts nicht respektieren zu müssen, sobald er sich in wirtschaftlichen Schwierigkeiten befindet. Von großer Wichtigkeit ist es nun, diese Ausweichsfälle klar zu umschreiben und möglichst einzuschränken. Die schweizerische chemische Industrie vertritt die Auffassung, daß eine solche Klausel nur für wirkliche Zahlungsbilanzschwierigkeiten geschaffen werden darf, und auch in diesem Falle soll die Ausnahmebewilligung nur für relativ kurze Zeit und unter ganz bestimmt umschriebenen Bedingungen gewährt werden.

7. Institutionen einer Freihandelszone. Sollten sich die Pläne der Freihandelszone verwirklichen lassen, muß geklärt werden, welche verwaltungsmäßige Organisation ihr gegeben werden soll. Die chemische Industrie der Schweiz ist eindeutig zum Schlusse gekommen und hat entsprechende Anträge gestellt, daß keine neue übernationale Organisation geschaffen werden soll, sondern daß es wohl am besten ist, die OECE entsprechend um- und auszugestalten. Diese hat sich bereits bewährt und könnte die Aufgabe ohne weiteres übernehmen. Die Umgestaltung müßte allerdings so erfolgen, daß der privaten Wirtschaft in vermehrtem Maße und auf höherer Ebene als bis anhin ein direktes Mitspracherecht eingeräumt wird.

Die Frage, ob die chemische Industrie der Schweiz einem Vertrag über eine Freihandelszone zustimmen kann oder nicht, wird vom Vertragsinhalt abhängen und kann erst im gegebenen Zeitpunkt, d. h. auf Grund des genauen Textes, endgültig geprüft werden. Wesentlich für die abschließende Stellungnahme wird sein, in welchem Geiste der Vertrag abgeschlossen wird, welche Lösungen für den freien Wettbewerb, den Ursprung einer Ware, die «clause de sauvegarde» sowie für die Institutionen schließlich gefunden werden, ob sie mit der schweizerischen Konzeption in Einklang zu bringen sind oder nicht und ob sie der Schweiz und den einzelnen Industrien des Landes Verpflichtungen auferlegen, die als tragbar empfunden werden. Es bleibt daher zu hoffen, daß keine extremen Lösungen, sondern solche vereinbart werden, die den besonderen Verhältnissen in den OECE-Ländern angemessen Rechnung tragen und die Grundlage für eine künftige tatsächliche Stärkung der europäischen Wirtschaft bilden.

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Die Messung der Dichte poröser und pulveriger Stoffe*

Die Dichte (das spezifische Gewicht) ist bekanntlich eine wesentliche Eigenschaft der Stoffe, und ihre Messung wird deshalb häufig für Untersuchungen und Kontrollen verwendet. Bei Flüssigkeiten macht die Dichtemessung keine Schwierigkeiten[1]. Auch bei festen Stoffen ist sie leicht durchführbar, wenn die daraus bestehenden Körper einheitlich aufgebaut (also nicht porös) sind und sich in eine geometrisch einfache Form (Würfel oder Quader) bringen lassen, indem man das Gewicht durch das aus den Abmessungen berechnete Volumen dividiert. Wenn die Körper unregelmäßige Form haben (z. B. Steine), muß man sie zur Ermittlung ihres Volumens in eine Flüssigkeit (Wasser, Alkohol, Petroleum, Öl oder dergleichen) tauchen und die Flüssigkeitsverdrängung messen. Unmöglich ist dieses Verfahren jedoch, wenn sich die betreffenden Stoffe in den in Frage kommenden Flüssigkeiten lösen oder in ihnen aufquellen oder wenn die Körper porös oder pulverig sind. In den beiden zuletzt genannten Fällen verhindert die im Körper befindliche Luft oder die an der Oberfläche der kleinen Teilchen haftende Luftschicht eine exakte Mes-

* Eingegangen am 12. Oktober 1957.

[1] J. Krutzsch, Dichtemesser mit direkter Ablesung, *Dtsch. Apotheker-Ztg. 92* (1952) 383.

sung des Volumens durch Flüssigkeitsverdrängung. Dieselbe Schwierigkeit tritt bei diesen Stoffen auch auf, wenn man ihre Dichte dadurch bestimmen will, daß man das Gewicht der Körper in Luft und dann nach Eintauchen in eine Flüssigkeit mißt (Hydrostatische Waage, Parowsche Waage, Reimannsche Waage). Das gleiche gilt auch für die Schwebemethoden zur Messung der Dichte, bei denen der zu untersuchende Körper in eine Flüssigkeit solcher Dichte gebracht wird, daß er in ihr gerade schwebt.

Um das Volumen und die Dichte auch von porösen und pulverigen Stoffen messen zu können, ist deshalb von verschiedenen Seiten[2, 3, 4] ein anderes Verfahren entwickelt worden: Man bringt das Meßgut in eine Zelle bekannten Volumens und setzt diese Zelle einer Luftdruckänderung aus, indem man ihr beispielsweise eine bestimmte Luftmenge zuführt oder sie ihr entnimmt. Die meßbare Luftdruckänderung in der Zelle ist abhängig von ihrem freien Volumen, d. h. von der Differenz des bekannten Volumens der leeren Zelle und dem unbekannten Volumen des Meßgutes. Man kann deshalb aus den Meßwerten das unbekannte Volumen des Meßgutes ausrechnen. Diese Geräte arbeiten meist mit Quecksilbermanometern und mit einer Luftpumpe. Infolge der Umständlichkeit des Verfahrens und der Schädlichkeit des Quecksilbers haben sich diese Geräte in der Praxis kaum einführen können, obwohl die betreffenden Patente schon aus dem Jahren 1921 und 1922 stammen.

Der Verfasser hat deshalb in den letzten Jahren ein Gerät entwickelt[5,6], das grundsätzlich nach demselben Prinzip arbeitet, aber die Ermittlung des Volumens beliebiger Stoffe und damit auch ihrer Dichte auf sehr bequeme Weise gestattet (in der Industrie wird dieses Gerät bereits in ziemlichem Umfang für die Untersuchung von Kunststoff, Tabak, Kohle, Schleifmittel, Dynamit und dergleichen verwendet).

Gemäß Abb. 1 besteht das Gerät aus Glasrohren. Diese sind auf einem Holzbrett von etwa 80 cm Länge montiert, das an die Wand gehängt werden kann. An dem mit einem Schliff versehenen linken oberen Stutzen hängt ein Glasgefäß 1(2) von etwa 20 cm³ oder wahlweise 1 cm³ Inhalt, in dem sich das Meßgut befindet. Zwecks Erhöhung der Meßgenauigkeit ist es dabei vorteilhaft, in das Anhängeglas möglichst viel Meßgut einzufüllen. In dem U-förmig gebogenen langen Glasrohr befindet sich eine gefärbte Flüssigkeit, deren Stand an einer von 0 bis 350 Skalenteile reichenden Skala abgelesen werden kann. *A* ist ein Dreiweghahn. *B* ist ein Stopfen, der den Einfüllstutzen *C* verschließt. An einem weiteren Stutzen *D* hängt mittels eines Gummischlauches eine kleine Kolbenpumpe *E* (eine Art Injektionsspritze). Auf dem genannten Gummischlauch befinden sich zwei Quetschhähne, von denen zunächst der obere halb geöffnet und der untere ganz geöffnet sein sollen. Der kleine rechts oben befindliche Apparatestutzen ist offen. Wenn der Dreiweghahn *A* so gestellt ist, daß er alle drei zu ihm laufenden Rohre miteinander verbindet, soll die Manometerflüssigkeit bei der Skalenstellung 0 stehen.

Bei Beginn der Messung wird der Dreiweghahn *A* so gestellt, daß er das nach links gehende Rohr mit dem rechten oberen Apparatestutzen und dadurch mit der Außenatmosphäre verbindet, dagegen das nach unten gehende Rohr abschließt. Der Kolben der Kolbenpumpe *E* wird nach oben gedrückt. Dadurch wird der Luftdruck in dem an die Kolbenpumpe angeschlossenen Apparateteil vergrößert und die Flüssigkeit im linken Vertikalrohr steigt empor. Wenn sie ungefähr bei der Marke 350 steht, wird der untere der beiden Quetschhähne geschlossen. Der obere bisher halb geöffnete Quetschhahn wird nun etwas geöffnet oder geschlossen, bis der Flüssigkeitsspiegel im linken Vertikalrohr genau bei der Marke 350 steht. Durch eine Vierteldrehung nach rechts wird der Dreiweghahn *A* so gestellt, daß jetzt das vom Hahn aus nach unten laufende Rohr mit dem rechten oberen Apparatestutzen und dadurch mit der Außenatmosphäre verbunden ist, während das vom Hahn aus nach links gehende Rohr und damit die mit dem Meßgut gefüllte Zelle 1(2) von der Außenluft abgeschlossen sind. Da sich die Flüssigkeit in den beiden vertikalen Glasrohrschenkeln auszugleichen sucht, steigt der Flüssigkeitsspiegel im rechten Schenkel nach oben, während er im linken Schenkel absinkt. Durch dieses Absinken des Flüssigkeitsspiegels wird das Volumen des linken, von der Außenatmosphäre abgeschlossenen Apparateteiles einschließlich der Zelle 1(2) vergrößert, so daß der Luftdruck in diesem Apparateteil etwas abnimmt. Demzufolge geht der Flüssigkeitsspiegel nicht ganz bis auf die Stellung 0 zurück. Er bleibt bei der Skalenstellung *a* stehen.

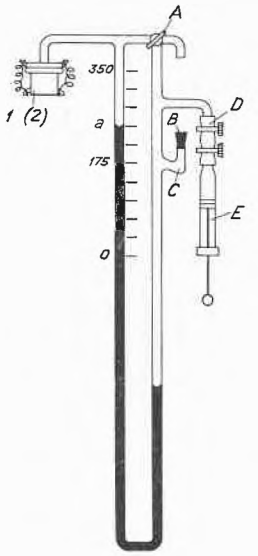


Abb. 1

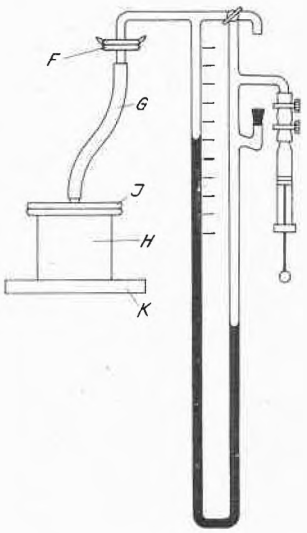


Abb. 2

Diese Stellung *a* liegt desto höher, je größer das Volumen des Meßgutes ist, da es das Volumen des linken Apparateteiles verkleinert. *a* ist deshalb ein Maß für das Volumen *V* des Meßgutes. Wenn außerdem das Gewicht *G* des Meßgutes bestimmt wurde (Abwiegen des gefüllten und des leeren Anhängeglases), dann kann man die Dichte

$$D = G/V$$

berechnen. *D* ist die wirkliche Dichte des Meßgutes, also nicht das Schüttgewicht (scheinbare Dichte), da der Luftdruck auch in die feinsten Poren und Zwischenräume hineingreift. Da die

[2] DRP 383719, DRP 384272 und DRP 393595.

[3] S. Erikson und Forstensson, Eine neue Methode zur Bestimmung der Porosität des Bodens, *Annalen der Landwirtschaftlichen Hochschule Schwedens 2* (1935).

[4] R. Thun und R. Herrmann, *Handbuch der Landwirtschaftlichen Versuchs- und Untersuchungsmethodik*, Band I: *Die Untersuchung von Böden*, Hamburg 1949, S. 38.

[5] J. Krutzsch, Ein neues Verfahren für die Messung des Volumens und der Dichte fester Stoffe, *Chemiker-Ztg. 78* (1954) 49.

[6] J. Krutzsch, Die Messung der Dichte fester Stoffe, *Dtsch. Apotheker-Ztg. 94* (1954) 280.

beim Meßvorgang entstehende Luftdruckänderung sehr klein ist (im Gegensatz zu den mit Quecksilbermanometern arbeitenden Geräten), hat sie auch bei druckempfindlichen Stoffen keinen Einfluß auf die Dichtemessung. Auch bei feuchten Stoffen stellt sich der Skalenwert a praktisch sofort ein – ein Zeichen dafür, daß bei dieser geringen Druckänderung auch keine merkliche Verdunstung der Feuchtigkeit des Meßgutes stattfindet.

Auf diese Weise kann die Dichte beliebiger Stoffe gemessen werden, gleichgültig ob sie löslich, porös, faserig, pulverig usw. sind. Bei porösen Stoffen würde nur dann ein Fehler auftreten, wenn die Poren in sich vollkommen geschlossen sind. In solchen Fällen müßte man das Meßgut zu Pulver zerkleinern und dann die Messung vornehmen. Man kann also die Dichte von Holz (trocken und feucht), Erde, Samen und beliebigen anderen Stoffen messen, deren Dichte bisher entweder überhaupt nicht oder nur unter großen Schwierigkeiten und mit großen Ungenauigkeiten bestimmbar war.

Die Meßwerte sind ausgezeichnet reproduzierbar, so daß sich zwecks Ausnutzung der Meßgenauigkeit empfiehlt, bei der Ablesung der Skala eine Ableselinse zu verwenden. Bei einem gut gefüllten Anhängeglas von 20 cm³ Inhalt kann man gemäß den praktischen Erfahrungen mit etwa 0,5 % Meßgenauigkeit für die Dichte D rechnen.

Für die beiden Anhängegläser von etwa 20 bzw. 1 cm³ Inhalt wird den beschriebenen Geräten (Handelsname «Fekrumeter») ein Eichkurvenblatt beigegeben. Man kann aber auch andere Gefäße für das Meßgut verwenden (z.B. 100 cm³ Inhalt) und ihre Größe und Form den speziellen Zwecken anpassen. Gemäß Abb. 2 kann solch ein Gefäß H beispielsweise auf ein kleines Wandbrett K gestellt und mit Hilfe eines Gummischlauches G mit einem Schliffteller F verbunden werden, der am linken oberen Apparatestutzen hängt. Um das Volumen nicht unnötig zu vergrößern, wird man einen engen und nicht zu langen Gummischlauch verwenden. Da das Volumen des Gummischlauches in die Messung eingeht, muß man sich für solch eine Anordnung die Eichkurve (V in Abhängigkeit von a) selbst aufnehmen. Das ist sehr einfach, indem man a bei leerem Gefäß und dann bei verschiedenen mit einer Pipette eingefüllten Wassermengen mißt und die Ergebnisse auf mm-Papier aufträgt. Dann kann man später bei der Benutzung des Gerätes für jedes gemessene a das gesuchte Volumen V ablesen.

Zusammenstellung einiger Meßergebnisse

Substanz	Gewicht G	Volumen V	Dichte D
1. Feiner Zucker . .	19,98 g	12,50 cm³	1,60 g/cm³
2. Puderzucker . . .	14,07 g	8,70 cm³	1,62 g/cm³
3. Kochsalz	24,98 g	11,40 cm³	2,19 g/cm³
4. Zirkon (Edelstein)	0,576 g	0,14 cm³	4,1 g/cm³
5. Watte	2,42 g	2,10 cm³	1,15 g/cm³
6. Papier	9,105 g	5,95 cm³	1,53 g/cm³
7. Marmor	24,13 g	8,80 cm³	2,74 g/cm³
8. Hexamethylen-tetramin-Pulver .	14,69 g	11,20 cm³	1,31 g/cm³

Wenn man mit dem beschriebenen Gerät die wirkliche Dichte D bestimmt hat und auf andere Weise das scheinbare Raumgewicht (Schüttgewicht) ermittelt, kann man aus der Differenz beider Werte Schlüsse auf die Porosität, die Feinkörnigkeit und dergleichen ziehen und bei Erdbodenuntersuchungen die Bodenbeschaffenheit (Erdbodengare) feststellen und meßtechnisch erfassen.

Zusammenfassung: Nach einem kurzen Überblick über die Möglichkeiten und Schwierigkeiten der Dichtemessung bei festen Stoffen werden ein Verfahren und ein Gerät beschrieben, mit denen es möglich ist, die Dichte beliebiger Stoffe in einfacher Weise zu messen.

Dr.-Ing. Johs. Krutzsch
Villacher Straße 52, München 42

Synthese von Hypertensin-Peptiden. Über die partielle Hydrolyse von Hypertensin-Asp-β-amiden zu den entsprechenden Dicarbonsäuren. Hypertensin-II-Analoge*

Bei unsern Synthesen von Hypertensin-Peptiden[1] wurden in der vorletzten Stufe die Methylester der Oktapeptid- bzw. Dekapeptid-Asp-β-amide isoliert (I bis III). Milde alkalische Verseifung[2] führte zu den Hypertensin-Asp-β-amiden mit freien endständigen Carboxylgruppen (I*a* bis III*a*).

H·Asp(R)–Arg–Val–Tyr–Ileu–His–Pro–Phe·OR′
1 2 3 4 5 6 7 8

I Ileu⁵-Hypertensin-II-Asp-β-amid-methylester, R = –NH₂, R′ = –CH₃
I*a* Ileu⁵-Hypertensin-II-Asp-β-amid, R = –NH₂, R′ = –H
I*b* Ileu⁵-Hypertensin II, R = –OH, R′ = –H.[3]

* Vorläufige Mitteilung. Eingegangen am 12. Oktober 1957.

[1] Angesichts der verschiedenen natürlichen und synthetischen Okta- und Dekapeptide mit Hypertensin-Wirkung *in vivo* erscheint es zweckmäßig, nicht eines davon (z.B. das Hypertensin II aus Pferdeserum) mit der Bezeichnung «Hypertensin» zu belegen und alle andern als bloße Analoge und Derivate zu betrachten, sondern allgemein von Hypertensin-Peptiden zu sprechen, wobei die römischen Ziffern I Deka- und II Oktapeptide kennzeichnen. Den gemeinsamen Teil der Aminosäuresequenzen der natürlichen Hypertensin-Peptide voraussetzend, können die einzelnen Peptide leicht durch ergänzende Angaben charakterisiert werden. Das erste synthetische Hypertensin-Peptid (*Chimia 10* [1956] 265) wäre dann als Val⁵-Hypertensin I zu bezeichnen; die analoge Verbindung aus Pferdeserum ist Ileu⁵-Hypertensin I. Synthesen vgl. dazu noch: W. Rittel, B. Iselin, H. Kappeler, B. Riniker und R. Schwyzer, *Angew. Chem. 69* (1957) 179; *Helv. Chim. Acta 40* (1957) 614.

[2] Die Verseifung erfolgte erst auf dieser Stufe, um störende Nebenreaktionen der Carbobenzoxygruppe im alkalischen Medium zu vermeiden, vgl. Wessely und Mitarbeiter, *Nature* (London) *169* (1952) 708.

[3] Die Synthese dieser Verbindung wurde kürzlich auch von einer amerikanischen Gruppe ausgeführt: F. M. Bumpus, H. Schwarz und I. H. Page, *Science 125* (1957) 886.

H·Asp(R)–Arg–Val–Tyr–Val–His–Pro–Phe·OR′
1 2 3 4 5 6 7 8

II Val⁵-Hypertensin-II-Asp-β-amid-methylester, R = $-NH_2$, R′ = $-CH_3$
II*a* Val⁵-Hypertensin-II-Asp-β-amid, R = $-NH_2$, R′ = –H
II*b* Val⁵-Hypertensin II, R = –OH, R′ = –H

H·Asp(R)–Arg–Val–Tyr–Val–His–Pro–Phe–His–Leu·OR′
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

III Val⁵-Hyptertensin-I-Asp-β-amid-methylester, R = $-NH_2$, R′ = $-CH_3$
III*a* Val⁵-Hypertensin-I-Asp-β-amid, R = $-NH_2$, R′ = –H
III*b* Val⁵-Hypertensin I, R = –OH, R′ = –H

Die spezifische Hydrolyse der Estergruppe (Aminosäurereste Nr. 8 bzw. 10) gelingt auf besonders milde Weise mit 0,65-*m*. K_2CO_3 in Methanol-Wasser (1:2, v/v) bei 30 °C innerhalb von 75 Minuten, wobei neben viel Amid (I*a* bis III*a*) das Ausgangsmaterial (I bis III) und ein wenig der entsprechenden Dicarbonsäure (I*b* bis III*b*) erhalten werden.

Um letztere in größerer Menge zu erhalten, verwenden wir eine saure Hydrolyse, was am Beispiel des Val⁵-Hypertensins ausgeführt werden soll: 390 mg Val⁵-Hypertensin-II-Asp-β-amid-methylester (II) in Form des Hydrochlorids und vermischt mit der äquimolaren Menge von Ammoniumchlorid werden in 1,6 ml conc. HCl bei 39 °C während 100 Minuten hydrolysiert. Das neutralisierte Reaktionsprodukt wurde über 42 Stufen multiplikativ verteilt (*n*-Butanol-Methanol-Puffer, 29 : 11 : 40; Puffer = 0,165-*m*. Ammoniumformiat, *p*H = 6,5). Dadurch wird eine geringe Menge Ausgangsmaterial (II), K = 1,95, von der Hauptmenge des Materials, K = 0,75, abgetrennt. Der Inhalt der Röhrchen Nr. 14 bis 22 (205 mg) ist ein Gemisch der Dicarbonsäure (II*b*) und des Amids (II*a*) im Verhältnis von etwa 1 : 2; er enthält noch ein wenig Ausgangsmaterial (II). Die vollständige Auftrennung gelingt außer durch multiplikative Verteilung über etwa 100 Stufen besonders gut durch Verteilung an eine Cellulosekolonne (Whatman-Cellulosepulver, ⌀ = 2,5 cm, *l* = 105 cm; stationäre Phase: 0,33-*m*. Ammoniumacetat, *p*H = 6,5, mobile Phase: *n*-Butanol). Im letzteren Falle werden Fraktionen von je 15 ml aufgefangen. In den Fraktionen Nr. 22 bis 25 ist der Ester (II) enthalten (20 mg); Nr. 29 bis 42 enthalten reines Amid (II*a*, 85 mg) und Nr. 58 bis 75 reine Dicarbonsäure (II*b*, 43 mg).

Zum papierchromatographischen Nachweis der drei Verbindungen II, II*a* und II*b* im Produkte der sauren Hydrolyse eignet sich das System sek. Butanol –3% Ammoniak (120 : 44, v/v), absteigend auf Whatman Nr. 3, sehr gut, währenddem mit vielen andern, gebräuchlichen Systemen keine Auftrennung erfolgt. Zum Nachweis der Peptide wird Ninhydrin- und Pauli-Reagens verwendet:

	R_f	Ninhydrin-Reaktion	Pauli-Reaktion
II*b*	0,21	violett	rot
II*a*	0,29	grüngelb bis grau	rot
II	0,38	schmutzig gelb	rot

Außer diesen drei Verbindungen scheinen bei der Hydrolyse keine andern zu entstehen, d. h. die Peptidkette erleidet keine Aufspaltung. Amid und Säure sind gleich stark wirksam auf den Blutdruck und besitzen die geforderte Aminosäurezusammensetzung und die richtigen Gehalte an Amid-Stickstoff.

Nach ähnlichen Verfahren haben wir neben diesen noch folgende Hypertensin-Peptide synthetisch in Form von Amiden und Dicarbonsäuren (R = $-NH_2$ und –OH) aufgebaut (VI nur als Amid):

IV H·Asp(R)–Arg–Leu–Tyr–Ileu–His–Pro–Phe·OH
1 2 3 4 5 6 7 8

V H·Asp(R)–Arg–Val–Tyr–Leu–His–Pro–Phe·OH
1 2 3 4 5 6 7 8

VI H·Asp(R)–Lys–Val–Tyr–Leu–His–Pro–Phe·OH
1 2 3 4 5 6 7 8

Ihre Reindarstellung erfolgte durch multiplikative Verteilung und durch Verteilungschromatographie. Über die pharmakologischen Wirkungen dieser Verbindungen soll später eingehend berichtet werden.

R. Schwyzer, B. Iselin, H. Kappeler, B. Riniker, W. Rittel und H. Zuber
Forschungslaboratorien der Ciba Aktiengesellschaft, Basel, Pharmazeutische Abteilung

Zur Kenntnis der N-Vinylimide*

Die verschiedenen Möglichkeiten zur Darstellung von Vinylimiden nach den auf Seite 337 folgenden Formeln wurde untersucht.

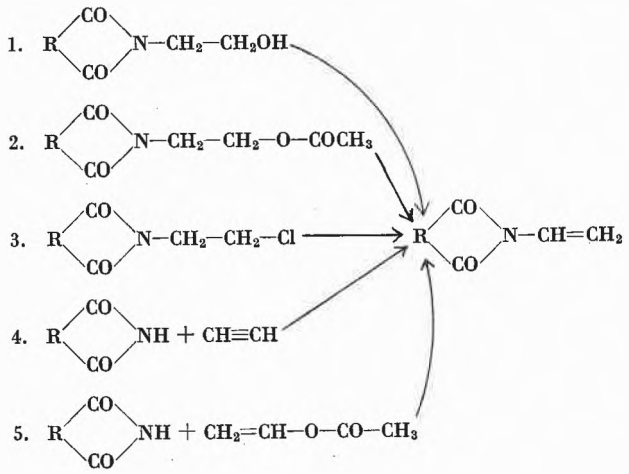
Dabei wurde gefunden, daß sich für präparative Zwecke der zweite Weg am besten eignet und Ausbeuten zwischen 50 und 90% liefert. Auch Divinylimide, z. B. aus Pyromellitsäure, sind ebenfalls darstellbar, wenn auch mit wesentlich geringerer Ausbeute. Das gleiche trifft für die Umvinylierung der Imide mit Vinylacetat in Gegenwart von Quecksilbersulfat zu.

Die durch Pyrolyse dargestellten N-Vinylimide sind mit den Reaktionsbedingungen und Ausbeuten in der Übersichtstafel dargestellt.

* Vorgetragen an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Neuenburg am 22. September 1957.

Übersicht über die durch Pyrolyse dargestellten N-Vinylimide

N-Vinylimid der	Eigene Werte				Literaturwerte			
	Temperatur °C	Ausbeute % der Theorie	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C (mm Hg)	Temperatur °C	Ausbeute % der Theorie	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C (mm Hg)
Phtalsäure	520–530	89	85,5–86,5	85–95 (0,8)	560		85,5–86,2	129/132 (2,5)
					560	90	85/86	115/120 (10,5)
					600	87	80/81	
Bernsteinsäure	520–540	76–81	46,5–47,5	96–97 (0,35)	550		47,5–48,0	96 (3)
							45	
Diglykolsäure	560–570	34,5	47–48	92/110 (0,6)	600		46,5–48,0	
cis-Hexahydrophtalsäure	450–500	73	63–64	158/162 (12)				
Δ_1-Tetrahydrophtalsäure	480–500	66	71–74	78–89 (0,2)				
Δ_4-Tetrahydrophtalsäure	500–510	62	89–90	81/92 (0,25)				128/130 (3)
Naphtalsäure	570–580	44	172–173					
Pyromellitsäure-divinyldiimid	480–500	9,4	179–185 (Zersetzung)					
Hexachlor-Endomethylen-tetrahydrophtalsäure	Zersetzung des Ausgangsmateriales; nicht darstellbar							
o-Sulfobenzoesäure	Nicht darstellbar							
Maleinsäure	Nicht darstellbar							



Die Vinylamide lassen sich nach Zusatz von Benzoylperoxyd als Katalysator leicht polymerisieren.

Die erhaltenen Polymerisate zeichnen sich durch Klarheit und hohe Erweichungspunkte aus. Auch Mischpolymerisate mit Metacrylsäuremethylester sind leicht darstellbar.

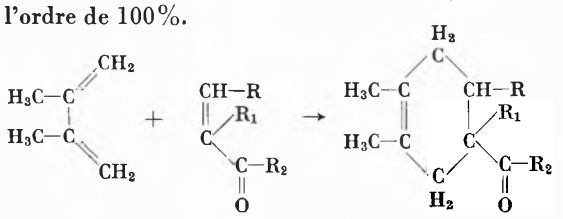
Die Löslichkeit der Polyvinylimide ist beschränkt. Sie lösen sich aber gut in Dimethylformamid, Phenol und Kresol. In Alkoholen, Eisessig, Aceton, Essigester, aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen sind sie schwer löslich.

H. Hopff und P. Mühlethaler
Laboratorium für organisch-chemische Technologie der ETH Zürich

Recherche sur quelques énolacétates et énoléthers d'esters pyruviques dans les réactions de Diels-Alder*

Les propriétés diénophiliques de quelques énolacétates et énoléthers d'esters pyruviques ont été étudiées dans les réactions de Diels-Alder.

Toutes les opérations furent effectuées dans les mêmes conditions : chauffage en tube scellé ou en autoclave à 160–170 °C pendant 15 heures en présence d'hydroquinone et avec un excès de diène (2,3-diméthylbutadiène) de l'ordre de 100 %.



R	R_1	R_2	Eb.	% rendement
H	H[1]	OC_2H_5	102°/10 Torr	94
H	$OCOCH_3$	OC_2H_5	90–91°/0,1 Torr	85
H	OC_2H_5	OC_2H_5	120–122°/10 Torr	56
CH_3	H[1]	OC_2H_5	112°/10 Torr	75
CH_3	$OCOCH_3$	OC_2H_5	102–103°/0,2 Torr	29
CH_3	OC_2H_5	OC_2H_5	123–125°/10 Torr	26
C_2H_5	$OCOCH_3$	OC_2H_5	–	0
C_2H_5	OC_2H_5	OC_2H_5	–	0
C_6H_5	$OCOCH_3$	OCH_3	152–158°/0,4 Torr	20

* Communication présentée à la Société Suisse de Chimie à Neuchâtel lors de la session du 22 septembre 1957.

[1] Chaîne non ramifiée indiquée à titre comparatif.

Les énolacétates et énoléthers des esters pyruviques étant des esters α-éthyléniques α-acétoxylés, respectivement α-éthoxylés, on peut dès lors les assimiler aux esters α-éthyléniques α-substitués. Il apparaît dans le tableau ci-dessus que :

1° La présence d'un groupement acétoxy en α dans la chaîne acrylique diminue faiblement la réactivité de la double liaison dans les réactions de DIELS-ALDER.

2° Dans tous les autres cas la présence d'un substituant acétoxy ou éthoxy en α diminue fortement la réactivité de la double liaison.

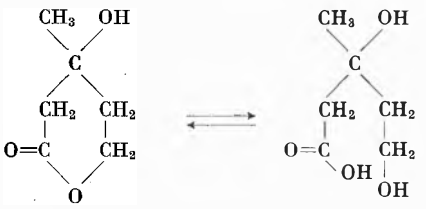
3° L'allongement de la chaîne α-éthylénique α-substituée diminue très rapidement la réactivité de la double liaison.

J. MONNIN
Laboratoire de chimie organique, Université de Neuchâtel

Die Mevalonsäure als Vorstufe in der Biosynthese der Carotinoide bei Mucor hiemalis*

Frühere Versuche haben gezeigt, daß der Schimmelpilz *Mucor hiemalis* in der Lage ist, β-Carotin aus Acetat aufzubauen[1]. Mit Hilfe von ^{14}C-markierter Essigsäure konnten die Positionen, welche Methyl-C und Carboxyl-C der Essigsäure im β-Carotinmolekül einnehmen, bestimmt werden[2]. Die Art, wie sich die C-Atome der Essigsäure im β-Carotinmolekül verteilen, ließ auf die Bildung einer C_5-Vorstufe mit Isoprenstruktur aus Essigsäure schließen. Als solche wurde die β-Methylcrotonsäure in Betracht gezogen[3].

1956 haben amerikanische Forscher einen acetatsparenden Faktor isoliert[4] und ihn als β-Hydroxy-β-methyl-δ-Valerolacton identifiziert[5]. Dieses Lacton steht in wässeriger Lösung mit der entsprechenden Säure, der β,δ-Dihydroxy-β-methylvaleriansäure oder Mevalonsäure, im Gleichgewicht.



β-Hydroxy-β-methyl-δ-Valerolacton — β,δ-Dihydroxy-β-methyl-valeriansäure

Die Mevalonsäure ist als mögliche Vorstufe bei der Biosynthese des Squalens bzw. des Cholesterins betrachtet worden[6]. Durch verschiedene seither durchgeführte experimentelle Arbeiten konnte diese Annahme bestätigt werden[7].

Das Squalen (eine wahrscheinliche Vorstufe des Cholesterins) besitzt einen den Carotinoiden analogen Aufbau. Biosynthetisch kann es wie die Carotinoide aus Acetat aufgebaut werden. Die Verteilung der Essigsäure-C-Atome im Squalen entspricht ebenfalls derjenigen des β-Carotins. Daraus läßt sich die Vermutung ableiten, daß Squalen und Carotinoide einem ähnlichen Aufbaumechanismus folgen, wobei die Mevalonsäure in der Biosynthese der Carotinoide ebenfalls wirksam sein sollte. Wir haben diese Frage bei *Mucor hiemalis* experimentell geprüft. *Mucor hiemalis* ist auf einer Glucose als C-Quelle enthaltenden Nährlösung gezüchtet worden; nach kräftiger Entwicklung des Pilzes ist durch Zusatz von 10^{-5}-*m* Malonsäure die Carotinbildung gehemmt worden. Nach eingetretener Hemmung setzten wir β-Hydroxy-β-methyl-δ-valerolacton in Mengen von 0,5, 1,0 und 2,0 mg pro 25 cm³ Nährlösung zu. Die höchste Dosis an Valerolacton wirkt bereits schon ungünstig auf das Pilzwachstum. In allen Fällen aber konnte eine deutliche Zunahme der Carotinbildung gegenüber den gehemmten Kulturen festgestellt werden, woraus wir schließen, daß die Mevalonsäure zum Aufbau des β-Carotins verwendet wird. Außerdem wird bei Verabreichung eines in α-Stellung mit ^{14}C markierten Valerolactons ein stark radioaktives β-Carotin gewonnen (das markierte Valerolacton wurde von Dr. J. WÜRSCH synthetisiert und ist uns in verdankenswerter Weise von der Firma F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, zur Verfügung gestellt worden).

Zum Aufbau der C_{40}-Carotinoide sind 8 Moleküle Mevalonsäure erforderlich. Für ihren Aufbau können zwei Kondensationsmöglichkeiten der Mevalonsäure in Betracht gezogen werden (siehe Abb. 1 und 2).

Erfolgt die Carotinbildung bei *Mucor hiemalis* nach der ersten Kondensationsart, so muß nach Verabrei-

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 22. September 1957 anläßlich der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Neuenburg.

[1] E. C. GROB, G. G. PORETTI, A. VON MURALT und W. H. SCHOPFER, *Experientia 7* (1951) 218.

[2] E. C. GROB und R. BÜTLER, *Helv. Chim. Acta 39* (1956) 1975.

[3] E. C. GROB, *Chimia 10* (1956) 73.

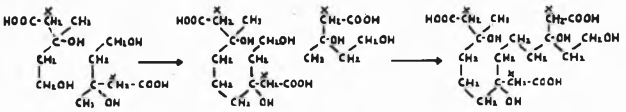
[4] L. D. WRIGHT, E. L. CRESSON, H. R. SKREGGS, G. D. E. MACRAE, C. H. HOFFMAN, D. E. WOLF und K. FOLKERS, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 5273.

[5] D. E. WOLF, C. H. HOFFMAN, P. E. ALDRICH, H. R. SKREGGS, L. D. WRIGHT und K. FOLKERS, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 4499.

[6] P. A. TAVORMINA, M. H. GIBBS und J. W. HUFF, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 4498, 6210.

[7] J. W. CORNFORTH, H. R. CORNFORTH und G. POPJAK, *Biochem. J. 10* (1957); F. DITURI, S. GURIN und J. L. RABINOWITZ, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 2650; B. H. AMDEN, H. RILLING und K. BLOCH, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 2646; O. ISLER *et al.*, *Chimia 11* (1957) 167.

Kondensation der β, δ-Hydro-β-Methylvaleriansäure



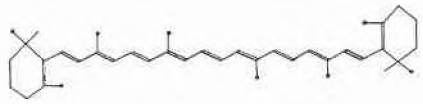
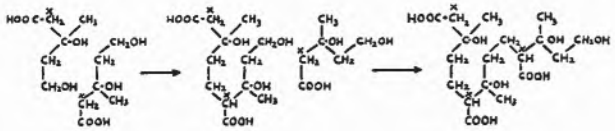


Abb. 1. Erste Möglichkeit



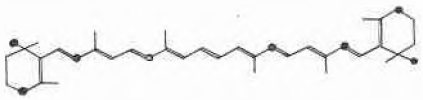


Abb. 2. Zweite Möglichkeit

× = markiertes C-Atom

chung von markiertem Valerolacton das radioaktive C in den seitenständigen Methylgruppen und in je einem der gem. Methylgruppen der β-Jononringe zu finden sein, währenddem die zweite Kondensationsmöglichkeit zu einem β-Carotin führt, dessen radioaktive C-Atome in den aus Abb. 2 ersichtlichen Stellen enthalten sein müssen.

Das vom Pilz synthetisierte radioaktive β-Carotin haben wir nach früheren Angaben[8] mit CrO_3 zu Essigsäure abgebaut. Dabei erscheinen die seitenständigen CH_3-Gruppen des β-Carotins als CH_3-Gruppen der gewonnenen Essigsäure. Die Essigsäure war, wie aus Tab. 1 hervorgeht, nicht radioaktiv.

Tab. 1. CrO_3-Abbau von ^{14}C-markiertem β-Carotin aus β-Hydroxy-β-Methyl-δ-Valerolacton
Mucor hiemalis WEHMER

Versuch	Radioaktivitäten	
	Ausgangscarotin	Na-Acetat
	116,0 ipm/mg	ber. 94,8 ipm/mg
1	116,0 ipm/mg	gef. 0 ipm
2	116,0 ipm/mg	gef. 3,25 ipm/mg

Aus diesen Ergebnissen ist zu schließen, daß die erste Kondensationsmöglichkeit der Mevalonsäure nicht realisiert wird. Es bleibt zu prüfen, ob der Aufbau nach dem in Abb. 2 angegebenen Schema verläuft. Wie O. ISLER und Mitarbeiter kürzlich gezeigt haben[9], ist bei der Biosynthese des Cholesterins der Aufbau nach dem Schema 2 erfolgt.

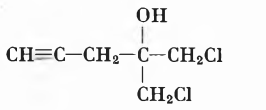
Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

[8] E. C. GROB und R. BÜTLER, *Helv. Chim. Acta 37* (1954) 1908.
[9] O. ISLER, R. RÜEGG, J. WÜRSCH, K. F. GEY und A. PLETSCHER, *Chimia 11* (1957) 342–3.

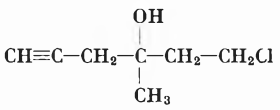
E. C. GROB
Botanisches Institut der Universität Bern

Substituierte Propargylcarbinole und ihre hypnotische Wirkung*

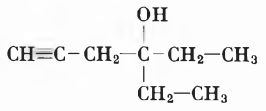
Durch Kondensation von Propargylbromid mit aliphatischen und zykloaliphatischen Ketonen haben wir etwa dreißig tertiäre Propargylcarbinole dargestellt und sie am Kaninchen auf ihre hypnotische Wirksamkeit geprüft. Dabei erwiesen sich nur Carbinole mit einem Molekulargewicht zwischen 110 und 200 als gut wirksam. Die aus Halogenketonen gewonnenen Carbinole waren den entsprechenden halogenfreien mindestens ebenbürtig, z. T. jedoch deutlich überlegen.



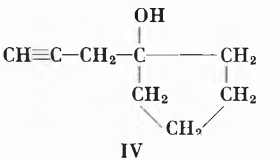
I



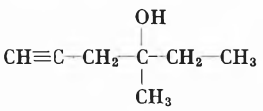
II



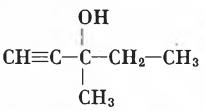
III



IV



V



VI

An der Spitze steht das 1-Chlor-2-chlormethyl-pent-4-in-2-ol (I), gefolgt vom 1-Chlor-3-methyl-hex-5-in-3-ol (II), die beide das bekannte Methylparafynol (3-Methyl-pent-1-in-3-ol, VI) an Wirksamkeit wesentlich übertreffen. Etwas weniger ausgeprägt ist diese Überlegenheit beim 3-Äthyl-hex-5-in-3-ol (III), beim 1-Propargyl-cyclopentanol (IV) und beim 3-Methyl-hex-5-in-3-ol (V).

* Vorgetragen am 22. September 1957 anläßlich der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Neuenburg.

O. ISLER, H. GUTMANN, G. RYSER,
P. ZELLER und B. PELLMONT
Forschungsabteilung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

Chronique Chronik Cronaca

Nobelpreise für Chemie, Physik und Medizin

Der Nobelpreis 1957 für Chemie ist dem britischen Wissenschafter Sir ALEXANDER TODD für seine Arbeiten über die Nukleotide und nukleotiden Coenzyme verliehen worden. Sir ALEXANDER TODD ist Professor für organische Chemie an der Universität von Cambridge und hat sich in den letzten 15 Jahren vor allem mit den Nukleotiden und den nukleotiden Coenzymen befaßt. Er wurde am 2. Oktober 1907 in Glasgow geboren und studierte in Glasgow, Frankfurt und Oxford. Von 1934 bis 1936 war er Assistent an der Fakultät für medizinische Chemie an den Universitäten Oxford und Edinburgh. Im Jahre 1937 trat er dem Lester Institute in London bei und erhielt an der Londoner Universität einen Lehrauftrag für Biochemie. Von 1938 an war er Professor für Chemie an der Universität Manchester, später in Cambridge. Im Jahre 1948 erhielt Sir ALEXANDER die Medaille der Académie Lavoisier, 1949 die Davy-Medaille und 1955 die Königliche Medaille, die beiden letzteren von der Royal Society.

Der Nobelpreis für Physik wurde gemeinsam den Professoren TSUNG DAO-LI und TSCHEN NING-YANG verliehen, und zwar für ihre Forschungen über die Gleichheitsgesetze, die zu bedeutsamen Entdeckungen auf dem Gebiet der Elementarpartikel führten. Dr. TSUNG DAO-LI wurde am 25. November 1926 in China geboren. Nach Abschluß seiner Physikstudien an der Universität Chicago arbeitete er am Astronomischen Institut Chicago, am Physikalischen Institut der Universität von Kalifornien und am Naturwissenschaftlichen Institut der Universität Princeton. 1953 wurde er als außerordentlicher Professor an die Columbia-Universität nach New York berufen. Dr. TSCHEN NING-YANG wurde am 22. September 1922 in China geboren. Nach Abschluß seines Studiums an der Universität Chicago unterrichtete er von 1948 bis 1949 Physik an dieser Universität. Seit 1949 ist er am Naturwissenschaftlichen Institut der Universität Princeton tätig.

Der Nobelpreis für Physiologie und Medizin 1957 wurde dem Pharmakologen Professor DANIEL BOVET in Rom verliehen. Professor BOVET wurde 1907 in Neuenburg (Schweiz) geboren, als Sohn des Pädagogen und Kinderpsychologen Professor DANIEL BOVET. Nach wissenschaftlichen Studien in Genf trat er im Alter von 22 Jahren ins Pasteur-Institut ein, wo er seit 1930 an der Sulfonamidforschung teilnahm und bei der Entdeckung verschiedener Antihistamine mitwirkte, die bei der Allergiebehandlung verwendet werden. Seit 1947 ist er Direktor der pharmakologischen Abteilung des Istituto Superiore di Sanità in Rom. In Italien nahm er die italienische Staatsbürgerschaft an.

Atom-Friedenspreis. Professor NIELS BOHR konnte aus den Händen des Präsidenten der Akademie in Washington den Atom-Friedenspreis von über einer Viertelmillion Schweizer Franken entgegennehmen. Schon sehr früh ist ihm der Nobelpreis für Physik zuteil geworden. Unter den vielen Auszeichnungen, die er erhalten hat, ist die Ernennung zum Ehrendoktor der Universität Basel zu erwähnen. W. KUHN (Basel), W. PAULI (ETH) ebenfalls Nobelpreisträger, W. HEITLER (Universität Zürich) und R. JOST (ETH) gehören u.a. zu seinen Schülern.

Chemische Gesellschaft Zürich. Die vom Präsidenten, Professor H. H. GÜNTHARD, geleitete Generalversammlung vom 23. Oktober 1957 bestellte den Vorstand für 1957/58 wie folgt: Präsident: PD C. H. EUGSTER; Vizepräsident: Professor E. HARDEGGER; Aktuar: R. ENTSCHEL; Kassier: T. GÄUMANN. Jahresbericht und Rechnung für 1956/57 wurden genehmigt. Die Gesellschaft zählt 191 Einzel- und 74 Kollektivmitglieder und hielt im Berichtsjahr 15 Sitzungen ab. Anschließend an die Generalversammlung sprach Professor E. COREY (Urbana/Ill.) über *Recent Advances in the Chemistry of Terpenoids in Urbana.*

Zentralschweizerisches Technikum. Der Technikumsrat des Zentralschweizerischen Technikums Luzern hat in seiner letzten Sitzung auf dem Berufungswege einstimmig Dr. sc. techn. ETH WERNER KARRER (Zürich) zum Direktor des Technikums mit Amtsantritt am 1. Januar 1958 ernannt. Dr. KARRER ist zurzeit Oberingenieur der Maschinenfabrik Oerlikon.

Internationale Union für reine und angewandte Chemie. Zum neuen Präsidenten der Sektion für Physikalische Chemie der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie wurde für die Dauer der nächsten vier Jahre Prof. Dr. WERNER KUHN, Ordinarius für Physikalische Chemie an der Universität Basel, gewählt.

Internationale Union für reine und angewandte Pysik. Die Internationale Union für reine und angewandte Physik wählte zu ihrem Präsidenten Prof. Dr. W. FURRER, Vorstand der Forschungsabteilung der Post-, Telegraphen- und Telephonverwaltung in Bern und Professor an der ETH in Zürich.

Internationale Atomenergieagentur. In Wien fand die erste Session der Generalversammlung der neugeschaffenen internationalen Atomenergieagentur statt. An der zehntägigen Konferenz wurde Wien als permanenter Sitz der Behörde gewählt. Zum Generalsekretär der Agentur wurde der amerikanische Abgeordnete W. STERLING COLE ernannt. Die Hauptaufgaben der neuen Behörden sind: Etablierung eines internationalen Zentrums zur Vermittlung von Erfahrungen und Ergebnissen der Kernforschung und Kerntechnik, Einrichtung eines internationalen Strahlenschutzes, Förderung der Verwendung von radioaktiven Isotopen, Vermittlung und eventuelle eigene Lagerung von Kernbrennstoff, praktische Hilfe beim Bau von Atomanlagen und internationale Kontrolle über die Verwendung von Kernbrennstoffen. Als Exekutivsekretär der aus achtzehn Nationen bestehenden Kommission, der die Vorbereitung der internationalen Atombehörde oblag, amtete der Schweizer Diplomat PAUL R. JOLLES.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 28. November: Prof. Dr. A. J. BIRCH (University of Manchester), Some Recent Studies in Relation to Biosynthesis. – 12. Dezember: Professor R. A. MORTON (Biochemistry Department, University of Liverpool), The Mode of Action of Vitamin A.

Berner Chemische Gesellschaft, gemeinsam mit dem Kristallographischen Kolloquium. 16. Dezember: Prof. Dr. M. E. STRAUMANIS (School of Mines Rolla, Missouri), Fehlordnung im Gitter des kaltbearbeiteten und rekristallisierten Aluminiums, bestimmt aus Gitterkonstanten- und Dichtemessungen (20.15 Uhr im Mineralogischen Institut).

Biochemische Vereinigung Bern. 3. Dezember: Prof. Dr. O. WESTPHAL (Forschungsinstitut Dr. Wander AG, Freiburg i. Br.), 3,6-Bisdesoxyzucker, eine neue Klasse von Naturstoffen – Chemie und Biologie.

Chemische Gesellschaft Zürich. 27. November: Prof. Dr. A. J. Birch (University of Manchester), Some Recent Studies in Relation to Biosynthesis. – 11. Dezember: Prof. Dr. J. Eggert (Photographisches Institut ETH, Zürich), Stand der photographischen Entwicklung in Theorie und Praxis.

Photographisches Kolloquium ETH. 14. November: Prof. Dr. W. Gerlach (Physikalisches Institut der Universität München), Neue Untersuchungen über radioaktive Bestandteile der Atmosphäre (Hörsaal 9e). – 28. November: Dr. R. David (Wild Heerbrugg AG, Heerbrugg), Die Beleuchtungsverteilung in der Abbildungsebene photographischer Kameras (Hörsaal 22f). – 12. Dezember: Herr A. F. Gygax (Clichéfabrik Busag AG, Bern), Die Bedeutung der photographischen Mittel für die modernen Techniken in der Chemigraphie (Hörsaal 22f).

Internationale Union für reine und angewandte Chemie. Die XX. IUPAC-Konferenz und der XVII. IUPAC-Kongreß wird vom 31. August bis 6. September 1959 in München stattfinden. Am Kongreß werden Themen aus der anorganischen Chemie, der Biochemie und der angewandten Chemie zur Sprache kommen.

Journal of Chromatography. 1958 wird im Verlag der Elsevier Publishing Company eine Zeitschrift für Chromatographie erscheinen, herausgegeben von Michael Lederer (Institut du Radium, Arceuil [Seine, Frankreich]). Die Zeitschrift soll Übersichtsartikel und Originalarbeiten auf dem Gebiet der Chromatographie und der Papierelektrophorese bringen. Bei dem Umfang, den chromatographische Arbeiten auf allen Gebieten angenommen haben, besteht eine Bedürfnis nach einer Zeitschrift, die den besondern Problemen der Chromatographie und Papierelektrophorese gewidmet ist. Die Schweiz ist durch Professor P. E. Wenger (Genf) im Redaktionskomitee vertreten. Der Subskriptionspreis beträgt $ 15.– pro Band.

Grundlagen der chemischen Technik. Im Verlag Sauerländer & Co. erscheint eine Sammlung mit dem Titel «Grundlagen der chemischen Technik», herausgegeben von Prof. Dr. H. Mohler (Zürich) und Prof. Dr.-Ing. O. Fuchs (Konstanz). Zwischen dem Verlag und der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen wurde eine Vereinbarung getroffen, daß der Verlag den Mitgliedern der technisch-wissenschaftlichen Vereine, die der Föderation angeschlossen sind, einen Vorzugspreis einräumt, der 10% niedriger ist als der normale Verkaufspreis. Mitglieder des SChV, die von diesem Vorzugspreis Gebrauch machen wollen, wenden sich mit ihren Bestellungen an die Geschäftsstelle des SChV, Seefeldstraße 8, Zürich 8.

Erster Internationaler Kongreß für Vakuumtechnik. In Namur (Belgien) findet vom 10. bis 13. Juni 1958 der erste internationale Kongreß für Vakuumtechnik statt. Dabei sollen folgende Themen speziell berücksichtigt werden: Wissenschaftliche Grundlage der Vakuumtechnik; Erzeugung und Messung von Hoch- und Höchstvakua; Anwendungen der Vakuumtechnik in der Forschung und in der Industrie. Adresse: Prof. Dr. E. Thomas, c/o CSN/ERM, 30, avenue de la Renaissance, Bruxelles 4.

XIes Journées Internationales d'études des eaux industrielles et de la corrosion. Das Cebedeau (Centre belge d'étude et de documentation des eaux) führt vom 9. bis 14. Juni 1958 in Brüssel und Lüttich internationale Tage der Wasserforschung durch. Zur Sprache kommen werden Fragen des Wassergebrauchs durch die Industrie und das Gewerbe, des Kampfes gegen die Korrosion durch Wasser und durch wasserhaltige Umgebung, der Reinigung und des Abflusses von Abwässern und der Zukunftsaussichten für den Wassergebrauch durch die Industrie und für den Kampf gegen die Korrosion. Adresse: Cebedeau, 2, rue A.-Stevart, Liège.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Sommerversammlung vom 22. September 1957 in Neuenburg

Die Schweizerische Chemische Gesellschaft hielt ihre Sommerversammlung im Rahmen der Tagung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft im Hauptgebäude der Universität Neuenburg ab. Der Präsident, Professor A. Guyer (Zürich), eröffnete den geschäftlichen Teil der Sitzung mit der Begrüßung der Teilnehmer, der Referenten und insbesondere der Gäste, von denen Professor P. Karrer (Zürich) die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie, Dr. E. Jaag (Biel) die Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie und Dr. H.-H. Saenger (Grenzach) die Gesellschaft Deutscher Chemiker vertraten. Ferner wurden Professor E. Cherbuliez (Genève) als Präsident des Schweizerischen Komitees für Chemie, Dr. R. Morf (Basel) als Generalsekretär der UICPA und die Professoren Ch.-G. Boissonnas und A. Perret von der Universität Neuenburg willkommen geheißen.

Das Protokoll der Winterversammlung vom 23. Februar 1957 in Bern ist im Druck den *Helvetica Chimica Acta* (Fasc. II, 1957) beigelegt worden und wurde diskussionslos genehmigt.

Der Vorsitzende gratulierte im Namen der Gesellschaft Dr. A. Rheiner (Basel) und den Professoren R. Flatt (Lausanne), T. Reichstein (Basel) und H. Goldstein (Lausanne) zum 60. Geburtstag sowie Professor L. Ruzicka (Zürich) zum 70. Geburtstag. Professor A. Guyer durfte vom Vizepräsidenten des Vorstandes, Professor Th. Posternak, die Glückwünsche zum 60. Geburtstag entgegennehmen.

Am Zentenarium der *Société Chimique de France* vom 16. und 17. Juli in Paris überreichte Professor E. Cherbuliez eine Glückwunschadresse des Schweizerischen Komitees für Chemie. Am 29. August feierte die *Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie* auf dem Bürgenstock ihre vor 75 Jahren erfolgte Gründung, bei welchem Anlaß die Schwestergesellschaften, die Schweizerische Chemische Gesellschaft und die *Schweizerische Gesellschaft für reine und angewandte Chemie*, gemeinsam eine Glückwunschadresse überreichten. An der Tagung der letzteren Gesellschaft vom 13./14. September in Luzern war Professor W. Feitknecht Vertreter der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft.

Professor E. Cherbuliez referierte über die Tätigkeit des *Schweizerischen Komitees für Chemie.* Ein Auszug aus dem Bericht findet sich an anderer Stelle (*Chimia 11* [1957] 314). Ferner berichtete Professor Cherbuliez als Präsident des Redaktionskomitees der *Helvetica Chimica Acta* über die befriedigende Entwicklung dieser Zeitschrift und dankte den Mitgliedern des Komitees und den Autoren für ihre Mitarbeit.

Dr. A. Wettstein (Basel), der Schatzmeister der Gesellschaft, stellte trotz der steigenden Druckkosten für die *Helvetica Chimica Acta* eine günstige Entwicklung der finanziellen Lage seit Jahresbeginn fest. Inzwischen war auch eine Zunahme der Zahl der Mitglieder und insbesondere der Abonnenten der *Helvetica Chimica Acta* festzustellen.

Die nächste *Winterversammlung* der Gesellschaft ist vom Vorstand auf *Samstag, 15. Februar 1958,* in *Zürich* angesetzt worden. Den Studierenden und Assistenten auswärtiger Hochschulen soll künftig die Teilnahme an den Versammlungen durch Übernahme eines Teiles der Reisespesen erleichtert werden.

Anschließend an den geschäftlichen Teil der Sitzung wurden zehn Referate gehalten, über die zum Teil in der *Chimia* in Form kurzer Mitteilungen, zum Teil nachstehend als Autoreferate berichtet wird.

Um die Mittagszeit wurde die Sitzung zur Einnahme des von der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft organisierten Sektionsmittagessens im Hotel City unterbrochen.

A. Bieler

Wissenschaftlicher Teil

E. Testa und F. Fava (Milano), *Pyridoxin-Synthese. Herstellung von 2-Methyl-3-Acetoxy-4-Acetoxymethyl-5-Oxymethyl*-pyridin (als kurze Mitteilung auf Seite 307–9 veröffentlicht).

E. Testa und F. Fava (Milano), *Eine neue Pyridoxaminsynthese* (als kurze Mitteilung auf Seite 310 veröffentlicht).

H. Hopff und B. Mühlethaler (Zürich), *Zur Kenntnis der N-Vinylimide* (als kurze Mitteilung auf Seite 336–7) veröffentlicht).

H. Hopff und H. Hoffmann (Zürich), *Epoxyde aus Dien-Addukten*

Infolge ihrer vielseitigen Reaktionsmöglichkeiten finden Polyepoxyde auf verschiedenen Gebieten der chemischen Technik, vor allem auf dem Kunststoffgebiet, steigende Anwendung.

Als Ausgangsprodukte für Polyepoxyde erscheinen besonders die Dienaddukte geeignet, die sich sowohl nach dem Chlorhydrinverfahren wie durch Behandlung mit Acetopersäure in die entsprechenden Epoxyde überführen lassen.

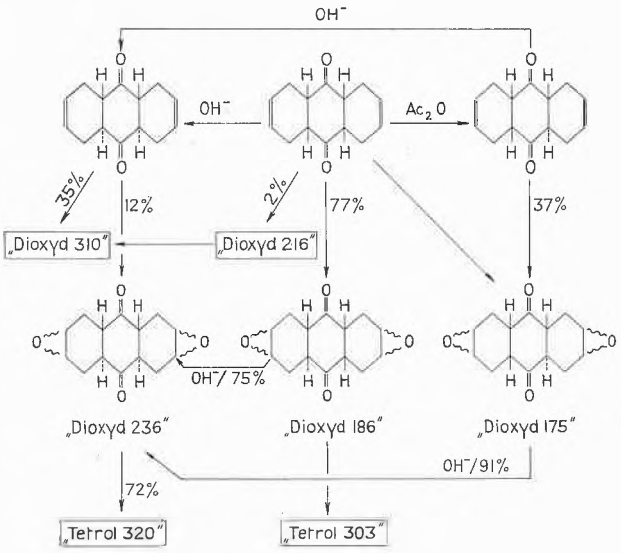
In der vorliegenden Arbeit wurden neben 3,4-Epoxycyclohexan-nitril-(1), 3,4-Epoxy-cyclohexan-1-carbonsäuremethylester und 3,4-Epoxy-1-phenyl-cyclohexan Dioxyde der drei isomeren Bis-butadien-chinone dargestellt.

Während die Umsetzung von *cis,trans*-Bis-butadienchinon mit Peressigsäure nur zu einem Dioxyd führte, wurden durch Epoxydierung von *cis,cis*-Bis-butadien-chinon und *trans,trans*-Bis-butadien-chinon jeweils zwei isomere Dioxyde erhalten.

Das tiefer schmelzende Isomere der beiden *cis,cis*-Bis-butadien-chinon-dioxyde und das *cis,trans*-Bis-butadien-chinon-dioxyd wurden mit Alkali in das tiefer schmelzende der beiden *trans,trans*-Bisbutadien-chinon-dioxyde umgelagert.

Das höher schmelzende *trans,trans*-Isomere fiel bei der Umlagerung des höher schmelzenden der beiden *cis,cis*-Bisbutadien-chinon-dioxyde an.

Die Verseifung des tiefer schmelzenden *cis,cis*-Bis-butadien-chinon-dioxydes führte zu zwei verschiedenen 2,3,6,7-Tetrahydroxy-perhydro-anthrachinonen. Dagegen wurde durch Verseifung der beiden *trans,trans*-Bis-butadien-chinon-dioxyde nur ein 2,3,6,7-Tetrahydroxy-perhydro-anthrachinon erhalten.



Dieses Verseifungsprodukt und das *trans,trans*-Bisbutadien chinon wurden in die entsprechenden Dicyanhydrine übergeführt.

Mit den neu hergestellten Epoxyden wurden einige Umsetzungsprodukte mit Polyalkoholen, Polycarbonsäure und Polyaminen hergestellt.

Die Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Bis-butadien-chinonen und ihren Diepoxyden ergeben sich aus der links unten stehenden Übersicht.

Autoreferat

M. Brenner und P. Quitt (Basel), *Eine Variante der Aminoacyl-Einlagerungsreaktion*

Die Aminoacyl-Einlagerung ist als eine Umlagerungsreaktion definiert worden, die von O-(α-Aminoacyl)-β-hydroxycarbonsäure-amiden zu N-(β-Hydroxyacyl)-α-aminocarbonsäure-amiden führt[1]. Es zeigt sich nun, daß jene Definition erweitert werden muß. So entsteht unter Bedingungen, welche eine Umwandlung von O-(Glycyl)-β-hydroxybuttersäure-amid in β-Hydroxybutyryl-glycin-amid bewirken[1], in analoger Reaktion aus O-(β-Alanyl)-glykolsäure-amid das Glykoloyl-β-alanin-amid. Die Aminoacyl-Einlagerung erfolgt selbst dann, wenn beide Partner, d. h. Aminosäure und Hydroxysäure, der α-Reihe angehören: O-(Glycyl)-glykolsäure-amid gibt – allerdings in schlechter Ausbeute – das Glykoloyl-glycin-amid. Gehören beide Partner der β-Reihe an, so wird die Ausbeute wieder besser. Dies konnte an der Umwandlung von O-(β-Alanyl)-β-hydroxybuttersäure-amid in N-(β-Hydroxybutyryl)-β-alanin-amid gezeigt werden. Es folgt aus den genannten Ergebnissen, daß die Grenzen der Aminoacyl-Einlagerungsreaktion zurzeit noch nicht abzustecken sind.

[1] *Helv. Chim. Acta 40* (1957) 1497.

Autoreferat

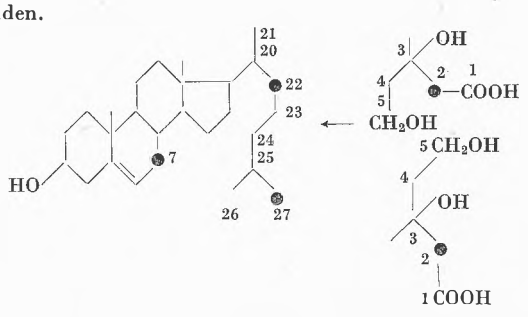
R. Jaunin et R. Holl (Lausanne), *Sur un nouveau mode d'obtention de substances macrocycliques* (als kurze Mitteilung auf Seite 312 veröffentlicht).

J. Monnin (Neuchâtel), *Recherches sur quelques énolacétates et énoléthers d'esters pyruviques* (als kurze Mitteilung auf Seite 337–8 veröffentlicht).

E. C. Grob (Bern), *Über die Biosynthese der Carotinoide* (als kurze Mitteilung auf Seite 338–9 veröffentlicht).

O. Isler, R. Rüegg, J. Würsch, K. F. Gey und A. Pletscher (Basel), *Zur Biosynthese des Cholesterins aus β-Hydroxy-β-methyl-δ-valerolacton*

Es wurden 13 Verbindungen mit fünf und sechs Kohlenstoffatomen hergestellt und auf ihre Fähigkeit geprüft, die Cholesterinbiosynthese aus Acetat mit Leberhomogenat zu vermindern. Die am stärksten wirksame Verbindung, die β,δ-Dihydroxy-β-methylvaleriansäure bzw. das β-Hydroxy-β-methyl-δ-valerolacton wurde in α-Stellung zur Carboxylgruppe mit ^{14}C markiert. In dem daraus mit Leberhomogenat biosynthetisch hergestellten Cholesterin wurde durch Abbau der Seitenkette und Isolierung des Kohlenstoffatoms 7 festgestellt, daß sich die markierten Kohlenstoffatome in den untersuchten Teilen des Cholesterinmoleküls in den Stellungen 7, 22 und 26 bzw. 27 befinden.



Die Kopf-zu-Schwanz-Verknüpfung von Isoprenresten kommt somit dadurch zustande, daß zwischen dem Kohlenstoffatom 5 eines Moleküls β,δ-Dihydroxy-β-methylvaleriansäure und dem Kohlenstoffatom 2 eines weiteren Moleküls eine Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung gebildet wird[1].

[1] Vgl. O. ISLER, R. RÜEGG, J. WÜRSCH, K. F. GEY und A. PLETSCHER, *Chimia 11* (1957) 167.

Autoreferat

O. ISLER, H. GUTMANN, G. RYSER, P. ZELLER und B. PELLMONT (Basel), *Substituierte Propargylcarbinole und ihre hypnotische Wirkung* (als kurze Mitteilung auf Seite 339 veröffentlicht).

Herbsttagung der Vereinigung diplomierter Chemiker schweizerischer Techniken (VCT)

Am Samstag, den 5. Oktober, fand in Bern die Herbsttagung der VCT statt. Das Programm umfaßte eine Exkursion in das Zentrallaboratorium des Blutspendedienstes des Schweizerischen Roten Kreuzes und im geschäftlichen Teil eine Delegiertenversammlung.

Die Exkursion wurde eingeleitet durch drei Vorträge: «Die Herstellung von Trockenplasma» (Dr. R. HEIZ), «Die Fraktionierung von menschlichem Blutplasma» (A. JOSS, dipl. Chemiker) und «Aufgabe des Blutspendedienstes und die medizinische Bedeutung von Blutplasma und Fraktionierungspräparaten» (Direktor Dr. A. HÄSSIG). Bei der Betriebsbesichtigung wurde ein interessanter Überblick der Blutaufarbeitung zum Trockenplasma und den verschiedenen Fraktionierungspräparaten vermittelt. Mit Genugtuung konnte festgestellt werden, daß die rege Forschungs- und Entwicklungstätigkeit, in Verbindung mit dem Kocher-Institut der Universität Bern, zu schönsten Erfolgen geführt hat, welche auch im Ausland auf lebhaftes Interesse gestoßen sind.

In der anschließenden Delegiertenversammlung wurden Richtlinien über die zukünftigen Aufgaben der Vereinigung festgelegt sowie die Tätigkeit der einzelnen Sektionen erörtert.

R.T.

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Transactions of the Society of Rheology, Bd. I, 1957. Herausgegeben von B. MAXWELL. 222 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York/London 1957. Gebunden $ 6.00. – Der vorliegende erste Band der *Transactions of the Society of Rheology* stellt eine Zusammenfassung von Abhandlungen verschiedener Autoren auf dem Gebiet der Rheologie dar und umfaßt Beiträge von HUGH S. TAYLOR, J. J. BIKERMAN, JAMES V. ROBINSON, HERSHEL MARKOVITZ und R. BRADY WILLIAMSON, HERSHEL MARKOVITZ, STEPHEN PRAGER, M. MOONEY, W. PHILIPPOFF, JOHN G. BRODNYAN, F. H. GASKINS und W. PHILIPPOFF, HARRIS M. BURTE, BERNARD D. COLEMAN, WILLIAM PRAGER, H. L. TOOR, E. T. SEVERS und J. M. AUSTIN, J. P. TORDELLA, HERBERT LEADERMAN. – Die einzelnen Arbeiten behandeln sehr verschiedene Gebiete, wie die Klebrigkeit von flüssigen Klebemitteln, dann die Viskosität von Suspensionen, die Spannungseffekte in Polyisobutylenlösungen, dann die Theorie der Viskosität einer Maxwell-elastischen Flüssigkeit, dann die Versprödung von Titanlegierungen, die Wärmeentwicklung und -leitung in viskosen Flüssigkeiten, Bestimmung der Viskosität von Plastisolen bei höheren Temperaturen, den kapillalen Fluß von geschmolzenem Polyäthylen und einen Nomenklaturvorschlag für linear-viskoelastisches Verhalten. – Das Buch richtet sich an Spezialisten der einschlägigen Gebiete und verlangt sehr spezielle Kenntnisse auf dem Gebiet der Rheologie. Wer sich über den neuesten Stand der einzelnen Spezialgebiete orientieren will, wird die vorliegende Sammlung gerne zur Hand nehmen. – Dem vorliegenden ersten Band werden zweifellos weitere folgen, die das Gebiet auch nach verschiedenen anderen Richtungen beleuchten werden. Das gesamte Werk dürfte dann eine gute Übersicht über den neusten Stand der Rheologie bieten. *H. Hopff*

Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie. Von R. HOUWINK. 378 Seiten. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1957. Gebunden DM 35.–. – Bei der enormen Bedeutung und Entwicklung des Kunststoffgebietes ist das Bedürfnis nach zusammenfassenden Darstellungen über die plastischen und elastischen Eigenschaften der Materie stark gewachsen. Es ist eine verdienstvolle Aufgabe, die Zusammenhänge zwischen dem plastischen und elastischen Verhalten der verschiedenen Werkstoffe vergleichend darzustellen. Für einzelne Spezialgebiete hat der Verfasser die Mitarbeit von Spezialisten gewonnen, z. B. für die Plastizität von Kristallen die von W. G. BURGERS in Delft, für das Gebiet der Anstrichstoffe die von H. VON TOBEL in Zürich und einiger anderer. Das gut ausgestattete Werk gliedert sich in 14 Kapitel, in denen zunächst die allgemeinen theoretischen Grundlagen, elastische und plastische Verformungen, die innere Struktur der Stoffe bzw. ihres deformationsmechanischen Verhaltens, die Bedingungen für elastisches und plastisches Verhalten der Stoffe im allgemeinen und die Plastizität von Kristallen behandelt werden. In den späteren Kapiteln wird das Verhalten der Metalle, von amorphen Stoffen, wie Glas, Harzen und Bitumen, von Kautschuk, Gutapercha und Balata, von Cellulose und Stärke und der Eiweißkörper beschrieben. Die letzten Kapitel sind praktischen Anwendungsgebieten, dem Verhalten von Brotteig, den Anstrichstoffen, dem Ton und dem Schwefel gewidmet. – Das Buch, dem man die routinierte Erfahrung seines Verfassers anmerkt, wird der gestellten Aufgabe, unsere heutigen Kenntnisse über Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie zusammenzufassen, weitgehend gerecht. Die Darstellung des Stoffes ist klar und verständlich und die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten sind gut zum Ausdruck gebracht. Das Buch wird jedem, der sich mit den elastischen und plastischen Eigenschaften der Materie beschäftigen will, ein guter Helfer und Führer sein. *H. Hopff*

Properties of Petroleum Reservoir Fluids. Von E. J. BURCIK. 190 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1957. Gebunden $ 7.50. – Das Buch stellt sich zur Aufgabe, die grundlegenden Begriffe und Theorien der Öllagerstättenkenntnis zu vermitteln. In diesem Zusammenhang ist vor allem das Verhalten von Kohlenwasserstoffgemischen unter hohem Druck und bei relativ hoher Temperatur maßgebend. Die Basis bilden die Gesetze der physikalischen Chemie. Wo sich vom Verhalten «idealer Flüssigkeiten» abweichende Resultate ergeben, müssen empirische Daten beigezogen werden. – Der Autor stützt sich auf seine Vorlesung an der Pennsylvania State University über Petroleum Engineering. Ein erstes Kapitel beschreibt die chemische Natur des Erdöls, das heißt dessen Aufbau aus Paraffin-, Naphten- und aromatischen, wie zum Teil auch Olefin-Kohlenwasserstoffen. Kapitel 2 ist dem Verhalten von Gasen und den dieses beherrschenden Gesetzen, Kapitel 3 jenem der Flüssigkeiten und Kapitel 4 und 5 schließlich den Mehrphasensystemen gewidmet. In Kapitel 6 wird dann auf das engere Problem, das Verhalten der Rohöl, Gas und Wasser enthaltenden Erdöllagerstätten eingegangen, während die dabei gewonnenen Erkenntnisse in Kapitel 7 auf praktische Probleme angewandt werden. Zur Vertiefung der Kenntnisse wird die Lösung der am Ende jedes Kapitels gestellten Aufgaben empfohlen, für welche teilweise auch die Lösungen angegeben sind. – Das Werk kann allen, die sich in Erdöllagerstättenprobleme einzuarbeiten wünschen, seines systematischen Aufbaus und der behandelten praktischen Probleme wegen empfohlen werden. Für einen an das metrische System gewohnten Leser sind leider die verwendeten amerikanischen Einheiten etwas unbequem. Es wird aber zweifellos jungen Schweizer Geologen und Ingenieuren, die sich im Auslande in der Erdölindustrie betätigen wollen, wertvolle Dienste leisten. Sollten die nun auf breiterer Basis auch in unserm Lande angesetzten Erdölschürfarbeiten ein positives Resultat ergeben, so wird man sich in Zukunft auch bei uns angelegentlich mit solchen Problemen auseinanderzusetzen haben. *H. Ruf*

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Lehrbuch der organischen Chemie, 33. und 34. Auflage. Von A. F. HOLLEMANN und F. RICHTER. XII + 568 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1957. Gebunden DM 28.–.

Bacterial Fermentations. The First Book in the Series «Ciba Lectures in Microbial Biochemistry». Von H. A. BARKER. 95 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1957.

Cahiers de Synthèse Organique, Vol. II. Von J. MATHIEU und A. ALLAIS. 322 Seiten. Verlag Masson & Cie, Paris 1957.

Die Einmann- und Strohmanngesellschaft. Von H. SCHÖNLE. 206 Seiten. Verlag Karl Baumann, Linden bei München 1957. Geheftet Fr. 19.60.

Free Radicals in Solution. Von CH. WALLING. XII + 631 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1957. Gebunden $ 14.50.

Statistical Methods in Research and Production. Von O. L. DAVIES. XII + 396 Seiten. Oliver & Boyd Ltd., London/Edinburgh 1957. Gebunden 45 s.

Histochemische Methoden, Lieferung XIII. Herausgegeben von W. LIPP. 24 Seiten. R. Oldenbourg, München 1957. Geheftet DM 6.–.

Kristallchemie und Kristallphysik metallischer Werkstoffe. Von F. HALLA. XVI + 737 Seiten. Verlag Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1957. Geheftet DM 50.–.

Adreßbuch Deutscher Chemiker 1956/57. Herausgegeben durch die Gesellschaft Deutscher Chemiker und den Verlag Chemie, Weinheim. 602 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1957. Gebunden DM 15.–.

Organische Chemie, Sammlung Göschen, Band 38/38a, 7. Auflage. Von W. SCHLENK. 269 + 16 Seiten. Verlag de Gruyter & Co., Berlin 1957. Geheftet DM 2.40.

Chimie Photographique. Von P. GLAFKIDÈS. 807 Seiten. Publications Paul Montel, Paris 1957.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Die schweizerischen Exporte chemischer Erzeugnisse zeigen für die Monate August und September 1957 folgendes Resultat:

Warengruppe	August 1957	Sept. 1957	Januar bis September 1956	1957
	Exportwerte in 1000 Franken			
a) Apothekerwaren	48 890	44 020	361 299	428 657
b) Chemikalien*	15 053	14 336	129 223	140 580
c) Farbwaren	29 369	22 731	215 359	241 004
d) Fette, Öle usw.**	3 919	2 691	24 758	27 334
Total	97 231	83 778	730 639	837 575
Zum Vergleich 1956	84 519	80 682		

Die gesamtschweizerische Ausfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen, zeigt folgendes Bild, wobei zu Vergleichszwecken die Korrespondenzperiode des Jahres 1956 angeführt wird:

Exportgruppe	9 Monate 1957	9 Monate 1956
	in 1000 Franken	
a) Maschinenindustrie	1 092 651	962 677
b) Uhrenindustrie	909 238	829 151
c) Chemische Industrie	837 575	730 639
d) Textilindustrie	735 811	693 884
e) Übrige Industrien	1 327 648	1 197 083
Total	4 902 923	4 413 434

Die schweizerischen Einfuhren chemischer Erzeugnisse ergaben in den Monaten August und September 1957 folgendes Resultat:

Warengruppe	August 1957	Sept. 1957	Januar bis September 1956	1957
	Importwerte in 1000 Franken			
a) Apothekerwaren	8 335	9 684	77 992	93 019
b) Chemikalien*	33 464	31 251	229 465	281 225
c) Farbwaren	5 646	5 691	40 484	50 410
d) Fette, Öle usw.**	6 392	6 674	64 517	77 083
Total	53 837	53 300	412 458	501 737
Zum Vergleich 1956	45 664	46 617		

* ohne Zollpositionen 1065b, 1084a/b
** ohne Zollpositionen 1126–1128a

Frankreich: Das durch die Verordnung der französischen Regierung vom 18. Juni 1957 eingeleitete neue Einfuhrregime wurde in der Folge durch weitere Dekrete näher umschrieben, über deren Einzelheiten die Publikationen im *Schweizerischen Handelsamtsblatt* näher orientieren. Für die Einfuhr ausländischer Waren wurde für das zweite Halbjahr 1957 ein Gesamtdevisenplafond von 700 Milliarden französischen Franken festgesetzt, unter welchen sämtliche bisherigen Einfuhrkategorien fallen, nämlich:

a) die Waren, deren Einfuhr aus den OECE-Ländern liberalisiert war,
b) die Waren, deren Einfuhr aus den Dollar-Ländern liberalisiert war,
c) die auf Grund bilateraler Abkommen zur Einfuhr zugelassenen Waren,
d) die auf Grund autonom erteilter Lizenzen zugelassenen Waren,
e) die im Rahmen von Sonderbestimmungen (EFAC, IMEX, EXIM usw.) zur Einfuhr zugelassenen Waren,
f) die Produkte der Montanunion (Eisen, Kohle, Stahl).

Die Einfuhrbestimmungen für unter die Kategorien c), e) und f) fallende Erzeugnisse haben grundsätzlich keine Änderung erfahren. In diesem Zusammenhang ist erwähnenswert, daß unter die Kategorie c) nahezu zwei Drittel der schweizerischen Importe in Frankreich fallen und daher keine Kürzung erfahren haben. Für die Einfuhr von Waren der Kategorien a), b) und d) sind für das zweite Halbjahr 1957 zwei Importprogramme (mit A und B bezeichnet) vorgesehen. Das Programm A umfaßt hauptsächlich Rohstoffe, die früher liberalisiert waren. Die französischen Einfuhrbehörden werden bei Erteilung ihrer Lizenzen nicht auf die Höhe der Bezüge des französischen Importeurs in den Vorjahren, sondern auf die in Frankreich vorhandenen Lager und Vorräte abstellen. Bei Erteilung von Lizenzen für Waren der Kategorie B (ebenfalls früher liberalisiert – im wesentlichen Konsumgüter, gewisse Halbfabrikate und auch einige Investitionsgüter) wird in Form eines Globalkontingentes auf 64% der Bezüge im Basisjahr 1956 abgestellt. Das nach einer früheren Verfügung vom französischen Importeur bei Einreichung des Einfuhrgesuches zu leistende Depot von 50% des Wertes für gewisse Importwaren fällt nunmehr weg, hingegen ist neuerdings das 50prozentige Depot anläßlich der «Couverture de change», und zwar für alle Importe, zu hinterlegen. Die frühere Regelung der sechsmonatigen Gültigkeit der erteilten Einfuhrlizenzen wurde wiederhergestellt.

In der Praxis hat sich gezeigt, daß die französischen Einfuhrbehörden mit der Erteilung von Einfuhrbewilligungen stark im Rückstand sind, und zwar sowohl im Sektor der bilateralen Kontingente wie ganz besonders bei den exliberalisierten Waren (Globalkontingente).

Marokko: In der September-Nummer 1957 der *Chimia* wurde bereits darauf hingewiesen, daß der Warenverkehr zwischen der Schweiz und Marokko, d.h. dem Gebiet, welches Nord- und Südmarokko umfaßt, zwischen den beiden Staaten nunmehr direkt geregelt wird. Die im Juli begonnenen Besprechungen führten am 29. August 1957 zu einem Abkommen über den Warenverkehr für die Zeit vom 1. Juli 1957 bis zum 30. Juni 1958. Die defizitäre Zahlungsbilanz Marokkos gegenüber dem Ausland und auch der Schweiz hatte zur Folge, daß die Gesamthöhe der vereinbarten bilateralen marokkanischen Einfuhrkontingente um etwa einen Drittel gegenüber dem früher mit Frankreich vereinbarten Kontingentsrahmen herabgesetzt wurde. Da jedoch die seinerzeit vereinbarten Kontingente in den letzten Jahren nur teilweise ausgenützt wurden, sollten trotz der nunmehr im Abkommen reduzierten Einfuhrkontingente die Absatzmöglichkeiten nach Marokko im allgemeinen keine Einbuße erleiden. Dies trifft auch für die «matières plastiques» zu, deren effektive Ausfuhren nach Marokko je Jahr den für die neue Vertragsperiode vereinbarten Betrag von sFr. 600 000.– nicht erreichten. Außer den «matières plastiques» vollzieht sich die Einfuhr von Erzeugnissen der chemischen Industrie innerhalb von Globalkontingenten. Die für das erste Semester 1957 eröffneten Globalkontingente werden in derselben Höhe für das zweite Semester 1957 verteilt. – Das Abkommen mit Marokko vom 29. August 1957 schließt außerdem eine vorläufig auf fünf Jahre befristete Vereinbarung über die gegenseitige Gewährung der Meistbegünstigung in Zollangelegenheiten ein.

Tunesien: Der Waren- und Zahlungsverkehr zwischen der Schweiz und Tunesien wickelte sich bisher im Rahmen des am 29. November 1952 mit Frankreich abgeschlossenen Handelsabkommens ab. Um den Besonderheiten der schweizerisch-tunesischen Handelsbeziehungen besser Rechnung zu tragen, wurden vor kurzem von der tunesischen Regierung Besprechungen mit der Schweiz angeregt, die noch in diesem Jahre stattfinden werden. Die Einfuhr nach Tunesien erfolgte bisher teilweise auf Grund der seinerzeit zwischen der Schweiz und Frankreich vereinbarten Kontingentsliste, teilweise auf Grund von Globalkontingenten. Für schweizerische Farbstoffe bestand ein bilaterales Einfuhrkontingent, während die Einfuhr der übrigen Erzeugnisse der schweizerischen chemischen Industrie, mit Ausnahme von Düngemitteln, im Rahmen von Globalkontingenten erfolgt. Eine Zeitlang war die Einfuhr einer Reihe von Fertigwaren liberalisiert, unter anderem auch Erzeugnisse der chemischen Industrie; die Freiliste ist jedoch seit längerer Zeit suspendiert. Auf Grund eines provisorischen Briefwechsels zwischen den schweizerischen und tunesischen Behörden werden bis zu einer Neuregelung seit 1. Juli 1957 zu Lasten der nicht ausgenützten Vertragskontingente weitere Importlizenzen erteilt.

Österreich: Nach monatelanger intensiver Arbeit konnte nunmehr der neue österreichische Zolltarif zum Großteil fertiggestellt werden. Im Hinblick auf die Bemühungen um das Zustandekommen der europäischen Freihandelszone ist anzunehmen, daß auch die bisher noch offenen Fragen, welche die Positionen im gewerblich-industriellen Sektor und die Produkte der Landwirtschaft betreffen, demnächst geklärt werden. Die einzelnen Zollsätze sind noch nicht bekanntgegeben worden. Der neue Zolltarif hat im wesentlichen zum Ziel, einmal die Nomenklatur dem Brüsseler Schema anzupassen und ferner vom Gewichtszoll auf den Wertzoll überzugehen. Nach österreichischer Version bedeuten die Zollsätze des neuen Tarifs im Vergleich zu den bisherigen keine höhere Durchschnittsbelastung der österreichischen Einfuhr, bei einigen Branchen trete sogar eine Senkung ein; Rohstoffe seien in der Mehrzahl zollfrei oder würden einen Ansatz von bloß einigen wenigen Prozenten aufweisen. Die Sätze für Halbfabrikate liegen nach den gleichen Angaben um 10 bis 15% herum. Für Fertigfabrikate sollen Zollsätze von 25 bis maximal 30% vorgesehen sein.

Finnland: Die finnische Devisenlage hat bereits im Frühjahr 1957 dazu geführt, die Einfuhr zu drosseln. Trotz dieser sehr einschneidenden Maßnahme hat sich die Finanzlage Finnlands nicht wesentlich verbessert. Im September wurde daher der Kurswert der finnischen Mark um etwa 28% herabgesetzt. Diese Währungsanpassung ist mit einer Preisstabilisierungsaktion verbunden, und es werden Anstrengungen unternommen, den Export zu stimulieren, was durch die eingetretene Abwertung erleichtert wird. Die schweizerischen Chemieausfuhren konnten sich trotz der einschneidenden finnischen Maßnahmen ungefähr auf der Vorjahreshöhe halten.

Jugoslawien: Das Abkommen vom 27. September 1948 über den Waren- und Zahlungsverkehr zwischen der Schweiz und Jugoslawien wurde durch ein Zusatzprotokoll erweitert, demzufolge der jugoslawischen Nationalbank Devisen bis zu 10% aus dem schweizerisch-jugoslawischen Clearing für Zahlungen innerhalb der Europäischen Zahlungsunion frei zur Verfügung stehen werden. In gleicher Weise besteht nach dem neuen Abkommen für die jugoslawische Nationalbank die Möglichkeit, das schweizerisch-jugoslawische Clearing zu Lasten des gebundenen Zahlungsverkehrs mit den Staaten der OECE zu alimentieren. Diese Teilmultilateralisierung des Zahlungsverkehrs geht auf eine am 1. August 1956 von der OECE an die Mitgliedstaaten gerichtete Empfehlung zurück.

Brasilien: Am 14. August 1957 tritt in Brasilien ein neuer Zolltarif in Kraft. Für die Berechnung der Zölle, die von 0 bis 150% *ad valorem* betragen können, wird der CIF-Wert der Ware zugrunde gelegt. Anstelle der bis anhin bestandenen fünf Kategorien für die zur Einfuhr gelangenden Waren treten nunmehr zwei Kategorien, eine allgemeine und eine Sonderkategorie. Die allgemeine Kategorie wird Rohstoffe, industrielle Einrichtungen und wichtige Konsumgüter, die in Brasilien nicht hergestellt werden, umfassen, der Sonderkategorie sind weniger wichtige Konsumgüter sowie Waren aller Art, deren Bedarf durch eigene Produktion gedeckt werden kann, zugeteilt. Das neue System hat schutzzöllnerischen Charakter. Waren der Sonderkategorie werden mit höheren Wertzöllen belegt. Die Berechnung des Wertzolles erfolgt auf Grund eines von den zuständigen Behörden monatlich zu bestimmenden Umrechnungskurses. Mittels dieses Umrechnungskurses des CIF-Wertes der zur Einfuhr gelangenden Waren können die Zollsätze bis zu 30% hinauf- oder herabgesetzt werden. Sonderregelungen sind wie früher für die Einfuhr gewisser Waren vorgesehen, unter anderem für Schädlingsbekämpfungsmittel. Die bisher bei der Verzollung von Importwaren erhobenen Abgaben und Steuern werden durch eine Verzollungsgebühr von 5% *ad valorem* ersetzt.

GATT: Bekanntlich bemüht sich die Schweiz seit etwa zwei Jahren, die Bedingungen in Erfahrung zu bringen, auf Grund welcher ihr ein Beitritt zum GATT (General Agreement on Tariffs and Trade) ermöglicht werden soll. Im Herbst 1956 wurden die Aufnahmebedingungen festgesetzt, die vorgängig eines Beitrittes Verhandlungen zwischen der Schweiz und einzelnen Ländern über die Festsetzung von Zollbindungen vorsehen. Mitte September hat nun die schweizerische Delegation beim GATT die Bereitschaft der Schweiz zu Zollverhandlungen erklärt. Ob solche in nächster Zeit stattfinden werden, ist allerdings noch ungewiß. Die Probleme des Gemeinsamen Marktes und der Freihandelszone haben zurzeit diejenigen des GATT in den Hintergrund gedrängt.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Farbstoffe

A. Azofarbstoffe

1. Monoazofarbstoffe

a) saure

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt:

320753 (P 52). Kupplung von 1-Arylpyrazolonen mit der Gruppe $-SO_2-(CH_2)_2-OH$ mit Diazoverbindungen und Überführung in die sauren Schwefelsäureester. Gute Echtheiten auf Baumwolle, Wolle und Polyamiden.

Ciba AG, Basel:

321527 (53). Kupplung von Aminonaphtalinsulfonsäuren mit diazotierten Aminen der Formel H_2N-R-X, worin R Aryl und X einen über eine Stickstoffbrücke an R gebundenen Rest ohne Farbstoffcharakter bedeutet, der ein reaktionsfähiges Halogenatom und einen einzigen heterozyklischen Ring aufweist. Zum Färben und Drucken von Seide, Wolle, Leder und Polyamiden; gute Echtheiten.

322625 (53). Aus Diazoverbindungen der Benzolreihe und 5-Pyrazolonen. Die Ausgangsstoffe werden so gewählt, daß die Farbstoffe außer zwei HSO_3-Gruppen einen über eine Stickstoffbrücke gebundenen Cyanurrest, der ein Halogenatom und einen höchstens 13 C-Atome enthaltenden Substituenten enthält, aufweisen. Für Wolle, Seide, Leder und Polyamide; reine echte Töne.

Sandoz AG, Basel:

322252 (54). Aus diazotierten Aminodiphenylsulfonen und 2-Aminonaphtalinsulfonsäuren. Echte rote Töne auf Wolle und Seide.

b) Eisfarben

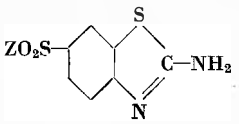
Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt:

319584 (P 52). Aus 1-Diazo-2,5-dimethoxybenzol-4-sulfonsäureamiden, welche in der Sulfonamidgruppe durch einen Cyclohexylrest und einen niedern Alkylrest substituiert sind, und Phenylamiden der 2,3-Oxynaphtoesäure, die im Phenylamidrest 2 niedere Alkoxygruppen enthalten. Zum Drucken und Färben von Kunststoffen und Lacken.

c) Für Acetatseide

Eastman Kodak Comp., Rochester:

322251 (P 52). Kupplung des diazotierten Amins der Formel

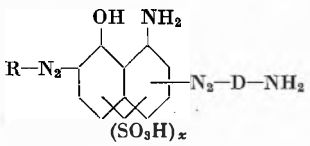


worin Z einen Kohlenwasserstoffrest von 1 bis 4 C bedeutet, mit N-substituierten Phenylaminen. Sehr lichtechte Töne auf Celluloseacetat.

2. Dis- und Polyazofarbstoffe

Cassella Farbwerke Mainkur AG, Frankfurt:

319585 (P 52). Kupplung von Diazoverbindungen von Aminodisazofarbstoffen der Formel

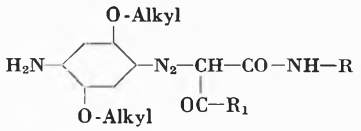


worin R und D aromatische Reste und x 1 oder 2 bedeutet, mit aromatischen 1,3-Dioxyverbindungen. Schwarze Töne auf tierischen und pflanzlichen Fasern, lassen Acetatseideeffekte weiß.

321875 (P 52). Kupplung der Tetrazoverbindung des Farbstoffes $B_1-N_2-A-N_2-B$, worin A den Rest einer Diaminodiphenylaminsulfonsäure, B_1 den Rest einer 1-Amino-5-naphtol-7-sulfonsäure und B entweder B_1 oder einen andern ähnlichen Rest bedeutet, mit zwei Mol eines Diamins der Benzolreihe. Gibt Färbungen gleicher Farbtiefe.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt:

320320 (P 52). Kupplung von Diazoverbindungen von Aminen der Formel

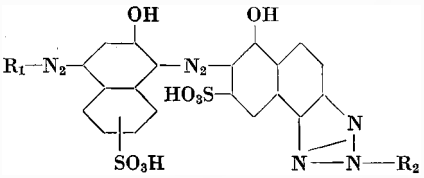


worin R einen aromatischen, hydroaromatischen oder heterozyklischen Rest und R_1 Alkyl oder Aryl bedeutet mit Arylamiden der 2,3-Oxynaphtoesäure. Echte blaugrüne bis grüne Töne. Für Druckzwecke.

320321 (P 52). Idem, unter Verwendung von β-Ketocarbonsäurearylamiden als Kupplungskomponenten. Klare Rottöne.

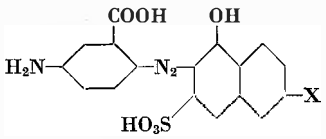
Ciba AG, Basel:

320751 (53). Entkupferung von komplexen Kupferverbindungen von Azofarbstoffen der Formel



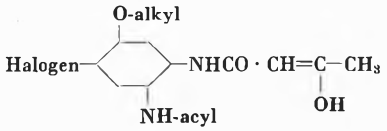
worin R_1 einen heterozyklischen Rest mit mindestens 2 Heteroatomen und R_2 einen Rest mit insgesamt 3 Benzolkernen bedeutet. Für Wolle, Seide, Leder und Cellulose.

320752 (53). Phosgenierung von Farbstoffen der Formel



worin X eine im Phenylrest durch eine wasserlöslich machende Gruppe substituierte Phenylaminogruppe bedeutet. Gut wasserlöslich; für natürliche und regenerierte Cellulose.

322626 (53). Kupplung von 4,4'-Tetrazodiphenylen mit 2 Mol einer Azokomponente der Formel



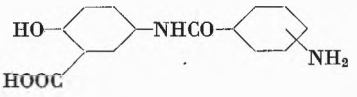
Für Pigmentdruck sowie für Kunstseide, auch in der Spinnmasse.

Sandoz AG, Basel:

322628 (53). Kupplung einer Amino-benzoylamino-disazoverbindung mit einer Acylamino-oxynaphtalinsulfonsäure. Auf Cellulose rötliche, lichtechte und ätzbare Töne.

J. R. Geigy AG, Basel:

322996 (53). Direktfarbstoff durch Kuppeln von 5,5'-Dioxy-2,2'-dinaphtylharnstoff-7,7'-disulfonsäure mit 1 Mol eines diazotierten Amins der Formel



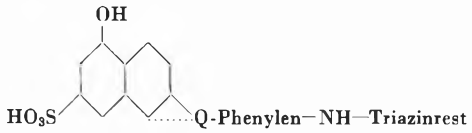
und mit 1 Mol einer diazotierten Aminobenzol- oder -naphtalinsulfonsäure. Auf Cellulose echte reine Töne; auf der Faser metallisierbar.

3. Beizenfarbstoffe

a) Für Baumwolle

J.R.Geigy AG, Basel:

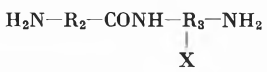
321874 (53). Kupplung eines diazotierten Aminoazofarbstoffes mit einer Azokomponente der Formel



worin Q ein Brückenglied bedeutet. Blaue bis grünblaue Töne, nachgekupfert sehr echt.

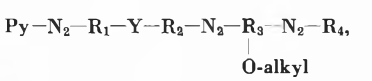
Ciba AG, Basel:

322627 (53). Kupferung von Disazofarbstoffen, erhalten aus einem tetrazotierten Diamin der Formel



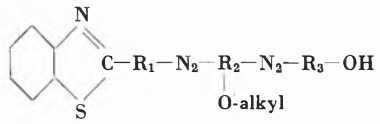
worin R_2 und R_3 Benzolreste und X eine metallkomplexbildende Gruppe bedeutet, einer kupplungsfähigen *o*-Oxybenzolcarbonsäure und einer 2-Amino-8-oxynaphtalin-6-sulfonsäure. Auf Cellulose lichtechte Töne.

322994 (53). Behandlung von Trisazofarbstoffen der Formel



worin Y—CH=CH— oder die direkte Bindung, Py den Pyrazolonrest und alle R Benzol- oder Naphtalinreste bedeuten, mit Cu oder Ni abgebenden Mitteln. Für Wolle, Seide, Kunstseide sowie insbesondere natürliche oder regenerierte Cellulose. Graue bis olivgrüne Töne, lichtecht.

322995 (53). Behandlung von Farbstoffen der Formel

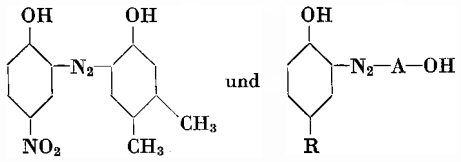


worin R_1 Benzol- und R_2 und R_3 Naphtalinreste bedeuten, mit Ni oder Cu abgebenden Mitteln. Für Wolle, Seide und insbesondere natürliche und regenerierte Cellulose. Interessante Töne, lichtecht.

b) Für Wolle

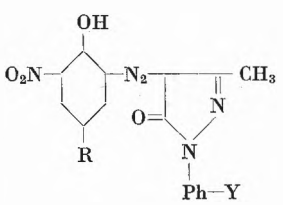
J. R. Geigy AG, Basel:

319947 (53). Verkettung von 2 Molekülen von Farbstoffen der Formel



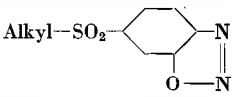
worin A eine Azokomponente und R eine negative Gruppe bedeuten, durch 1 Atom Metall, z. B. Cr oder Co. Gut färbbar trotz Abwesenheit von Sulfonsäure-, Carboxyl- oder hydrophilen Gruppen.

319948 (53). Verkettung von 2 Molekülen Farbstoff der Formel



worin R einen Alkylrest, Ph einen Benzolrest und Y einen ionogenen Sulfonylsubstituenten bedeuten, mit 1 Atom Schwermetall. Echte braune bis rote Töne.

320750 (53). Einwirkung von 1 Mol eines koordinativ 6-wertiges Schwermetall abgebenden Mittels auf 2 Mol metallisierbare Monoazofarbstoffe, die frei sind von sauren, wasserlöslich machenden Gruppen, wovon mindestens 1 Mol aus dem Kupplungsprodukt aus dem Diazoxyd der Formel



und einer Azokomponente besteht. Echte Färbungen auf Wolle und Polyamiden.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen:

320319 (P 52). Behandlung von in *o,o'*-Stellung zur Azogruppe metallisierbare Gruppe tragenden Farbstoffen, die in *para*-Stellung zu einer solchen Gruppe eine HO_3S-Gruppe enthalten, mit Metallsalzen bei höheren Temperaturen und in Gegenwart von mehrwertigen Alkoholen. Für Wolle, Seide, Leder und vollsynthetische Fasern.

Sandoz AG, Basel:

322624 (53). Aus 1-Carboxy-2-diazo-benzolsulfonsäureamid, welches von HSO_3- und weiteren HOOC-Gruppen frei ist und am Amidstickstoff substituiert sein kann, und einem durch nichtionogene Reste substituierten 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon und Behandlung mit einem Chrom abgebenden Mittel. Egale volle Gelbtöne, auch auf Polyamiden und Leder.

B. Antrachinonfarbstoffe

1. Küpenfarbstoffe

a) Acylaminoanthrachinone

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen:

319949 (P 52). Aus einem Mol einer Dialkoxydicarbonsäure und zwei Mol aromatischer Amine, von denen mindestens eines verküpbar ist. Für natürliche und regenerierte Cellulose; echte, reine Töne.

Ciba AG, Basel:

320322 (53). Umsetzung von 1 Mol eines reaktionsfähigen Derivates einer Dicarbonsäure, welche mindestens einen Oxdiazolrest enthält, mit 2 Mol eines Aminoanthrachinons. Für Baumwolle, Wolle und Seide. Gute Echtheiten.

American Cyanamid Comp., New York:

322629 (P 53). Chlorierung oder Bromierung von 2-(*o*-Oxyphenyl)-4,6-di(*α*-amino-anthrachinonyl)-1,3,5-triazin bis zur Einführung von 2 Atomen Halogen in den Oxyphenylring. Klare gelbe Töne.

b) Andere

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt:

320754 (P 52). Behandlung von Bz-2-Phenyl-benzanthron-pyrazolanthronen mit Halogen in wässeriger Suspension bei niedriger Temperatur. Klare grünstichig blaue Töne mit sehr guten Echtheiten.

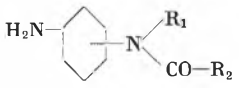
Imperial Chemical Industries Ltd, London:

321876 (P 52). Kondensation eines 6-Amino-3',4'-phtaloylacridons mit einem 2-*p*-Halogenaryl-anthrachinonoxazol. Grüne leuchtende Töne auf Cellulose.

2. Für Kunstseide

General Aniline & Film Corp., New York:

322253 (P 53). Kondensation eines 1,5-Dihydroxy-4,8-dinitro- bzw. eines 1,8-Dihydroxy-4,5-dinitro-anthrachinons mit einem Diamin der Formel



worin R_1 gegebenenfalls substituiertes Alkyl und R_2 Wasserstoff oder Alkyl bedeutet. Sehr gute Affinität auf Acetatseide, blaue lichtechte Töne.

Ciba AG, Basel:

322997 (53). Dioxy-nitro-arylamino-anthrachinon durch Kondensation von 1,5-Dioxy-4,8-dinitro-anthrachinon mit *m*-Aminobenzylalkohol. Zum Färben und Bedrucken von Celluloseestern, Superpolyamiden, Superpolyurethanen. Auch als Pigment verwendbar.

C. Andere Farbstoffe

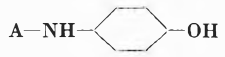
Sandoz AG, Basel:

321877 (54). Chinonimine, durch Kondensation der Verbindung der Formel

mit zwei Mol eines Äthergruppen enthaltenden, von wasserlöslich machenden Gruppen freien Arylamins. Echte grüne ätzbare Töne auf Acetat-, Polyamid- und Polyesterfasern.

J.R. Geigy AG, Basel:

321878 (53). Schwefelfarbstoffe, durch Einwirkung von Alkalipolysulfid auf ein Gemisch aus zwei verschiedenen *p*-Oxyphenylarylamino-Verbindungen der Formel



welche frei sind von sauren, wasserlöslich machenden Gruppen und worin A einerseits einen Arylrest der Benzolreihe und anderseits einen davon verschiedenen Arylrest bedeutet. Neue Töne und bessere Echtheiten.

Agfa AG für Photofabrikation, Leverkusen:

321879 (P 51). Cyaninfarbstoffe, durch Umsetzung einer eine aktive Alkylgruppe aufweisenden Stickstoffbase mit einer heterozyklischen Stickstoffbase, welch letztere eine reaktionsfähige Gruppe besitzt, die mit der Alkylgruppe der erstgenannten Base unter Bildung einer Methinkette reagiert und wobei die heterozyklische Base am Hetero-N-Atom als einzigen Substituenten eine Sulfoalkylgruppe trägt. Für halb- und vollsynthetische Fasern und zum Sensibilisieren photographischer Emulsionen.

Pigmente

Allied Chemical & Dye Corp., New York:

322630 (P 52). Fein verteilte organische Farbstoffe werden mit aktiviertem Silikagel besonderer Beschaffenheit vermischt. Zum Färben von Kunststoffen aller Art.

Switzer Brothers, Inc., Cleveland:

321528 (54). Dispergierung eines fluoreszierenden Farbstoffes in einer alkalischen Lösung eines Alkydharzes und Ausfällen des gefärbten Harzes. Als Druckfarbe für Wertpapiere geeignet.

Kunstseide

Imperial Chemical Industries Limited, London:

319519 (P 52). Verspinnen einer Lösung von Acrylnitril-Pfropfpolymeren in einer Mischung von Äthylencarbonat und Wasser. Durch Ausfrieren des wässerigen Koagulierbades wird darin angesammeltes Äthylencarbonat zurückgewonnen.

British Celanese Limited, London:

319520 (P 53). Schmelzbare Substanz wird gegen eine heizbare, mit Spinnöffnungen versehene Platte gedrückt; hierauf werden die entstandenen Fäden gesammelt.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG, Wuppertal-Elberfeld:

319897 (P 52). Durchführung des Waschvorganges bei der Herstellung von Stapelfasern, indem man die Fadenbündel vor dem Schneiden mit gasentwickelnden Lösungen tränkt und die beim Schneiden entstandenen Schnitzel in eine Waschflüssigkeit fallen läßt, in der die Gasentwicklung ausgelöst wird.

VEB Thüringisches Kunstfaserwerk «Wilhelm Pieck» Schwarza, Rudolstadt:

319898 (53). Rostspinnverfahren zur Herstellung spinngefärbter Fäden aus Hochpolymeren, bei welchem ein Gemisch von gefärbten mit ungefärbten Schnitzeln versponnen wird.

Courtaulds Limited, London:

319899 (P 52). Verspinnen von Celluloseacetat, das in Essigsäure gelöst ist, in ein wässeriges Koagulierbad. Die Spinnlösung wird vor der Neutralisation durch Erhitzen in Gegenwart von Wasser stabilisiert, die Neutralisation mit einer keine Ausfällung bewirkenden Substanz durchgeführt und die Essigsäurekonzentration des Koagulierbades unter 40% gehalten.

321469 (P 52). Eine Lösung eines Mischpolymerisates aus Acrylnitril und einer andern polymerisierbaren Verbindung in Dimethylnitrosamin wird in ein wässeriges Koagulierbad ausgestoßen, das über 10% eines wasserlöslichen Salzes enthält.

321826 (P 52). Ausstoßen einer Lösung von Polyacrylnitril in einem Lösungsmittelgemisch besonderer Zusammensetzung in ein Koagulierbad mit ähnlicher Zusammensetzung. Erleichtert die Zurückgewinnung der Chemikalien.

321828 (P 52). Verspinnen von Viscose in ein Schwefelsäure, Natriumsulfat und Zinksulfat enthaltendes Bad. Die Viscose enthält pro 100 g mindestens 0,1 Millimol eines Natriumsalzes einer aliphatischen Dithiocarbaminsäure. Die Fäden weisen eine dickere Haut auf.

Dr. S. Tachikawa, Kyoto (Japan):

320258 (P 50). Viscosefäden mit hohem Polymerisationsgrad. Man verarbeitet Rohcellulose mit einem Polymerisationsgrad bis 1400 zu Alkalicellulose, xanthogeniert die ungereifte Alkalicellulose unter Druck mit mindestens 40 Gew.% Schwefelkohlenstoff, löst das Xanthogenat und verspinnt in ein Bad mit 23 bis 50 g H_2SO_4/Liter.

Inventa AG für Forschung & Patentverwertung Luzern, Luzern:

321054 (53). Verfahren zum kontinuierlichen Entfernen von monomeren Anteilen aus einer Polyamidschmelze, durch Ausbreiten der Schmelze auf einer rotierenden Walze, Ausdampfen der Monomeren, Abstreifen des Films und Verspinnen der Schmelze.

Société Rhodiaceta, Paris:

321055 (P 53). Verspinnen von Celluloseacetat mit mehr als 58% Essigsäure und Verseifung des koagulierten Fadens vor dem Trocknen bis zu einem Gehalt von 45 bis 52% Essigsäure. Die Fäden färben sich homogen an.

E.I. Du Pont de Nemours & Comp., Wilmington:

321825 (P 51). Umsetzung von zwei reaktionsfähigen, funktionelle Gruppen tragenden Verbindungen, die miteinander unter Bildung von Polymeren zu reagieren vermögen, an der Grenzfläche zwischen zwei nicht festen Phasen, von denen jede mindestens eine dieser Verbindungen enthält. Hierauf wird das entstandene Polymere abgezogen.

322592 (P 51). Verstrecken von Polyäthylen-terephtalsäureester-Fäden. Bei nachfolgender Schrumpfung bei höherer Temperatur erhalten diese wolleähnliche Eigenschaften.

Rottweiler Kunstseidefabrik AG, Rottweil:

321827 (P 52). Verspinnen von Lösungen von Polyacrylnitril in sauerstoffhaltigen, schwefelfreien anorganischen Säuren in auf +10 bis −20 °C gehaltene Fällbädern und Heißverstrecken auf 10- bis 12fache Länge.

Perfolan Holding Trust, Vaduz:

322583 (54). Zwecks Verminderung der Rückbildung von Monomeren beim Verspinnen von geschmolzenen Polyamiden wird der Zulauf von Schmelze zum Vorratsraum, aus welchem die Spinndüse gespeist wird, in Abhängigkeit von der im Vorratsraum vorhandenen Schmelze gedrosselt.

Algemene Kunstzijde Unie N.V., Arnhem:

322584 (P 53). Verspinnen von Viscose. Den sauren, Zinkionen enthaltenden Nachbehandlungsbädern wird Formaldehyd beigegeben, um den Schwefelwasserstoff zu binden. Dadurch wird Krustenbildung verhindert.

E. Meyer

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

(R) *Cibanongrau F3G*, ein Originalprodukt der CIBA, färbt Baumwolle und Regenaratcellulosefasern in außerordentlich echten grünstichigen Grautönen. Besonders hervorzuheben sind ausgezeichnete Lichtechtheit, Allwetterechtheit, höchste Chlor- und Superoxydechtheit, Mercerisierechtheit und Beständigkeit gegen Kunstharzappreturen. Der Farbstoff kommt als Mikropulver für Färbung, Pulver und Teig mikrodispers in den Handel. Er wird nach dem Hauptverfahren CII, auf Baumwolle auch nach CIII und auf Zellwolle nach CI gefärbt. Er egalisiert sehr gut, deckt tote Baumwolle und egalisiert streifigfärbende Viscosekunstseide gut aus. Cibanongrau F3G wird vor allem für Artikel mit höchsten Echtheitsansprüchen in Garn- und Stückfärbung empfohlen. Für Hemdenstoffe ist der Farbstoff wegen der Peroxydechtheit (sauerstoffhaltige Hauswaschmittel) besonders gut geeignet.

(R) = Registrierte Marke

CHIMIA

Volumen 11 Fasc. 12 1957 Pag. 349–376

Über die Geschichte der Meteorite aus Isotopenmessungen*

Von PD Dr. JOHANNES GEISS
Physikalisches Institut der Universität Bern

Abstract

The results of radioactive age determinations on meteorites by various methods are summarized. The significance of these figures for the history of meteoritic matter is discussed. It is pointed out that indications for the presence of normal gases in meteorites are found by several investigators. The significance of measurements on these gases, especially on their isotopic composition, is outlined.

Special interest is given to the cosmic ray produced isotopes of gases, and the possibilities of obtaining "radiation ages" for meteorites are discussed. The only method used so far, which in principle gives precise radiation ages, consists in the measurement of the $^3He/^3H$ ratio. For the Norton County achondrite this method has given a radiation age of 260 m.y.[40], compared with an A/K age of 4400 m.y.[30]. The influence of short-time variations of the cosmic ray flux on the $^3He/^3H$ age is discussed. The secular changes of the cosmic ray intensity may be investigated by the comparison of cosmic ray produced ^{10}K and for instance ^{38}A in iron meteorites.

^{38}A contents of stone meteorites can be used to estimate radiation ages with sufficient precision in order to draw conclusions about the meaning of these ages. It is derived that the ^{38}A contents imply radiation ages of chondrites of the order of 40 m.y. and of some achondrites of 10 to 20 m.y. It is shown that these radiation ages are determining the moment of the creation of the meteorite by the break-up of a larger body.

Einleitung

Die Meteorite sind als Objekt naturwissenschaftlicher Untersuchungen nicht lange bekannt. Noch im 18. Jahrhundert wird die Existenz meteoritischer Phänomene von den Fachgelehrten abgelehnt, und erst durch die Studien von CHLADNI um 1800 setzt sich die Anerkennung der Meteroite als extratellurisches Material durch.

Seither sind in großer Zahl analytisch-chemische und mineralogische Studien an Meteoriten durchgeführt worden. In diesen Arbeiten wurde eine Reihe verschiedener Meteoritentypen erkannt und eine ausgedehnte Klassifizierung eingeführt, wichtige Informationen wurden gewonnen über Fragen der kosmischen Häufigkeit der Elemente, der Entstehungsbedingungen der Meteorite und die Geschichte des Planetensystems.

Mit der Entdeckung der Radioaktivität und der Isotopie sind absolute Altersbestimmungen für geologische Zeiträume möglich geworden, und die Datierungen von terrestrischem Material, etwa von Uranerzen, sind allgemein bekannt. Natürlich ist es von ganz besonderem Interesse, auch in Meteoriten solche Altersbestimmungen zu versuchen. Es zeigt sich jedoch, daß Messungen dieser Art besonders schwierig sind.

Der Grund für die Schwierigkeiten der radioaktiven Altersbestimmungen an Meteoriten liegt in der niedrigen kosmischen Häufigkeit aller natürlichen radioaktiven Isotope. In der Erdkruste sind gerade die Elemente Uran, Thorium, Rubidium und Kalium stark angereichert (Tab. 1), während die Meteorite für die «nicht flüchtigen Elemente»[1] etwa kosmische Häufigkeitsverhältnisse behalten haben[2]. Trotz den geochemisch besonders günstigen Verhältnissen in der Lithosphäre ist es erst in den letzten Jahren gelungen, sichere Datierungen an irdischen Gesteinen vorzunehmen[9, 10, 11]. Bis dahin war nur eine systematische Datierung spezieller Erze oder Pegmatite mit ausreichender Präzision möglich. Für die Altersbestimmungen in Meteoriten, die weitaus kleinere Vorkommen an radioaktiven Isotopen haben, sind nun noch wesentlich empfindlichere Ab-

Tab. 1. Gehalte an radioaktiven Isotopen in Chondriten und in der Lithosphäre

	Lithosphäre Gehalt g/g	Chondrite Gehalt g/g	Anreicherung in der Lithosphäre
^{238}U	$2{,}8 \cdot 10^{-6}$ a)	$1{,}2 \cdot 10^{-8}$ b)	230
^{235}U	$2{,}0 \cdot 10^{-8}$ a)	$0{,}86 \cdot 10^{-10}$ b)	230
^{87}Rb	$0{,}9 \cdot 10^{-4}$ c)	$1{,}1 \cdot 10^{-6}$ d)	82
^{40}K	$3{,}2 \cdot 10^{-6}$ c)	$1{,}0 \cdot 10^{-7}$ e)	32

a) Aus dem Wert für Blei von WEDEPOHL[3] und Mittelwerten des theoretischen Verhältnisses $^{238}U/^{204}Pb$ aus Isotopenmessungen an gewöhnlichem Blei[4].
b) HAMAGUCHI, REED und TURKEVICH[5].
c) RANKAMA und SAHAMA[6].
d) SCHUMACHER[7].
e) EDWARDS und UREY[8].

* Eingegangen am 15. Juli 1957.

[1] H.C. UREY, *Mém. Soc. Roy Sci. Liège*, Ser. 4, *XIV* (1954) 481.
[2] H.C. UREY, *Physic. Rev. 88* (1952) 248.
[3] K.H. WEDEPHOL, *Geochim. Cosmochim. Acta 10* (1956) 69.
[4] P. EBERHARDT, J. GEISS und F.G. HOUTERMANS, *Z. Physik 141* (1955) 91.
[5] K. HAMAGUCHI, G.W. REED und A. TURKEVICH, private Mitteilung, 1956.
[6] K. RANKAMA und T.G. SAHAMA, *Geochemistry*, The University of Chicago Press, 1950.
[7] E. SCHUMACHER, *Z. Naturforsch. 11a* (1956) 206.
[8] G. EDWARDS, G. und H.C. UREY, *Geochim. Cosmochim. Acta 7* (1957) 154.
[9] L.T. ALDRICH, G.W. WETHERILL, G.R. TILTON und G.L. DAVIS, *Physic. Rev. 103* (1956) 1045.
[10] L.T. ALDRICH, *Science 123* (1956) 871.
[11] G.W. WETHERILL, G.J. WASSERBURG, L.T. ALDRICH, G.R. TILTON und R.J. HAYDEN, *Physic. Rev. 103* (1956) 987.

trennungs- und Nachweismethoden für die radioaktiven Isotope und ihre Zerfallsprodukte nötig. Erschwert werden die Messungen und deren Interpretation weiter dadurch, daß die Meteorite im interplanetaren Raume der ungeschwächten kosmischen Strahlung ausgesetzt sind, wodurch Kernumwandlungen hervorgerufen werden, die neben den radioaktiven Prozessen keineswegs vernachlässigt werden können.

Helium-Methode

F. A. PANETH erkannte schon früh die große Bedeutung, die radioaktiven Altersbestimmungen in Meteoriten zukommt, und trotz der genannten großen Schwierigkeiten hat er schon im Jahre 1928 mit seinen Mitarbeitern[12] mit Messungen zur radioaktiven Altersbestimmung an Meteoriten begonnen. PANETH u. a.[13] hatten neue Methoden für die Arbeit mit kleinsten Mengen von Helium und deren Nachweis entwickelt, mit deren Hilfe der Gehalt an Helium in Eisenmeteoriten bestimmt werden konnte[12]. Aus dem Vergleich des Gehaltes an Helium zum Gehalt an Uran und Thorium ergibt sich daraus ein Alter, wenn man das gefundene Helium als Produkt des α-Zerfalls interpretiert. Mit dieser Methode, die bis 1951 die einzige Informationsquelle über die Alter der Meteorite blieb, wurden in den folgenden zwei Jahrzehnten eine große Zahl von Eisenmeteoriten untersucht[14] und Alter zwischen weniger als 1 Ma und 6800 Ma gefunden. Dagegen ergaben die damaligen Schätzungen des Alters des Universums aus der Flucht der Spiralnebel nur etwa 2000 Ma.

BAUER[15] und HUNTLEY[16] hatten als erste die Idee, daß die unerklärlich hohen Heliumalter in Meteroriten dadurch vorgetäuscht werden könnten, daß ein großer Teil des nachgewiesenen Heliums nicht durch den radioaktiven Zerfall, sondern durch die kosmische Strahlung produziert wird. PANETH, REASBECK und MAYNE[17] konnten auch tatsächlich massenspektrometrisch nachweisen, daß in einigen Eisenmeteoriten bis zu 30% des Heliums ^{3}He ist. Da durch die kosmische Strahlung sicher mehr ^{4}He als ^{3}He produziert wird, ist durch diese Messungen erwiesen, daß der überwiegende Teil des Heliums in den meisten Eisenmeteoriten nicht durch den Zerfall von Uran und Thorium erzeugt wird. Die ^{4}He/(U, Th)-Alter werden so reduziert, und DALTON u. a.[18] errechneten korrigierte Alter von 300 Ma und darunter. Später haben jedoch REED und TURKEVICH[19, 20] durch Neutronenaktivierung nachgewiesen, daß Uran in Eisenmeteoriten wesentlich seltener sein muß ($< 10^{-10}$ g/g) als den Altersberechnungen von DALTON u. a.[18] zugrunde gelegt ist. Die Heliumproduktion von 10^{-10} g/g Uran und einer entsprechenden Menge Thorium ist nun aber so klein, daß sie völlig von der Erzeugung durch kosmische Strahlung überdeckt wird. Die Anwendung der ^{4}He/(U, Th)-Methode auf die meisten Eisenmeteorite ist somit praktisch ausgeschlossen worden. In Steinmeteoriten sind jedoch die Uran- und Thoriumvorkommen groß genug, so daß diese Methode hier weiterhin eine wichtige Rolle spielen wird (vgl. unten).

Blei/Uran-Methoden und Rubidium/Strontium-Methode

Die Isotopenverhältnisse des Bleis wurden von PATTERSON, BROWN, TILTON und INGHRAM[21] in Eisenmeteoriten und von PATTERSON[22] in Steinmeteoriten gemessen (Tab. 2). Hieraus berechnete PATTERSON[22] mittels der ^{207}Pb/^{206}Pb-Methode ein Alter von 4500 Ma für den Zeitpunkt der Trennung der Metall- von der Silikatphase. 4500 Ma ergeben sich ebenfalls für den Zeitpunkt der Anreicherung von Uran in dem Achondrit Nuevo Laredo. PATTERSON[23] und HOUTERMANS[24] errechneten außerdem aus den Differenzen der Isotopenverhältnisse des Bleis aus dem Troilit der Eisenmeteorite und denen von rezentem terrestrischem Blei den Zeitpunkt der Bildung der Erdkruste zu 4500 Ma. Dieses Verfahren ist korrekt, solange angenommen werden kann, daß Uran eine so niedrige kosmische Häufigkeit besitzt, daß der Zerfall des Urans die Isotopenzusammensetzung des Bleis, gemittelt über die gesamte Materie (des Planetensystems), nicht wesentlich ändert. Dann kann mit großer Sicherheit angenommen werden, daß das Blei der Eisenmeteorite niemals das Zerfallsblei einer wesentlichen Menge von Uran aufgenommen hat, und erst mit der starken Anreicherung des Urans in der Erdkruste beginnen sich die Isotopenverhältnisse des Bleis zu verschieben. Das berechnete ^{207}Pb/^{206}Pb-Alter wird dann zu Recht als das Alter der Erdkruste interpretiert.

Nun zeigt jedoch Tab. 2, daß die Isotopenverhältnisse des Bleis aus den Chondriten und die des rezenten Bleis der Erde nahe beieinander liegen. Nach UREY[2] kann angenommen werden, daß in Chondriten die «nicht flüchtigen Elemente», zu denen auch Blei und Uran gehören, in annähernd kosmischer Häufigkeit vorliegen. Aus der Gleichheit der Isotopenverhältnisse des rezenten Erdbleis und des Chondritenbleis folgt daher, daß auch in der Erdkruste das Verhältnis Uran/Blei noch immer nahe bei dem kosmischen Wert liegt. Damit entfällt die Grundlage für diese Methode der Bestimmung des Alters der Erdkruste. Wenn nämlich im Chondritenmaterial das Verhältnis Uran/Blei seit der Entstehung der Ma-

[12] F. A. PANETH, H. GEHLEN und P. L. GUENTHER, *Z. Elektrochem. 34* (1928a) 645.
[13] F. A. PANETH und K. PETERS, *Z. physik. Chem. 134* (1928) 353.
[14] W. J. ARROL, R. B. JACOBI und F. A. PANETH, *Nature 149* (1942) 235.
[15] C. A. BAUER, *Physic. Rev. 72* (1947) 354 *74* (1948) 225, 501.
[16] H. E. HUNTLEY, *Nature 161* (1948) 356.
[17] F. A. PANETH, P. REASBECK und K. I. MAYNE, *Geochim. Cosmochim. Acta 2* (1952) 300.
[18] J. C. DALTON, F. A. PANETH, F. R. S. REASBECK, S. J. THOMSON und K. I. MAYNE, *Nature 172* (1953) 1168.
[19] G. W. REED und A. TURKEVICH, *Nature 176* (1955) 794.
[20] G. W. REED und A. TURKEVICH, private Mitteilung, 1956.
[21] C. PATTERSON, H. BROWN, G. TILTON und M. G. INGHRAM, *Physic. Rev. 92* (1953) 1234.
[22] C. PATTERSON, *Geochim. Cosmochim. Acta 7* (1955) 151.
[23] C. PATTERSON, *Proceedings of the Conference on Nuclear Processes in Geologic Settings*, William Bay (Wisconsin) 1953.
[24] F. G. HOUTERMANS, *Nuovo Cimento 10* (1953) 1623.

Tab. 2. Isotopenverhältnisse von Blei in Meteoriten und in der Lithosphäre

	$^{206}Pb/^{204}Pb$	$^{207}Pb/^{204}Pb$	$^{208}Pb/^{204}Pb$	
Canyon Diablo, Eisenmeteorit, Troilitphase . . .	9,41	10,27	29,16	PATTERSON u. a.[21]
Henbury, Eisenmeteorit, Troilitphase	9,50	10,30	29,26	PATTERSON[22]
Forest City, Chondrit	19,27	15,95	39,05	PATTERSON[22]
Modoc, Chondrit	19,48	15,76	38,21	PATTERSON[22]
Lithosphäre, mittleres rezentes Blei	19,0	15,8	39,3	EBERHARDT u. a.[4]

terie des Planetensystems nicht geändert worden ist, dann gibt es keine Möglichkeit, aus Uran- und Bleimessungen an einem Chondrit als Ganzem dessen «Alter» zu bestimmen. Dasselbe gilt nun offenbar auch für die Erdkruste, wenn deren rezentes Blei ungefähr gleich dem der Chondrite ist. Die Phasendifferentiation der Erde kann dann auf das mittlere Isotopenverhältnis des Bleis in der Kruste keinen Einfluß genommen haben, und folglich kann das Alter der Erdkruste auch nicht durch Messungen des mittleren Isotopenverhältnisses des Bleis der Erdkruste gemessen werden. Das berechnete Alter kann, bei annähernder Gleichheit der Bleiisotopenverhältnisse in Erdkruste und in Chondriten nur interpretiert werden, als der Zeitpunkt, an dem das Material der Eisenmeteorite aus der kosmischen Mischung der Elemente separiert wurde.

Kürzlich haben nun HAMAGUCHI, REED und TURKEVICH[5] das Uran in Chondriten durch Neutronenaktivierung zu 1×10^{-8} g/g bestimmt und damit gefunden, daß in Chondriten etwa ein Faktor 8 weniger Uran vorliegt, als den von PATTERSON[22] gemessenen Mengen von radiogenem Blei entspricht. Mit anderen Worten, die $^{207}Pb/^{206}Pb$-Methode und die $^{206}Pb/^{238}U$-Methode stimmen nicht überein. Und zwar würde die letztere Alter von etwa $13 \cdot 10^9$ a ergeben, ein Wert, der völlig ausgeschlossen ist. Man muß also annehmen, daß einer der gemessenen Werte, die Uranmenge, die Bleimenge oder das Isotopenverhältnis des Bleis in Chondriten, fehlerhaft ist. Weitere experimentelle Ergebnisse müssen daher abgewartet werden, bis die widerspruchsfreie Interpretation der Uran/Blei-Messungen möglich wird.

Trotz der soeben diskutierten Unstimmigkeit in den Uran- und Bleimessungen an Chondriten erscheint es sehr wahrscheinlich, daß die Trennung zwischen den Metall- und Silikatphasen vor etwa 4500 Ma stattgefunden hat. SCHUMACHER[7] hat überdies mit der Rubidium/Strontium-Methode gezeigt, daß das Material des Achondrits Pasamonte vor 4700 ± 400 Ma vom Rubidium getrennt worden ist. Zusammen mit dem Ergebnis von PATTERSON[23] am Achondrit Nuevo Laredo, dessen $^{207}Pb/^{206}Pb$-Alter mit Sicherheit 4500 Ma ist, zeigt dies, daß auch andere wesentliche chemische Separationsprozesse vor etwa 4500 Ma stattgefunden haben. Bisher gibt es noch kein Experiment, das zeigt, daß Separationsprozesse, die das Häufigkeitsverhältnis «nicht flüchtiger Elemente» ändern, zu einem späteren Zeitpunkt stattgefunden haben.

Argon/Kalium-Methode

Die ersten Argon/Kalium-Altersbestimmungen an Meteoriten wurden von GERLING und Mitarbeitern[25] veröffentlicht. In dieser und späteren Publikationen[26, 27] geben die genannten Autoren Alter für Steinmeteorite zwischen $0{,}65 \cdot 10^9$ a und $4{,}5 \cdot 10^9$ a, wobei die Alter der Chondrite zwischen $2{,}3 \cdot 10^9$ a und $4{,}5 \cdot 10^9$ a liegen. Der Fehler dieser Messungen dürfte jedoch ziemlich groß sein, was schon ein Vergleich der Ergebnisse dieser Autoren für die Kaliumgehalte in Chondriten mit denen von EDWARDS und UREY[8] zeigt. Letztere haben gezeigt, daß Chondrite einen sehr konstanten Gehalt aller Alkalimetalle aufweisen, während GERLING und RIK[27] Unterschiede bis zu 100% fanden. Auch die Methode der Argonmessungen läßt auf einen relativ großen Fehler schließen: Die Extraktion des Argons wurde durch einfaches Erhitzen auf 1250 °C, also auf eine Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes, vorgenommen, und keine ausreichende Prüfung der Ausbeute dieser Methode wird gegeben. Die Argonmenge wird noch nicht mit der Isotopic-Dilution-Methode bestimmt, sondern durch einfache volumetrische Messung. Später haben TROFIMOV und RIK[28] Messungen der Isotopenverhältnisse des Argons hinzugefügt, doch sind ihre Ergebnisse wegen der Unvollständigkeit der Extraktion unbrauchbar, wie weiter unten gezeigt wird.

Auch für die Argon/Kalium-Messungen von THOMSON und MAYNE[29] an drei Steinmeteoriten ist es schwer, die Größe des Fehlers abzuschätzen. Wiederum stimmen die Kaliumbestimmungen nicht mit den Ergebnissen von EDWARDS und UREY[8] überein, und die Argonbestimmungen sind ebenfalls noch nicht mit der Isotopic-Dilution-Methode durchgeführt. Tatsächlich fanden GEISS und HESS[30] im Olivin des Brenham-Township-Pallasiten, das besonders arm an Kalium und Argon ist, 13 mal weniger Kalium und 9 mal weniger Argon als THOMSON und MAYNE[29].

[25] E. K. GERLING und T. G. PAVLOVA, *Doklady Akad. Nauk SSSR 77* (1951) 85.

[26] E. K. GERLING und K. G. RIK, *Meteoritika Akad. Nauk SSSR 10* (1952) 37.

[27] E. K. GERLING und K. G. RIK, *Doklady Akad. Nauk SSSR 101* (1955) Nr. 3.

[28] K. V. TROFIMOV und K. G. RIK, *Doklady Akad. Nauk SSSR 102* (1955) 911.

[29] S. J. THOMSON und K. I. MAYNE, *Geochim. Cosmochim. Acta 7* (1955) 169.

[30] J. GEISS und D. C. HESS, *Astrophysical J. 1957*, im Druck.

Tab. 3. Kalium und Argon in Meteoriten und A/K-Alter

(GEISS und HESS[30]). Der Kaliumgehalt wird in Gewichtsprozenten gegeben. Die Einheit cm³ STP/g für die Argonisotope bedeutet Kubikzentimeter bei Standardtemperatur und -druck (0 °C und 760 mm Hg) pro Gramm

Name	K %	$\frac{^{40}A}{^{36}A}$	$\frac{^{36}A}{^{38}A}$	^{40}A 10^{-5} cm³ STP/g	^{38}A 10^{-8} cm³ STP/g	^{36}A 10^{-8} cm³ STP/g	A/K-Alter 10^9 a
1	2	3	4	5	6	7	8
Chondrite							
Holbrook	0,088 ± 2	5290	1,18	6,65 ± 0,2	1,07	1,26	4,40 + 0,09 − 0,11
Bjurböle	0,084 ± 2	1310	3,80	6,05 ± 0,1	1,22	4,62	4,32 + 0,07 − 0,09
Beardsley	0,100 ± 2	4620	–	7,10 ± 0,2	–	1,54	4,30 + 0,08 − 0,11
Mocs	0,087 ± 3	2950	1,51	6,20 ± 0,2	1,39	2,10	4,30 + 0,11 − 0,13
Richardton	0.083 ± 2	1910	2,44	5,40 ± 0,2	1,16	2,83	4,15 + 0,09 − 0,11
Marion	0,087 ± 3	1970	–	5,40 ± 0,15	–	2,74	4,08 + 0,10 − 0,13
St-Michel	0,091 ± 3	2790	1,83	5,40 ± 0,2	1,06	1,94	4,00 + 0,11 − 0,13
Achondrite							
Norton County	0,007 ± 2	300	0,93	0,53 ± 0,04	1,96	1,83	4,40 + 0,64 − 0,74
Pasamonte	0,043 ± 3	3420	0,72	2,25 ± 0,15	0,91	0,66	3.80 + 0,23 − 0,23
Frankfort	0,013 ± 2	540	–	0,51 ± 0,10	–	0,94	3,34 + 0,55 − 0,92
Moore County	0,021 ± 15	1530	1,05	0,76 ± 0,04	0,47	0,50	3,23 + 0,18 − 0,26
Shergotty (Calcutta)	0,150 ± 3	570	1,68	0,40 ± 0,04	0,42	0,70	0,56 + 0,06 − 0,15
Shergotty (Washington)	0,152 ± 3	–	–	–	–	–	–
Pallasit							
Brenham, Olivin	< 0,0015	133	0,94	0,10 ± 4	0,80	0,75	–
Brenham, Metall	–	49	0,73	–	–	–	–
Atmosphärisches Argon		296	5,35				
Blindversuche	0,0015 ± 4			0,03 ± 0,02	0,05	0,08 ± 0,04	

Die ersten sehr zuverlässigen Argon/Kalium-Bestimmungen an Steinmeteoriten sind von WASSERBURG und HAYDEN[31,32] durchgeführt worden. Das Argon wurde durch Schmelzen mit NaOH bei etwa 800 °C extrahiert. Kalium sowohl als auch Argon wurden mit der Isotopic-Dilution-Methode bestimmt. Die Verunreinigung mit atmosphärischem Argon war kleiner als einige Prozent, was aus der Häufigkeit des Isotops ^{36}A geschlossen wurde. Als Alter von drei Chondriten wurden Werte zwischen $4{,}15 \cdot 10^9$ a und $4{,}35 \cdot 10^9$ a erhalten. (Diese Alter sind neu berechnet, wobei für das Verzweigungsverhältnis des ^{40}K der Wert 0,124 verwendet wurde[33].)

Kürzlich haben GEISS und HESS[30] in einer Reihe von Meteoriten Argon- und Kaliumbestimmungen ebenfalls mit der Isotopic-Dilution-Methode durchgeführt. Die Argonextraktion wurde mit Borax bei etwa 1200 °C durch einen Hochfrequenzofen erreicht. Je zwei Extraktionen wurden an einer Probe durchgeführt und im Massenspektrometer gemessen, eine mit ^{38}A-Tracer zur Bestimmung der Argonmenge, eine zweite ohne Tracer zur Bestimmung des Isotopenverhältnisses des Argons. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 aufgeführt.

Die Isotope ^{36}A und ^{38}A wurden sicher identifiziert:

a) Kohlenwasserstoffverunreinigungen konnten ausgeschlossen werden, da das Auflösungsvermögen des Massenspektrometers so hoch war, daß $C_3H_2^+$-Ionen von $^{38}A^+$-Ionen getrennt wurden. In keiner der in Tab. 3 gezeigten Messungen wurden $C_3H_2^+$-Ionen festgestellt. Damit ist auch gesichert, daß keine Verunreinigungen durch C_3^+-Ionen auf der Massenzahl 36 möglich ist, da die Bildung dieses Ions aus Kohlenwasserstoffen stets wesentlich unwahrscheinlicher ist als die Bildung von $C_3H_2^+$-Ionen.

b) $(H_2O)_2^+$-Ionen würden von ^{36}A separiert werden und wurden nie beobachtet.

c) $^{18}O^{18}O^+$-Ionen und $^{36}S^+$-Ionen können ausgeschlossen werden durch Vergleich mit anderen Massenzahlen.

[31] G. J. WASSERBURG und R. J. HAYDEN, *Physic. Rev. 97* (1955) 86.

[32] G. J. WASSERBURG, R. J. HAYDEN und K. J. JENSEN, *Geochim. Cosmochim. Acta 10* (1956) 153.

[33] A. MCNAIR, R. N. GLOVER und H. W. WILSON, *Physic. Rev. 99* (1955) 771.

Tab. 4. Argonextraktion unter verschiedenen Bedingungen
(GEISS und HESS[30])

Name	Extraktionsmethode	$\frac{^{40}A}{^{36}A}$	$\frac{^{36}A}{^{38}A}$	^{40}A 10^{-5} cm³ STP/g	^{38}A 10^{-8} cm³ STP/g	^{36}A 10^{-8} cm³ STP/g
1	2	3	4	5	6	7
Bjurböle	Normale Methode	1310	3,80	6,05	1,22	4,62
Bjurböle	Heizen auf 700 °C, 1 Stunde	3300	4,90	0,85	0,05	0,26
	Vollständig reagiert	1140	3,80	5,20	1,20	4,56
Bjurböle	Heizen auf 1200 °C, 8 Stunden . . .	2360	3,90	5,70	0,62	2,42
Bjurböle	TROFIMOV und RIK[28]	1640	4,0	5,0	0,6	2,4
Richardton . . .	Normale Methode	1910	2,44	5,40	1,16	2,83
Richardton . . .	Heizen auf 700 °C, 1 Stunde	3150	4,35	0,65	0,05	0,21
	Vollständig reagiert	1900	2,22	4,75	1,13	2,50
Norton County . .	Normale Methode	300	0,93	0,53	1,96	1,83
Norton County . .	Heizen auf 1250 °C, 7 Stunden . . .	470	1,19	0,49	0,88	1,04

d) Auf HCl-Verunreinigung wurde geprüft, indem verschiedene Gasreinigungsmittel, wie Ca-Dampf, Na-Dampf, KOH oder Silber verwendet wurden. Unterschiede in der Häufigkeit der Massen 36 und 38 wurden dabei nicht festgestellt. Auch wurden von keiner Probe Cl^+-Ionen, die aus HCl stets gebildet werden, erhalten.

Die Gehalte an ^{36}A und ^{38}A, die gefunden wurden, waren reproduzierbar und charakteristisch für die einzelnen Proben. Dies zeigt, daß Verunreinigungen sowohl durch Fremdmoleküle als auch durch Argon, das während der Prozedur in das Vakuum gelangt ist, vernachlässigbar sein müssen. Bestätigt wird dieser Schluß durch die Ergebnisse der Blindversuche (Tab. 3).

Es besteht noch die Möglichkeit, die gefundenen Mengen ^{36}A und ^{38}A wenigstens zum Teil dadurch zu erklären, daß atmosphärisches Argon in den Proben enthalten ist. Diese Vermutung liegt nahe besonders bei Proben wie Bjurböle, die ein Verhältnis $^{36}A/^{38}A$ ergeben, das nahe dem des atmosphärischen Argons liegt. Ausgeschlossen wurde diese Möglichkeit durch Heizversuche, deren Ergebnisse auszugsweise in Tab. 4 wiedergegeben sind. Man erkennt, daß es schwerer ist, ^{36}A und ^{38}A durch Heizen aus dem Meteorit auszutreiben als ^{40}A. Die in Tab. 4 gegebenen Daten schließen mit Sicherheit aus, daß wesentliche Mengen des gefundenen ^{36}A und ^{38}A atmosphärischen Ursprunges sind, da selbst durch Heizen auf 1200 °C über sieben Stunden nur die Hälfte des Argons dieser Isotope befreit werden kann. Dies erklärt auch, weshalb TROFIMOV und RIK[28] zu wenig ^{36}A und ^{38}A fanden, da diese Autoren gerade dieselben Bedingungen zur Extraktion des Argons benutzten. Zum Vergleich ist in Tab. 4 ihr Ergebnis für Bjurböle angegeben.

Es kann somit als erwiesen gelten, daß die von GEISS und HESS[30] gefundenen Isotope ^{36}A und ^{38}A extraterrestrischen Ursprungs sind*. Deshalb ist auch für das ^{40}A keine Korrektur für atmosphärisches Argon anzubringen. Das gefundene ^{40}A wird als vollständig radiogener Herkunft angesehen und zur Berechnung des A/K-Alters verwendet. Bei der Berechnung der Fehlergrenzen ist jedoch die maximal mögliche atmosphärische Verunreinigung berücksichtigt.

Die in Tab. 3 gegebenen Alter sind berechnet mit einer Halbwertszeit des ^{40}K von $1{,}27 \cdot 10^9$ a und einem Verzweigungsverhältnis $\lambda_K/\lambda_{\beta^-} = 0{,}124$. Die Ergebnisse für Holbrook und Beardsley stimmen mit denen von WASSERBURG und HAYDEN[31,32] innerhalb von wenigen Prozenten überein, während für Bjurböle das Ergebnis von GERLING und RIK[27] ($3{,}7 \cdot 10^9$ a) von dem von GEISS und HESS[30] abweicht. Wie oben erwähnt, sind die Ergebnisse für Brenham vollständig im Gegensatz zu denen von THOMSON und MAYNE[29]. Die Hauptursache für diese Diskrepanz ist natürlich die Tatsache, daß die Gehalte an Kalium und Argon in diesem Meteorit sehr klein sind. Völlig unverständlich sind dagegen die Unterschiede zwischen den Ergebnissen an Holbrook von WASSERBURG und HAYDEN[32] und GEISS und HESS[30] einerseits und denen einer kürzlich erschienenen Arbeit von GENTNER und ZÄHRINGER[35] andererseits. Während die ersteren Autoren gerade in Holbrook sehr reines ^{40}A finden ($^{40}A/^{36}A = 5000$) (vgl. Tab. 3), erhalten GENTNER und ZÄHRINGER $^{40}A/^{36}A = 200$ und nehmen sogar an, daß der größte Teil des ^{40}A atmosphärisch ist. Die Konsequenz dieses Befundes für das A/K-Alter (mit der K-Analyse von EDWARDS und UREY[8]) wird von den genannten Autoren nicht diskutiert.

Das auffälligste Resultat in Tab. 3 ist, daß die Alter aller Chondrite innerhalb von 10% übereinstimmen*, während die der Achondrite stark variieren. Dies wird im Zusammenhang mit den anderen Methoden im letzten Abschnitt näher diskutiert werden. Hier sei nur ausgeführt, daß das niedrige Alter von Shergotty besonders überprüft wurde: Da ein niedriges Alter durch Kaliumverunreinigung vorgetäuscht werden kann, wurde der

* Die in den Steinmeteoriten gefundenen Mengen ^{36}A und ^{38}A liegen in der gleichen Größenordnung wie die von GENTNER und ZÄHRINGER[34] in Eisenmeteoriten gefundenen.

[34] W. GENTNER und J. ZÄHRINGER, *Z. Naturforsch. 10a* (1955) 498.

[35] W. GENTNER und J. ZÄHRINGER, *Geochim. Cosmochim. Acta 11* (1957) 60.

* Das trifft auch zu für die Ergebnisse von WASSERBURG und HAYDEN[31,32] an Chondriten.

Kaliumgehalt der zweiten Probe des Achondrits Shergotty bestimmt. Diese wurde vom U. S. National Museum in Washington zur Verfügung gestellt, während die erste Probe vom Museum of the Geological Survey of India in Calcutta stammte. Beide Proben ergeben, wie Tab. 3 zeigt, innerhalb der Fehlergrenzen den gleichen Kaliumgehalt.

^{3}He/^{3}H-Methode

Seit der Entdeckung des ^{3}He in Eisenmeteoriten durch PANETH u.a.[17] ist es vielfach versucht worden (BAUER 1947[15], HUNTLEY 1948[16], SINGER 1952[36], PANETH u.a.[17], DALTON u.a. 1953[18], MARTIN 1953[37], HOUTERMANS 1954[38], CURRIE u.a. 1956[39]), aus der Häufigkeit dieses Isotops Schlüsse zu ziehen auf die Dauer, die die betreffenden Meteorite der kosmischen Strahlung ausgesetzt gewesen sind. Solche Berechnungen sind jedoch schwierig und sogar prinzipiell in der Genauigkeit sehr begrenzt durch zwei Tatsachen:

1. Die Wirkungsquerschnitte für die Produktion von ^{3}He oder von anderen Isotopen sind nicht genau bekannt.

2. Die Intensität und das Spektrum der Strahlung am Orte der Probe ist schwer abzuschätzen, da die Meteorite ihre Größe und ihre Gestalt beim Durchgang durch die Atmosphäre stark verändern.

Diese grundsätzliche Unzulänglichkeit der Berechnung eines Strahlungsalters wird bei der ^{3}He/Tritium-Methode ausgeschaltet, die erstmals von BEGEMANN, GEISS und HESS[40] auf einen Steinmeteorit, den Achondrit Norton County, angewendet wurde. In dieser Methode werden die Gehalte an Tritium (durch Zählung) und ^{3}He (durch Isotopic-Dilution-Methode) bestimmt. Die gemessene Zerfallsrate von Tritium, zurückgerechnet auf den Zeitpunkt des Meteoritenfalles, ergibt die Produktionsrate für ^{3}He. Berücksichtigt man, daß ^{3}He auch direkt produziert werden kann, so erhält man eine Größe von der Dimension einer Zeit:

$$T_s = \frac{\text{Anzahl } ^3\text{He-Atome (korrigiert für Direktbildung)}}{\text{Anzahl Tritiumzerfälle pro Zeiteinheit}}$$

Diese Größe sei als «Strahlungsalter» bezeichnet. Sie ist prinzipiell ein Maß für die Zeit, während der der Meteorit der kosmischen Strahlung ausgesetzt war. Drei Grenzfälle der Bedeutung dieses Strahlungsalters sind möglich.

a) Wenn der Meteorit in seiner endgültigen präatmosphärischen Größe und Gestalt älter ist als die kosmische Strahlung, gibt das «Strahlungsalter» das «Alter der kosmischen Strahlung», definiert durch die Gleichung

$$T = \frac{1}{I(0)} \int I(T)\, dt,$$

wobei $I(t)$ die Intensität der kosmischen Strahlung in Abhängigkeit von der Zeit und $I(0)$ die heutige Intensität bedeuten. Da eine zeitliche Änderung der Intensität sicher von einer Änderung des Energiespektrums begleitet wird, ist $I(t)$ kompliziert definiert, da verschiedene Energien verschiedenes Gewicht für die Tritiumproduktion haben:

$$I(t) = \int N(E,t) \cdot \sum(E)\, dE.$$

$N(E,t)$ bedeutet die Zahl der Primärteilchen zur Zeit t mit einer Energie E, $\sum(E)$ den Produktionsfaktor für Tritium eines Primärteilchens der Energie E bei der speziellen Geometrie des Meteorits.

b) Ist die kosmische Strahlung für eine längere Zeit als die durch das «Strahlungsalter» gegebene konstant, so kann letzteres den Zeitpunkt angeben, an dem die letzte Erwärmung des Meteorits oder die letzte Kristallisation stattfand. Es kann aber auch bedeuten, daß

c) das Strahlungsalter den Zeitpunkt des Herausbrechens des Meteorits in seiner jetzigen Größe aus einem größeren Objekt bedeutet.

Der Fall b) kann ausgeschlossen werden, wenn das A/K-Alter oder noch besser das ^{4}He/(U,Th)-Alter eines Meteorits wesentlich größer als das Strahlungsalter ist. Der Fall a) kann ausgeschlossen werden, wenn sich für verschiedene Meteorite verschiedene Strahlungsalter ergeben. Dann ist das «Alter der kosmischen Strahlung» größer oder gleich den ältesten gemessenen Strahlungsaltern.

Natürlich sind Mischungen der Grenzfälle a) und c) möglich. So erleiden b) und c) Dehnungen oder Verkürzungen, wenn die Intensität der kosmischen Strahlung nicht konstant war. a) und c) dagegen werden durch partielle Heliumverluste beeinträchtigt. Alle diese Möglichkeiten werden unten an Hand des experimentellen Materials näher diskutiert.

Um die Messung des Tritiumgehaltes durchführen zu können, muß die Methode auf einen Meteorit angewendet werden, der vor nicht zu langer Zeit gefallen ist. BEGEMANN, GEISS und HESS[40] haben die Messung an dem Achondrit Norton County, der 1948 gefallen ist, durchgeführt.

Das Tritium und das Helium wurden in derselben Apparatur extrahiert wie das Argon. Große Sorgfalt wurde der Frage der Vollständigkeit der Extraktion des Tritiums und der des Tritiumverlustes durch Wandreaktionen usw. gewidmet. Die Extraktion und Aufarbeitung des Tritiums wurde unter verschiedenen Bedingungen vorgenommen. Tab. 5 zeigt die Ergebnisse. Man erkennt, daß durch Erhitzen bei 1050 und 1400 °C oder durch vollständige Reaktion mit Flußmittel gleiche Tritiumwerte erhalten werden. Bei Benutzung eines Flußmittels ist es jedoch unerläßlich, H_2-Träger zu verwenden, wie das Ergebnis von Experiment 43 zeigt.

In einigen Fällen wurden Argon-, Helium- und Tritiumfraktionen desselben Experimentes verwendet. Die Trennung und Reinigung der verschiedenen Fraktionen erfolgte mit Standardmethoden, die von den genannten Autoren ausführlich beschrieben worden sind. Dabei wurden manchmal ^{38}A-, ^{4}He- und ^{2}H-Tracer gleichzeitig verwendet. Es wurde keine gegenseitige Störung beobachtet.

[36] S. F. SINGER, *Nature 170* (1952) 728.
[37] G. R. MARTIN, *Geochim. Cosmochim. Acta 3* (1953) 288.
[38] F. G. HOUTERMANS, Supplementum zu *Nuovo Cimento 11* (1954) 390.
[39] L. A. CURRIE, W. F. LIBBY und R. L. WOLFGANG, *Physic. Rev. 101* (1956) 1557.
[40] F. BEGEMANN, J. GEISS und D. C. HESS, *Physic. Rev. 107* (1957) 540.

Tab. 5. Extraktion von Tritium und ^{3}He aus Norton County unter verschiedenen Bedingungen
(BEGEMANN, GEISS und HESS[40])

Nr.	Gewicht g	Temperatur °C	H_2-Carrier cm³ STP	Tritium cpm	Tritium extrapoliert auf Falldatum dpm/g	^{3}He 10^{-6} cm³ STP
		Heizen ohne Flußmittel				
18	49,6	1050	3	8,0 ± 0,8	0,26 ± 0,02	
55	21,3	1200	3	3,0 ± 0,2	0,24 ± 0,02	2,35 ± 0,11
34	29,5	1300	3	5,4 ± 0,3	0,29 ± 0,02	2,24 ± 0,11
57	31,5	1400	20	4,9 ± 0,2	0,26 ± 0,02	
		Reagiert mit Flußmittel				
43	20,1	1150	–	1,7 ± 0,2	0,14 ± 0,02	
48	18,8	1200	30	2,8 ± 0,2	0,25 ± 0,02	2,29 + 0,11

Tab. 6. ^{3}He/^{3}H-Alter und A/K-Alter des Achondrits Norton County
(BEGEMANN, GEISS und HESS[40])

Name	Datum des Falles	Tritium (gemessen) cpm/g	^{3}He 10^{-6} cm³ STP/g	^{3}He/^{3}H-Alter (korrigiert) Ma	A/K-Alter Ma
Norton County A.	1948	0,175 ± 0,012	2,27 ± 0,11	240	4400 ± 700
Norton County B, Stein. . .	1948	0,156 ± 0,012	2,35 ± 0,11	280	
Norton County B, Metall . .	1948	–	1,0 ± 0,1		
Marion	1847	0,010	–		4080 ± 120

Tab. 6, die ebenfalls der Arbeit von BEGEMANN u.a.[40] entnommen ist, zeigt die endgültigen, aus verschiedenen Experimenten gemittelten Ergebnisse an den beiden Proben des Achondrits Norton County. Zum Vergleich wurde auch in dem Chondrit Marion, der 1847 gefallen ist, nach Tritium gesucht. Wie erwartet, wurde kein Tritium gefunden. Spalte 5 gibt das Strahlungsalter, korrigiert für direkte Produktion von ^{3}He. Es wurde ein Produktionsverhältnis ^{3}He/T = 0,7 angenommen. Dieser Wert wurde einer Messung von MARTIN u.a.[41] entnommen, der einzigen experimentellen Bestimmung dieses Verhältnisses. Es kann leicht gezeigt werden, daß der Lithiumgehalt in Meteoriten zu klein ist, um einen wesentlichen Beitrag zur Tritiumproduktion aus dem Prozeß ^{6}Li (n, T) ^{4}He zu erwarten[40].

In Spalte 6 wurde das Argon/Kalium-Alter zum Vergleich aufgeführt. Der große Unterschied zwischen dem A/K-Alter und dem Strahlungsalter besagt, daß nur die obengenannten Deutungen a) und c) für das Strahlungsalter in Frage kommen. Näheres wird später diskutiert.

Natürlich kann das Strahlungsalter beeinflußt werden durch Diffusionsverlust von ^{3}He. Um diese Möglichkeit auszuschließen, haben BEGEMANN, GEISS und HESS[40] verschiedene Experimente unternommen. Ein Heizversuch zeigte, daß bei 700 °C ^{3}He und ^{40}A mit derselben Geschwindigkeit abgegeben werden. Da, wie man aus dem hohen A/K-Alter schließen kann, ^{40}A praktisch nicht verlorengegangen sein dürfte, wird durch dieses Experiment ein Verlust von ^{3}He bei Temperaturen von etwa 700 °C oder höher ausgeschlossen. Eine Extrapolation des Ergebnisses des genannten Experiments nach tiefen Temperaturen ist jedoch nicht möglich, da die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten für ^{3}He sicher größer ist als die für ^{40}A. Bei tiefen Temperaturen sollte jedoch die Diffusionsgeschwindigkeit für ^{3}He in Silikaten größer sein als in Eisen. Der ^{3}He-Gehalt in einigen Eiseneinschlüssen, die in der Probe Furnas County enthalten waren, wurde daher ebenfalls gemessen. Die Probe war zu klein, um den Gehalt an Tritium zu messen. Es kann jedoch mit Sicherheit vorausgesetzt werden, daß die Eisenprobe die gleiche Strahlungsdosis erhalten hat wie das Silikatmaterial, da beide innig vermischt waren und die ganze Probe eine Ausdehnung von nur wenigen Zentimetern hatte. Unbekannt für die Abschätzung der Tritiumproduktion im Eisen ist daher nur das Verhältnis der Wirkungsquerschnitte in den beiden Materialien. Benutzt man die Messungen über Wirkungsquerschnitte für die Erzeugung von Tritium durch Protonen aus verschiedenen Elementen[39,42,43] und die von BECK und LA PAZ[44] gegebene chemische Zusammensetzung des Meteorits, so erhält man für die Steinphase einen doppelt so großen Wirkungsquerschnitt je Gramm wie für Eisen. Gerade dieses Verhältnis wurde auch gemessen (vgl. Tab. 6). Es kann demnach ausgeschlossen werden, daß das gemessene Strahlungsalter dieses Meteorits von etwa 250 bis 300 Ma wesentlich durch Heliumverluste verfälscht ist.

FIREMAN und SCHWARZER[45] haben an Eisenmeteoriten Tritiummessungen vorgenommen. Leider sind die jüngsten Meteorite, die sie zur Verfügung hatten, schon 1934 (Para de Minas) bzw.

[41] G. R. MARTIN, S. J. THOMSON, G. WARDLE und K. I. MAYNE, *Philos. Mag. 45* (1954) 410.

[42] E. L. FIREMAN und F. S. ROWLAND, *Physic. Rev. 97* (1955) 780.
[43] E. L. FIREMAN, *Physic. Rev. 97* (1955) 1303.
[44] C. BECK und L. LA PAZ, *Amer. Mineralogist 36* (1951) 45.
[45] E. L. FIREMAN und D. SCHWARZER, *Geochim. Cosmochim. Acta 11* (1957) 252.

1918 (Norfork) gefallen, so daß die Tritiumaktivitäten schon stark abgeklungen sind. Zwar können die genannten Autoren zeigen, daß in einem Eisenmeteorit (Charcas), der 1804 gefunden wurde, praktisch kein Tritium vorhanden ist, doch finden sie bei der Extraktion von Tritium aus rezenten terrestrischen Eisen (Nägeln) Konzentrationen (0,019 Tritiumzerfälle/g min), die vergleichbar sind mit denen in den Meteoriten Para de Minas (0,024 Tritiumzerfälle/g min) und Norfork (0,055 bzw. 0,034 Tritiumzerfälle/g min). Das Tritium in den letztgenannten Meteoriten kann daher nicht mit Sicherheit als durch die kosmische Strahlung produziert angesehen werden.

Die beschriebene Unsicherheit besteht nicht bei der Tritiumbestimmung im Achondrit Norton County von BEGEMANN, GEISS und HESS[40], da dieser Meteorit erst 1948 gefallen ist und daher noch wesentlich mehr Tritium enthält als die von FIREMAN und SCHWARZER untersuchten Meteorite.

Die Isotope ^{36}A und ^{38}A

Wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, müssen die von GEISS und HESS[30] in Steinmeteoriten nachgewiesenen Isotope ^{36}A und ^{38}A enthalten gewesen sein, bevor diese die terrestrische Atmosphäre erreichten. Der Ursprung dieser Isotope soll nun näher diskutiert werden. Eine Quelle ist natürlich die Produktion durch die kosmische Strahlung in Spallationsprozessen, hauptsächlich aus Eisen, Nickel und Calcium. Das Verhältnis $^{36}A/^{38}A = 0{,}74$, das in der Metallphase des Pallasiten Brenham gefunden wurde (Tab. 3), stimmt überein mit den Ergebnissen an Eisenmeteoriten von GENTNER und ZÄHRINGER[34]. Man kann daher voraussetzen, daß auch in Steinmeteoriten ^{36}A und ^{38}A durch Spallation aus Eisen in ungefähr demselben Verhältnis produziert werden. Damit läßt sich eine Abschätzung für das Produktionsverhältnis aus Calcium vornehmen. Die calciumreichen Achondrite, wie Pasamonte, haben etwa gleichen Gehalt an Eisen und Calcium. Aus dem an Pasamonte gemessenen Verhältnis $^{36}A/^{38}A = 0{,}72$ ersieht man, daß dieses Produktionsverhältnis auch für Calcium etwa 0,7 sein muß. Alle hier angegebenen Verhältnisse sind natürlich Richtwerte, da eine Energieabhängigkeit, die wegen der Abschirmungseffekte berücksichtigt werden muß, nicht ausgeschlossen werden kann. Die Ergebnisse von GENTNER und ZÄHRINGER[34] an Eisenmeteoriten zeigen jedoch, daß die Energieabhängigkeit für das Produktionsverhältnis nicht sehr groß sein kann. Es erscheint daher ausgeschlossen, solche hohen $^{36}A/^{38}A$-Werte, wie sie etwa in den Chondriten Bjurböle (3,8) und Richardton (2,4) gefunden wurden, durch Spallationsprozesse zu erklären. Zwei Quellen für einen Überschuß von ^{36}A seien vorgeschlagen:

a) Ein spezieller Kernprozeß, der ^{36}A bevorzugt bildet, oder

b) normales Argon, das bei der Bildung der Kristalle dieser Meteorite eingebaut wurde.

Zu a). Ein spezieller Kernprozeß muß ein benachbartes Element zum Ausgang haben. Calcium kann, wie oben gezeigt, ausgeschlossen werden. $^{39}K(n, \alpha)$ würde auf ^{36}A führen, aber es kann keine Abhängigkeit des ^{36}A-Überschusses vom Kaliumgehalt der Meteorite festgestellt werden. Dasselbe gilt für die Produktion aus einem der Schwefelisotope. Der einzige Prozeß, der das überschüssige ^{36}A erklären könnte, scheint der Einfang thermischer Neutronen im ^{35}Cl zu sein. Leider ist der Gehalt an Chlor in Meteoriten nicht gut bekannt. Die neuesten Arbeiten[46,47,48] geben Werte für Chondrite zwischen 0,1 und 0,01%. Die Produktion von $2 \cdot 10^{-8}$ cm^3 ^{36}A/g bei einem Chlorgehalt von 0,03% erfordert einen thermischen Neutronenfluß von 3/sec cm^2 über 30 Ma. Die Möglichkeit eines solchen Flusses ist nicht sicher auszuschließen, da die Einfangwirkungsquerschnitte bei höheren Energien für viele Elemente nicht veröffentlicht sind.

Zu b). Die zweite mögliche Erklärung für den Überschuß an ^{36}A besteht in der Annahme, daß kleine Mengen von Argon bei der Bildung der Kristalle der Meteorite aufgenommen wurden. Ist dieses der Fall, so ist natürlich auch zu erwarten, daß die anderen Edelgase ebenfalls in entsprechenden Proportionen in die Kristalle eingebaut worden sind. Das Vorhandensein kleiner Mengen der anderen Edelgase mit «gewöhnlichem» Isotopenverhältnis ist demnach ein Kriterium für diese Erklärung des Überschusses von ^{36}A in einigen Chondriten. Diese Frage soll im folgenden näher diskutiert werden.

Bekanntlich ist die kosmische Häufigkeit der Edelgase wesentlich höher als ihre relative Häufigkeit auf der Erde. PAGE[49] und UREY[50] haben gezeigt, daß der Verlust der Edelgase vor der Akkumulation der Planeten stattgefunden haben muß. SUESS[51] hat darauf hingewiesen, daß die leichten Edelgase aus der Erdatmosphäre wesentlich stärker verlorengegangen sind als die schwereren. Für die Massenabhängigkeit der Fraktionierung F erhält er die empirische Formel

$$\log F = -7{,}1 - 10e^{-0{,}045M},$$

wobei M das Atomgewicht des betreffenden Edelgases ist.

SUESS[51] und UREY[52] weisen darauf hin, daß solch ein fraktionierter Verlust der Edelgase auch eine Veränderung der Isotopenverhältnisse der Edelgase zur Folge haben kann. Da die Formel von SUESS die Häufigkeitsrelationen richtig wiedergibt, scheint es, daß allein die Masse die Fraktionierung bestimmt. Natürlich ist es bei komplizierteren Entweichmechanismen, wie Stößen zweiter Art usw., möglich, daß die Fraktionierung auch von anderen atomaren Größen abhängt. Doch gibt es keinen Grund, für das Entweichen der Edelgase bei Beginn der Entstehung des Planetensystems solche Mechanismen anzunehmen*. Die Formel von SUESS kann daher ver-

* UREY[52] hat einen Effekt diskutiert, der den scheinbaren fraktionellen Verlust der Edelgase von der Erde erklären kann. Wenn die Edelgase ursprünglich zu gleichen Teilen entwichen sind, so können doch gewisse Mengen der schweren Edelgase, speziell Krypton und Xenon, durch Kometenstaub auf die Erde zurückgebracht worden sein. Wahrscheinlich sind diese schweren Edelgase, im Gegensatz zu den leichten, in Kometen kondensiert, entsprechend der Temperatur am Ort ihrer Entstehung. UREY[52] gibt eine Abschätzung dieses Effektes auf Grund der heutigen Kometenhäufigkeit und erhält einen Faktor 50 weniger, als zur Erklärung des Überschusses der schweren Edelgase nötig wäre.

[46] L. S. SELIVANOV, *Doklady Akad. Nauk SSSR 26* (1940) 389.
[47] E. SALPETER, *Ricerche Spettroscopiche 2* (1952) 1.
[48] W. BEHNE, *Geochim. Cosmochim. Acta 3* (1953) 186.
[49] T. PAGET, *Smithsonian Inst. Publ. Rep. 3998* (1949) 161.
[50] H. C. UREY, *Geochim. Cosmochim. Acta* 1 (1951) 207.
[51] H. E. SUESS, *J. Geology 51* (1949) 600.
[52] H. C. UREY, *The Planets*, Yale University Press, New Haven 1952.

wendet werden, um aus den Isotopenverhältnissen der Edelgase in der Erdatmosphäre auf die kosmischen Isotopenhäufigkeiten zu schließen. SUESS[51] hat diese Rechnung bereits für Neon und Argon durchgeführt. Die Werte für Krypton und Xenon seien hinzugefügt. Wie weiter unten gezeigt wird, hat gerade die Kenntnis der kosmischen Isotopenverhältnisse des Kryptons praktische Bedeutung. Tab. 7 zeigt die Ergebnisse. Natürlich ist die Rechnung für Helium nicht möglich, da, wie PANETH[53] gezeigt hat, das Helium der Atmosphäre nicht älter als einige Millionen Jahre ist und durch Radioaktivität bzw. kosmische Strahlung produziert worden ist.

Die in Tab. 7 errechneten Werte für die kosmischen Isotopenhäufigkeiten der Edelgase haben nicht nur theoretisches Interesse, sondern eine wichtige praktische Anwendung kann sich daraus ergeben. Da der Grad der Edelgasfraktionierung in den Atmosphären verschiedener Planeten sicher unterschiedlich ist, müssen auch die Isotopenverhältnisse der Edelgase verschieden sein. Edelgase, die bei der Bildung der Kristalle der Meteorite aus einer anwesenden Atmosphäre eingebaut wurden, sollten ein Isotopenverhältnis aufweisen, das charakteristisch für die Fraktionierungsbedingungen dieser Atmosphäre ist. Die Messung der Isotopenverhältnisse solcher eingebauter Edelgase kann also Aufschluß geben über die Herkunft der Meteorite und die Verhältnisse, die bei ihrer Bildung vorlagen.

Für Neon ist eine solche Untersuchung sicher niemals möglich, da die Störung durch Neon aus Spallationsprozessen sicher stets zu groß ist. Das Verhältnis $^{36}A/^{38}A$ mag in speziellen Fällen, etwa in Achondriten mit geringem Eisengehalt, verwendbar sein. Geeignet dagegen erscheint die Messung der Isotopenverhältnisse des Kryptons. Hier hat man eine Reihe von Isotopen zum Vergleich, und Krypton aus Spallationsprozessen ist sehr selten.

Kürzlich haben GERLING und LEVSKI[54] in dem Achondrit Staroe Pes'yanoe große Mengen von Helium, Neon und Argon gefunden, von denen sie annehmen, daß es sich um aufgenommenes extraterrestrisches Gas handelt. Hier sollten auch große Mengen von Krypton vorhanden sein, und eine Messung seiner Isotopenverhältnisse würde Aufschlüsse über die Herkunft dieser Edelgase geben können und etwas aussagen über die Verhältnisse, die bei der Bildung der Kristalle dieses Meteorits vorlagen.

Auch die Mengen der eingebauten Edelgase können im Prinzip dafür verwendet werden, etwas über die frühe Geschichte der Meteorite zu erfahren. Tab. 8 zeigt einen Vergleich der kosmischen Häufigkeiten der Edelgase, ihrer Häufigkeiten in der Atmosphäre und ihres Vorkommens in Chondriten. Die aufgeführten Werte stammen zwar von Messungen an verschiedenen Chondriten, doch scheinen alle Chondrite einen kleinen Überschuß

[53] F. A. PANETH, *The Science of Petroleum II* (1938) 1511.

[54] E. K. GERLING und L. K. LEVSKI, *Doklady Akad. Nauk. SSSR 110* (1956) 750.

*Tab. 7. Isotopenverhältnis der Edelgase in der Atmosphäre und extrapolierte kosmische Isotopenhäufigkeiten**

	Atmosphärisch	Kosmisch
^{20}Ne	90,92	95,67
^{21}Ne	0,257	0,179
^{22}Ne	8,823	4,151
$^{36}A/^{38}A$	5,32	7,87
^{78}Kr	0,354	0,415
^{80}Kr	2,266	2,505
^{82}Kr	11,56	12,10
^{83}Kr	11,55	11,78
^{84}Kr	56,90	56,67
^{86}Kr	17,37	16,53
^{124}Xe	0,096	0,098
^{126}Xe	0,090	0,092
^{128}Xe	1,919	1,94
^{129}Xe	26,44	26,62
^{130}Xe	4,075	4,09
^{131}Xe	21,18	21,20
^{132}Xe	26,89	26,84
^{134}Xe	10,44	10,36
^{136}Xe	8,87	8,76

* Die Werte für Neon und Argon wurden bereits von SUESS[51] berechnet.

an ^{36}A zu zeigen[30], so daß schon auf Grund des unzureichenden bisher vorliegenden Materials eine Deutung versucht sei: Tab. 8 zeigt, daß der Überschuß an ^{36}A nur als gewöhnliches Argon gedeutet werden kann, wenn man annimmt, daß die Edelgase zur Zeit des Einbaus des Argons in ungefähr terrestrischen Proportionen vorhanden waren. Die Möglichkeit des Einbaus von Edelgasen in kosmischen Proportionen kann ausgeschlossen werden, wenn man annimmt, daß die Edelgase etwa proportional zu ihrer Häufigkeit aufgenommen werden, da in diesem Falle mehr gewöhnliches ^{20}Ne in Chondriten

Tab. 8. Vergleich der kosmischen und atmosphärischen Häufigkeiten der Edelgase mit den oberen Grenzen für das Vorkommen von Edelgasen mit gewöhnlichem Isotopenverhältnis in Chondriten

	Edelgase mit gewöhnlichem Isotopenverhältnis in Chondriten		Häufigkeiten bezogen auf $^{36}A = 1$	
	absolut cm^3 STP/g	bezogen auf $^{36}A = 1$	kosmisch[a]	atmosphärisch[b]
Neon . .	$< 2 \cdot 10^{-8}$ c)	1	68	0,57
^{36}A . . .	$\sim 2 \cdot 10^{-8}$ d)	1	1	1
Krypton .	–	–	0,00041	0,032
Xenon . .	$< 2 \cdot 10^{-10}$ e)	0,01	0,000032	0,0025

a) SUESS und UREY[55]
b) PANETH[56]
c) GERLING[57]
d) GEISS und HESS[30]
e) WASSERBURG und HAYDEN[58]

[55] H. E. SUESS und H. C. UREY, *Rev. Mod. Physics 28* (1956) 53.

[56] F. A. PANETH, *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc. 65* (1939) 303.

[57] E. K. GERLING, *Bericht des Laboratoriums für Geologie des Präkambriums, Akad. Nauk SSSR 1955*, 57.

[58] G. J. WASSERBURG und R. J. HAYDEN, *Nature 76* (1955a) 130.

gefunden werden müßte. Der Sinn dieser Diskussion wird mehr darin gesehen, die grundsätzlichen Möglichkeiten aufzuzeigen, die in der Messung von «gewöhnlichen» Edelgasen und vielleicht auch von Stickstoff in Meteoriten liegen, als endgültige Ergebnisse zu geben, da dafür das experimentelle Material noch nicht ausreicht.

Für die beiden hier gegebenen Möglichkeiten des Überschusses von ^{36}A, der von GEISS und HESS[30] in Chondriten gefunden wurde, gilt, daß kogenetische Mengen an ^{38}A und ^{40}A praktisch vernachlässigt werden können. Der Einfang von thermischen Neutronen in Chlor gibt kein ^{40}A und etwa 200 mal weniger ^{38}A als ^{36}A. Ist andererseits die Theorie des Einbaus von ^{36}A richtig, so wird das Verhältnis für die Aufnahme der Isotope ^{36}A und ^{38}A etwa 5 oder größer sein. Das bedeutet, daß in allen Fällen – mit Ausnahme von Bjurböle – der größere Teil des gefundenen ^{38}A aus Spallationsprozessen stammen muß. Auch die eingebaute Menge ^{40}A kann sicher vernachlässigt werden, da zu dieser frühen Zeit in keiner Atmosphäre das ^{40}A aus dem ^{40}K-Zerfall sehr stark angewachsen gewesen sein dürfte.

Strahlungsalter aus ^{38}A

Wie die Diskussion im letzten Kapitel zeigt, muß der größte Teil des von GEISS und HESS[30] gefundenen^{38}A aus Spallationsprozessen, hervorgerufen durch die kosmische Strahlung, stammen. In diesem Abschnitt soll nun versucht werden, aus den Häufigkeiten dieses Isotops weitere Aussagen über das Strahlungsalter der Steinmeteorite zu erhalten. Die Verhältnisse bei Steinmeteoriten liegen im Vergleich zu denen bei Eisenmeteoriten günstiger, da Altersbestimmungen nach verschiedenen Methoden bereits durchgeführt worden sind. Man wird daher eine klarere Vorstellung über die Bedeutung des Strahlungsalters erhalten. Auch kann man, jedenfalls in Fällen, in denen das A/K-Alter hoch ist, einen ^{38}A-Verlust ausschließen, da GEISS und HESS[30] gezeigt haben, daß ^{40}A stets leichter verlorengeht als ^{38}A. Weitere Vorteile einer Abschätzung des Strahlungsalters aus dem Gehalt an ^{38}A in Steinmeteoriten gegenüber Abschätzungen aus dem ^{3}He-Gehalt in Eisenmeteoriten werden ersichtlich im Laufe der folgenden Berechnungen.

Tab. 9. Strahlungsalter von Steinmeteoriten aus dem ^{38}A-Gehalt

Name	Gehalt in Prozenten Fe + Ni + Co + Cr + Mn + 3,2 (Ca + Ti + K)	Strahlungsalter in Ma	
		geeicht mit ^{3}He/^{3}H-Alter von Norton County	aus errechneter Produktionsrate
Holbrook . .	32,8	28	33
Bjurböle . . .	27,1	$\leq$39	$\leq$45
Mocs	32,8	37	42
Richardton . .	32,8	30	35
St-Michel . .	28,8	32	37
Norton County	6,5	260	300
Pasamonte . .	40,5	$\geq$19	$\geq$22
Moore County .	38,7	10	12
Shergotty . .	41,2	9	10
Brenham . . .	8,4	$\geq$82	$\geq$95

Zwei Methoden der Berechnung von Strahlungsalter aus den ^{38}A-Gehalten werden im folgenden angewandt. Die erste besteht darin, das mit der ^{3}He/^{3}H-Methode bestimmte Strahlungsalter des Norton-County-Achondrits als Eichpunkt für die ^{38}A-Skala zu verwenden. Für die zweite Berechnung wird eine Abschätzung der heutigen Produktionsrate von ^{38}A in Steinmeteoriten unternommen.

1. Eichung der ^{38}A-Skala mit dem ^{3}He/^{3}H-Strahlungsalter von Norton County

Folgende Voraussetzungen werden benutzt:

a) Im Rahmen der hier unternommenen Abschätzung kann angenommen werden, daß die Produktionsrate von ^{38}A in den untersuchten Steinmeteoriten unabhängig von der präatmosphärischen Größe ist.

Diese Annahme wird durch zwei experimentelle Befunde gestützt:

α) Die Tritium- und ^{3}He-Gehalte in zwei verschiedenen Proben von Norton County sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich[40]. Norton County hat ein postatmosphärisches Gewicht von mehr als einer Tonne, und die beiden Proben entstammen Stücken, die mehrere Kilometer voneinander entfernt gefunden wurden. Sie sind daher ursprünglich mit großer Wahrscheinlichkeit nicht benachbart gewesen.

β) Die Gehalte an ^{38}A in den fünf Chondriten, in denen dieses Isotop gemessen wurde[30], unterscheiden sich um höchstens 30%. Diese Chondrite haben postatmosphärische Gewichte zwischen 17 kg und 330 kg. Die einfachste Deutung dieses Befundes ist, daß die Chondrite gleiche Strahlungsalter haben und Abschirmeffekte bei ihnen nicht mehr als 30% ausmachen.

Steinmeteorite zersplittern beim Abbremsen in der Atmosphäre meistens in viele Teile. Geschieht dies im frühen Stadium des Bremsprozesses, so erhält man mit gleicher Wahrscheinlichkeit Proben aus äußeren oder inneren Bereichen des ursprünglichen Meteorits*. Ein Vergleich verschiedener Proben desselben Meteorits ist dann gut geeignet, die Größe der Abschirmwirkung zu bestimmen. Dieses trifft nicht zu bei Eisenmeteoriten, da diese beim Auftreffen auf die Atmosphäre seltener in mehrere Teile zersplittern und man daher meistens nur einen Kern aus dem Inneren des ursprünglichen Meteorits erhält.

Man kann auch aus den Absorptionsdaten der kosmischen Strahlung in festem Material abschätzen, daß die Häufigkeit der Spallationsprozesse in Körpern bis zu mehreren Tonnen

* Beim Fall von Steinmeteoriten wird das Aufbrechen oft von Zeugen in Form einer Explosion beobachtet (vgl. NININGER[60]). Diese Explosion tritt meist am Schluß der Leuchterscheinung auf, doch sagt das nicht unbedingt, daß der Meteorit zu diesem Zeitpunkt bereits den größten Teil seiner kinetischen Energie verloren hat und daß damit die Ablation beendet ist. Die Bruchstücke werden auch nachher noch eine beträchtliche Geschwindigkeit besitzen, was z.B. schon daraus hervorgeht, daß diese Stücke fast immer eine voll ausgebildete Kruste haben. In einigen Fällen werden mehrere Explosionen nacheinander beobachtet. Hier ist die Chance besonders groß, daß noch Teile auf die Erdoberfläche gelangen, die sich vor dem Eintritt des Meteorits in die Atmosphäre nahe am Rande befanden. Von einigen großen Steinschauern wird angenommen, daß es sich um echte Schwärme handelt. Sollte dies der Fall sein, so wird die Abschirmwirkung natürlich weit überschätzt, wenn man annimmt, daß es sich um einen einzigen kompakten Körper gehandelt hat.

Gewicht außen und innen um weniger als einen Faktor 2 verschieden ist. Absorption von der einen Seite wird hierbei durch Übergangseffekte von der anderen Seite teilweise kompensiert. Auch ist das Zentrum eines etwa kugelförmigen Körpers, das am stärksten abgeschirmt ist, volumenmäßig ein so kleiner Teil des Ganzen, daß es sehr unwahrscheinlich ist, eine Probe gerade hiervon zu erhalten, wenn die Aufsplitterung in einem frühen Stadium des Bremsprozesses eingetreten ist.

b) Die Produktionsraten für ^{38}A aus Fe und aus Ca verhalten sich wie 1 : 3,2. Diese Zahl wird weiter unten bei der Abschätzung der Produktionsraten begründet.

Die Produktion aus Fe, Ni und Co kann zweifellos gleichgesetzt werden, die kleinen Mengen von Mn und Cr werden zu Fe addiert, die von K und Ti zu Ca (vgl. unten). Wäre das Verhältnis Fe/Ca in allen Meteoriten etwa gleich, so würde eine Annahme über das Produktionsverhältnis unnötig. Obwohl dies nicht der Fall ist, zeigt sich doch, daß die Ergebnisse für die Strahlungsalter qualitativ nicht geändert werden, wenn für dieses Produktionsverhältnis wesentlich andere Werte eingesetzt werden.

Tab. 9 zeigt die Ergebnisse. Die chemischen Häufigkeiten wurden der zusammenfassenden Arbeit von Urey und Craig[59] entnommen. Für Holbrook, Mocs und Richardton wurden die Mittelwerte für Chondrite dieser Autoren eingesetzt. Leider sind gerade im Achondrit Norton County, der ja als Eichung für die ganze Skala dient, die Häufigkeiten von Eisen und Calcium sehr klein und dürften daher nicht besonders genau sein. Hierdurch kommt eine zusätzliche Ungenauigkeit in die Strahlungsalter der anderen Meteorite. Für Bjurböle wird nur eine obere Grenze des Strahlungsalters gegeben, da nicht sicher gesagt werden kann, ob nicht ein erheblicher Teil des in diesem Chondrit gefundenen ^{38}A gewöhnliches Argon ist, das bei der Kristallbildung eingebaut wurde (siehe oben). Für das Strahlungsalter von Brenham kann nur eine untere Grenze gegeben werden. Das postatmosphärische Gewicht dieses Pallasiten ist mindestens 3000 kg, und sein ursprüngliches Gewicht kann wesentlich größer gewesen sein. Daher ist es möglich, daß Abschirmungseffekte in diesem Falle eine beträchtliche Rolle spielen. Dasselbe gilt für den Achondrit Pasamonte, von dem berichtet wird[60], daß sein Fall ungewöhnlich große Staubwolken in der Stratosphäre hinterließ. Das präatmosphärische Gewicht dieses Meteorits ist daher schwer abzuschätzen und mag sehr groß gewesen sein.

Die niedrigen Strahlungsalter für die Chondrite und für die calciumreichen Achondrite sind überraschend, und es erhebt sich die Frage, ob die kosmische Strahlung in solch einer kurzen Zeit überhaupt die gefundenen Mengen ^{38}A produzieren kann. Eine entsprechende Abschätzung kann auf Grund von experimentellen Daten über Spallationsprozesse der kosmischen Strahlung, die in Photoplatten gemacht wurden, versucht werden.

[59] H. C. Urey und H. Craig, *Geochim. Cosmochim. Acta 4* (1953) 36.
[60] H. H. Nininger, *Out of the Sky*, The University of Denver Press, 1952.

2. Berechnung der Produktionsrate von ^{38}A aus experimentellen Daten der kosmischen Strahlung

Zunächst sei die Produktionsrate von ^{38}A in einem kleinen Eisennickelstück im interplanetaren Raum berechnet.

Folgende experimentelle Daten oder Annahmen, deren Begründung gegeben wird, werden benutzt:

a) Es wird angenommen, daß Eisen, Kobalt und Nickel durch den Kern ^{56}Fe repräsentiert werden können. Dieser hat eine Häufigkeit von mehr als 80% in meteoritischem Metall. Die anderen Kerne sind außerdem benachbart und können sich daher in bezug auf Spallationsprozesse, die zum ^{38}A führen, nicht stark vom ^{56}Fe unterscheiden.

b) Umfangreiches empirisches Material über Spallationsprozesse der kosmischen Strahlung in photographischen Emulsionen liegt vor. Statistiken über Häufigkeiten von «Sternen» in Abhängigkeit von der Spurenzahl sind in verschiedenen atmosphärischen Tiefen und geomagnetischen Breiten durchgeführt worden[61,62,63]. Für die Abschätzung der Produktion von ^{38}A in einem kleinen Meteorit, in dem die Abschirmung vernachlässigt werden kann, ist die Arbeit von Lord[62] am besten zu verwenden, da sie Ergebnisse bis zu Höhen von 30 km (1,1 cm Hg) enthält und bei hoher magnetischer Breite (54°) durchgeführt wurde. Als Basis für die Rechnung werden daher die von Lord gemessenen Sternhäufigkeiten am Gipfel der Atmosphäre (1,1 cm Hg) verwendet. Für die Berechnung der Häufigkeit von Spallationsprozessen in Eisen im interplanetaren Raum müssen diese Werte korrigiert werden, was in den folgenden Punkten besprochen wird.

c) Lord[62] gibt unter den gleichen Bedingungen die Zenitwinkelabhängigkeit der Protonen, die Sterne erzeugen. Diese Abhängigkeit wird hervorgerufen durch Abschneiden energieärmerer Primärteilchen durch das Magnetfeld der Erde und durch die Absorption in der Luft. Die Abschneideenergie durch das Magnetfeld der Erde liegt für senkrechten Einfall und 54°N bei etwa 1 BeV. Der Satz von Liouville besagt dann, daß aus senkrechter Richtung die Primärstrahlung mit Energien > 1 BeV mit voller Intensität eintrifft. Nimmt man an, daß keine Primärstrahlung unter 1 BeV vorhanden ist, so kann man die Vertikalintensität als Maß für die volle Intensität im interplanetaren Raum ansetzen und aus der Zeitwinkelabhängigkeit einen Korrekturfaktor für den Einfluß des Magnetfeldes und der Atmosphäre berechnen, der sich zu 3,8 ergibt.

d) Es ist heute bekannt, daß Primärteilchen mit Energien herab bis zu 0,15 BeV zeitweise die Erde erreichen; dadurch werden Schwankungen der Gesamtzahl der Primärteilchen am geomagnetischen Norpold aus senkrechter Richtung bis zu einem Faktor von 2,4 hervorgerufen[64]. Nach Neher sind diese Schwankungen mit den Veränderungen der Sonnenaktivität mit einer Periode von elf Jahren gekoppelt. Erklärt werden diese und andere Schwankungen jetzt allgemein durch magnetische Wolken im interplanetarischen Raum. Nach Morrison[65] werden diese Wolken von der Sonne emittiert und füllen sich so langsam mit kosmischer Strahlung, daß sie noch, wenn sie die Erde passieren, eine Schwankung der Intensität der kosmischen Strahlung hervorrufen. Meyer u.a.[66] finden eine Kugelschale magnetischer Wolken in einer Entfernung von 1,4 Erdradien von der Sonne.

Für die Frage der Erzeugung von Spallationsproduktion in Meteoriten ist eine genaue Kenntnis des Mechanismus, der

[61] U. Camerini, T. Coor, J. H. Davies, P. H. Fowler, W. O. Lock, H. Muirhead und N. Tobin, *Philos. Mag. 40* (1949) 1073.
[62] J. J. Lord, *Physic. Rev. 81* (1951) 901.
[63] M. Teucher, *Z. Naturforsch. 7a* (1952) 61.
[64] H. V. Neher, *Physic. Rev. 103* (1956) 228.
[65] P. Morrison, *Physic. Rev. 101* (1956) 1397.
[66] P. Meyer, E. N. Parker und J. A. Simpson, *Physic. Rev. 104* (1956) 768.

diese Schwankungen hervorruft, unerläßlich. Fest steht, daß die fraglichen Effekte nicht auf die Umgebung der Erde beschränkt sind, sondern sich über einen großen Teil des interplanetaren Raumes erstrecken[66]. Es ist jedoch wichtig, ob die Schwankungen, wie MORRISON[65] es annimmt, durch Wolken hervorgerufen werden, die sich noch nicht vollständig mit kosmischer Strahlung gefüllt haben, oder ob sie nur durch die Gegenwart eines großen absorbierenden Objektes wie die Erde zustande kommen können. Nach dem Satz von LIOUVILLE müssen sich nämlich solche magnetische Wolken allmählich mit kosmischer Strahlung der vollen Intensität füllen; in der Nähe eines absorbierenden Objektes bleibt aber trotzdem auch im stationären Zustand ein Defizit bestehen. Schwankungen, die durch diesen Mechanismus gebildet werden, treten bei Meteoriten wegen deren Kleinheit nicht auf.

Nicht nur für die hier gemachten Abschätzungen von Produktionsraten, sondern auch für $^3He/^3H$-Methode, die ja von solchen Abschätzungen unabhängig ist, ist die Frage nach dem Mechanismus der großen Schwankungen der kosmischen Strahlung, die ungefähr mit einer Periode von elf Jahren aufzutreten scheinen, von großer Bedeutung. In kleinen Objekten ist nämlich die Zahl der einfallenden Primärteilchen für die Produktionsraten entscheidend und nicht die gesamte Energie*. Da die Periode dieser Schwankungen etwa gleich der Halbwertszeit von Tritium ist, kann man das zeitweise Auftreten von Primärteilchen niedriger Energie für die $^3He/^3H$-Methode in kleinen Meteoriten nicht vernachlässigen, wenn sich herausstellt, daß diese Schwankungen nicht an große Objekte gebunden sind. (Für die Tritiumproduktion in der Atmosphäre ist dies alles natürlich ohne Bedeutung, da die niedrigen Primärenergien praktisch sowieso nicht zur Erde gelangen können.) Die Primärteilchen mit Energien < 1 BeV spielen auch für die Erzeugung von ^{38}A aus Eisen eine Rolle, da dieser Prozeß noch mit Energien bis herab zu etwa 300 MeV möglich ist. Wie oben diskutiert, ist eine Entscheidung über die Häufigkeit kleiner Primärenergien noch nicht möglich.

Hier sei angenommen, daß der Beitrag zur ^{38}A-Erzeugung aus Primärenergien < 1 BeV im Zeitmittel vernachlässigbar ist. Diese Annahme wird mitbegründet durch die Tatsache, daß man es nicht mit ideal kleinen Meteoriten zu tun hat und daß der Einfluß der Primärstrahlung < 1 BeV sicher auf eine Randzone von 10 bis 20 cm Dicke beschränkt ist.

e) Etwa 70% der in Emulsionen beobachteten Sterne kommen aus Ag- oder Br-Kernen[67,68].

f) Die Wirkungsquerschnitte für Spallation in Fe und AgBr verhalten sich wie die geometrischen Wirkungsquerschnitte.

g) Die Verteilung der Spurenzahlen von Sternen aus Fe und aus AgBr ist gleich bei Sternen bis zu Spurenzahlen von etwa 6. Unter Spurenzahlen wird hier stets die Summe der Zahl der «schwarzen» und «grauen» Spuren verstanden. Spuren, die Minimum der Ionisation zeigen (Schauerteilchen) werden nicht mitgezählt, da sie überwiegend von Mesonen hervorgerufen werden.

h) Nach PAGE[68] und HARDING[67] u. a. sind 25 bis 30% der Spuren von einfach geladenen Teilchen Deuteronen oder Tritonen. Für die hier gemachte Rechnung genügt es, 28% Deuteronen anzunehmen und die Tritonen zu vernachlässigen, d.h. $D/P = 0{,}4$.

i) Die Zahl der Spuren mit $Z \geqslant 2$ zur Zahl der einfach geladenen Spuren verhält sich wie 0,5 : 1 für Sterne mit Spurenzahlen zwischen 3 und 8[69]. Kerne, schwerer als ^4He, können vernachlässigt werden[70,71], so daß $^4He/P + D = 0{,}5$ gesetzt werden kann.

j) Aus radiochemischen Arbeiten[72,73] geht hervor, daß durch Spallation stets überwiegend Isotope mit Neutronendefizit gebildet werden. Aus den Ergebnissen der genannten Autoren kann man extrapolieren, daß bei Spallation von Eisen zu ^{38}A im Mittel das direkt benachbarte Isobar ^{38}K entsteht.

Aus diesen Angaben erhält man für den Spallationsprozeß $^{56}Fe \rightarrow {}^{38}K$ als «Normalstern» einen Stern mit der Spurenzahl 5,25 ($P = 2{,}5$; $D = 1{,}0$; $\alpha = 1{,}75$; $N = 6{,}5$). Normalsterne mit Spurenzahlen von 5,40 bis 5,10 überdecken das Massenintervall 37,5 bis 38,5. LORD[62] erhält etwa 260 Sterne/Tag cm³ Emulsion mit fünf Spuren und etwa 230 Sterne/Tag cm³ Emulsion mit sechs Spuren. Hieraus wird die Zahl der Sterne von 5,10 bis 5,40 Spuren interpoliert und der Anteil von Sternen aus der Gelatine und das Verhältnis der geometrischen Wirkungsquerschnitte für Fe und AgBr berücksichtigt. Der sich aus dem Einfluß des Magnetfeldes und der Atmosphäre der Erde ergebende Faktor 3,8 wird eingesetzt. So erhält man für die Produktion von ^{38}A aus einem kleinen Stück Eisen im interplanetaren Raum

$$74 \text{ Atome } {}^{38}A/\text{Tag Gramm Fe}$$

oder

$$1{,}0 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ STP } {}^{38}A/\text{Jahr Gramm Fe}$$

Diese Abschätzung ist weit sicherer, als man aus der Vielzahl der Voraussetzungen schließen könnte. Alle Überlegungen, die zur Abschätzung des «Normalsterns» führen, sind nicht kritisch, da die Zahl der Sterne in dem benutzten Bereich nicht stark von der Spurenzahl abhängt. Die größte Unsicherheit, die aber auch einen Faktor 2 nicht übersteigen sollte, liegt in der Extrapolation der Intensität der kosmischen Strahlung im interplanetaren Raum aus dem gemessenen Wert auf der Erde. Diese Schwierigkeit würde auch nicht verringert, wenn Messungen des Wirkungsquerschnittes $Fe \rightarrow {}^{38}A$ mit künstlich beschleunigten Protonen bei verschiedenen Energien vorlägen. Eine wirkliche Verbesserung von Abschätzungen über die Produktionsrate von Isotopen durch die kosmische Strahlung kann nur erreicht werden durch weitere Messungen am Primärspektrum der kosmischen Strahlung und durch Aufklärung der Mechanismen, die zur Unterdrückung der energiearmen Primärteilchen führen.

Die Abschätzung der Produktionsrate in Ca kann durch eine ähnliche Rechnung erfolgen. Nur kann man keine der Sternstatistiken in photographischen Emulsionen verwenden, da nur Sterne mit mehr als 2 Spuren erfaßt werden, von ^{40}Ca zu ^{38}A aber «Sterne» mit Spurenzahlen zwischen 0 und 1 führen. Eine ungefähre Abschätzung der Häufigkeit dieser Prozesse ist aber trotzdem möglich.

* Primärteilchen mit Energien < 350 MeV spielen praktisch keine Rolle mehr, da ihre Reichweite, bedingt durch Ionisation, kleiner ist als die mittlere Stoßlänge.

[67] J.B. HARDING, S. LATTIMORE und D.H. PERKINS, *Proc. Roy. Soc.* (London) *A 196* (1949) 325.
[68] N. PAGE, *Proc. Physic. Soc.* (London) *A 63* (1950) 250.
[69] D.H. PERKINS, *Philos. Mag. 41* (1950) 138.
[70] S.O.C. SOERENSEN, *Philos. Mag. 42* (1951) 188.
[71] P.E. HODGSON, *Philos. Mag. 42* (1951) 82.
[72] A.A. CARETTO und E.O. WIIG, *Physic. Rev. 103* (1956) 236.
[73] W. GOISHI und W.F. LIBBY, *Physic. Rev. 104* (1956) 1717.

Einen Anhaltspunkt bilden die σ-Sterne, die durch Einfang eines π-Mesons erzeugt werden und daher eine Anregungsenergie von 140 MeV besitzen. Die Häufigkeiten dieser speziellen Sterne können bis herab zur Spurenzahl 1 angegeben werden, ohne daß man befürchten muß, eine statistische Bevorzugung der größeren zu erhalten. Aus der Arbeit von MENON u. a.[74] ersieht man, daß die σ-Sterne mit einer und zwei Spuren nur anderthalbmal häufiger sind als die mit drei Spuren. Da die Anregungsenergie der σ-Sterne kleiner ist als die mittlere Anregungsenergie normaler Sterne, sollte die Zahl der Einer- und Zweier-Sterne bei diesen noch geringer sein. Tatsächlich finden BERNARDINI u. a.[75] mit 350 bis 400 MeV Protonen, daß die Zahl der Sterne mit einer, zwei und drei Spuren etwa gleich ist. Auch die radiochemischen Arbeiten[72,73] zeigen, daß keine starke Bevorzugung von Spallationsprozessen, die Sternen mit einer Spur entsprechen, zu beobachten ist.

Es sei hier daher angenommen, daß die Zahl der Sterne mit einer Spur das Anderthalbfache der Zahl der Drei-Sterne ist. Letztere ist von LORD[62] ebenfalls gemessen worden, und mit einer zu der beim Eisen analogen Rechnung enthält man für die Produktion aus Calcium

$$3{,}2 \cdot 10^{-15}\ \text{cm}^3\ \text{STP}\ {}^{38}\text{A/Jahr Gramm Ca}$$

Diese Zahl ist mit einer größeren Unsicherheit behaftet als die Produktionsrate in Eisen, da die Voraussetzungen wesentlich unsicherer sind. So könnte etwa die Tatsache, daß ^{40}Ca ein doppelt magischer Kern ist, eine Rolle spielen. Ein wesentlicher Anteil des Fehlers ist aber auch hier durch die Voraussetzungen c) und d) bedingt, die das Verhältnis der Produktionsraten in Ca und Fe nicht betreffen. Dieses sollte daher etwa auf einen Faktor 2 genau sein. Die kleinen Mengen Mn und Cr können zu Fe, Ni und Co addiert werden, K und Ti zu Ca, da Ti $\rightarrow$ ^{38}A etwa Dreier-Sternen entsprechen, die ungefähr gleich häufig sind wie die Sterne mit einer Spur.

LORD[62] findet, daß die Häufigkeit der Sterne mit 3 bis 9 Spuren bis herab zu einem Druck von 10 cm Hg nicht mehr als um das Anderthalbfache sinkt*. Daraus läßt sich schließen, daß auch in Steinmeteoriten der Einfluß der Abschirmung auf die Zahl der Spallationsprozesse nicht mehr als einen Faktor 2 ergeben kann, selbst wenn die Meteorite ein präatmosphärisches Gewicht von mehreren Tonnen haben. Die errechneten Produktionsraten können daher auf die von GEISS und HESS[30] untersuchten Steinmeteorite mit ausreichender Näherung angewendet werden. Tab. 9 zeigt einen Vergleich der Ergebnisse der Strahlungsalter, berechnet nach den beiden hier beschriebenen Methoden. Wenn auch die Übereinstimmung als etwas zufällig angesehen werden muß, da sie wohl besser ist, als man aus den Unsicherheiten der Rechnungen erwarten kann, so zeigt sie doch, daß es möglich ist, schon jetzt einige Aussagen über die Strahlungsalter der Steinmeteorite zu machen und deren Bedeutung zu diskutieren.

* In festem Material ist dieser Faktor noch kleiner, da hier die π-Mesonen stärker zur Sternerzeugung beitragen.

[74] M. G. K. MENON, H. MUIRHEAD und O. ROCHAT, *Philos. Mag. 41* (1950) 583.

[75] G. BERNARDINI, E. T. BOOTH und S. J. LINDENBAUM, *Physic. Rev. 85* (1952) 826.

Allgemeine Diskussion

Die Trennung der Metall- von der Silikatphase des Meteoritenmaterials dürfte vor etwa 4500 Ma abgeschlossen sein (Blei/Uran-Alter, PATTERSON[22]). Auch andere Prozesse, die zu einer Verschiebung chemischer Häufigkeiten, etwa zwischen Chondriten und Achondriten, geführt haben, sind bisher nur zu 4000 bis 5000 Ma datiert worden (Sr/Rb-Methode, SCHUMACHER[7]). Es besteht jedoch durchaus die Möglichkeit, daß durch Anwendung der Rubidium/Strontium-Methode auf spezielle Achondrite (Shergotty) noch spätere Veränderungen chemischer Zusammensetzungen nachgewiesen werden können.

Die Argon/Kalium-Methode zeigt nämlich, daß Rekristallisationen oder zum mindesten starke Erwärmungen in Achondriten noch später stattgefunden haben (A/K-Alter in Achondriten: 4400, 3800, 3300, 3200 und 560 Ma, GEISS und HESS[30]). Dagegen geben alle Chondrite A/K-Alter zwischen 4400 und 4000 Ma, wenn diese mit modernen Methoden bestimmt wurden (WASSERBURG und HAYDEN[31,32]; GEISS und HESS[30]). Dies zeigt, daß die Chondrite zu einem späteren Zeitpunkt weder rekristallisiert sind noch wesentlich erhitzt wurden. Als Grenze für das Erhitzen können 300 bis 400 °C angegeben werden[30]. Messungen des ^{4}He/U,Th-Alters an Steinmeteoriten würden weitere Einzelheiten der thermischen Geschichte erbringen und die Bedeutung der niedrigen A/K-Alter in Achondriten aufklären können.

Als neue, die Geschichte der Meteorite beschreibende Größe kommt das «Strahlungsalter» hinzu. Die bisher einzig prinzipiell exakte Methode zu seiner Bestimmung besteht in der Messung des ^{3}He/^{3}H-Verhältnisses in einem kürzlich gefallenen Meteorit. BEGEMANN, GEISS und HESS[40] haben mit dieser Methode für den Norton-County-Achondrit ein Strahlungsalter von 260 Ma bestimmt. Obwohl die ^{3}He/^{3}H-Methode exakt in dem Sinne ist, daß sowohl Produktionsrate als auch akkumulierte Menge gemessen werden, sind doch zurzeit noch einige Faktoren unsicher, die aber alle bestimmbar sind und auch nachträglich an ^{3}He/^{3}H-Messungen angebracht werden können.

Dies sind:

a) Das Verhältnis der Produktion $^3\text{He}_{\text{direkt}}/^3\text{H}$. Dieses ist von MARTIN u. a.[41] bei 340 MeV Protonen in Eisen zu 0,7 bestimmt worden. Durch weitere Messungen mit künstlich beschleunigten Protonen und α-Teilchen bei verschiedenen Energien und Target-Materialien kann dieser Faktor mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden.

b) Die zeitlichen Änderungen der Primärintensität der kosmischen Strahlung. Für die ^{3}He/^{3}H-Methode von Belang sind Schwankungen, deren Periode in der Größenordnung von zehn Jahren liegt. Auf der Erde sind diese vernachlässigbar, da sie hauptsächlich Primärteilchen niedriger Energie (< 1 BeV) betreffen, die durch das Magnetfeld der Erde ohnehin abgeschirmt werden. Die neuesten Untersuchungen über diese Intensitätsveränderungen und die magnetischen Wolken im interplanetaren Raum (NEHER[64]; MEYER, PARKER und SIMPSON[66]) versprechen, daß auch die Intensität der kosmischen Strahlung

im interplanetaren Raum und deren Schwankungen bald ausreichend bekannt sein werden, so daß allfällige Korrekturen am $^3He/^3H$-Alter angebracht werden können. Als Produktionsrate für ^3He möchte man natürlich nicht eine zufällige, vom Falljahre des Meteorits abhängige Größe erhalten, sondern eine, bei der die kurzzeitigen Schwankungen der Intensität der kosmischen Strahlung eliminiert sind. Langzeitige Schwankungen können zunächst noch nicht durch das Strahlungsalter ermittelt werden, da die Intensität der kosmischen Strahlung als Gewichtsfaktor auf der Zeitskala liegt, wie die Definition des Strahlungsalters T_s zeigt:

$$T_s = \frac{1}{I_m(0)} \int I_m(t)\,dt$$

$I_m(t)$ ist die Intensität der Strahlung, die in das untersuchte Material eingefallen ist, in geeigneter Mittelung über alle Energien, $I_m(0)$ deren momentaner Wert.

c) ^3He-Verluste. Bei hohen Argon-Kalium-Altern, wie sie etwa bei Chondriten gefunden werden, kann man starke Erhitzungen in jüngerer Zeit ausschließen, so daß auch eine wesentliche Beeinflussung des Strahlungsalters durch Heliumverlust unwahrscheinlich ist. Auch ein Vergleich der $^3He/^3H$-Alter der Stein- und der Metallphase desselben Meteorits ist ein gutes Kriterium für He-Verluste. Mit diesem Kriterium konnten BEGEMANN, GEISS und HESS[40] zeigen, daß das Strahlungsalter des Norton-County-Achondrits von ^3He-Verlusten nicht wesentlich beeinflußt sein kann. Mit Sicherheit können ^3He-Verluste durch Messungen des $^4He/(U,Th)$-Alters und Vergleich mit dem A/K-Alter abgeschätzt werden. Der Verlust an ^4He ist sicher mindestens ebenso groß wie der von ^3He. Sind Uran und Thorium in speziellen kleinen Kristallen der Steinmeteorite konzentriert, so wird der ^4He-Verlust größer sein als der von ^3He. Ein solcher Effekt wurde von GEISS und HESS[30] für die relative Ausheizbarkeit von ^{40}A und ^{38}A bzw. ^{36}A festgestellt.

Das Strahlungsalter von Norton County gibt eine untere Grenze für das Zeitintegral der kosmischen Strahlung.

$$\int I(t)\,dt \geq I(0) \times 260\ \text{Ma}$$

Das heißt, die kosmische Strahlung hat, unter Voraussetzung der heutigen Intensität (gemittelt über einige Jahrzehnte), für mindestens 260 Ma bestanden.

Zur Bestimmung von langzeitigen Variationen der kosmischen Strahlung kann die Akkumulation langlebiger Spallationsprodukte wie ^{10}Be oder ^{26}Al gemessen werden. Die Gehalte dieser langlebigen Isotopen müssen dazu mit denen stabiler (^{31}A, ^3He) und kurzlebiger (^{39}A, ^3H) Spallationprodukte in derselben Probe verglichen und die relativen Produktionsquerschnitte unabhängig bestimmt werden. Die Messung von ^{10}Be und ^{26}Al würde natürlich nur Schwankungen der letzten 10 Millionen Jahre erfassen. Interessanter für den zeitlichen Gesamtverlauf der kosmischen Strahlung sind Messungen an Isotopen, deren Halbwertszeit in der Größenordnung des Minimalalters der kosmischen Strahlung liegt. Günstig hierzu wäre die Messung der Akkumulation von ^{40}K aus Spallationsprozessen in Meteoriten mit hohen Strahlungsaltern. Vorsichtig geschätzt, sollte es Eisenmeteorite mit weniger als 10^{-6} g Kalium/g geben, was einen Gehalt von etwa 10^{-10} g/g an normalem ^{40}K entspricht. Diese Konzentration ist kleiner als diejenige, die bei hohen Strahlungsaltern für ^{40}K aus Spallationsprozessen zu erwarten ist. Durch Isotopenanalyse des Kaliums kann daher prinzipiell das durch die kosmische Strahlung produzierte ^{40}K gemessen und deren langzeitiger Verlauf bestimmt werden.

Die ^{38}A-Gehalte können – mit Hilfe des $^3He/^3H$-Alters von Norton County als Eichpunkt – dazu verwendet werden, Strahlungsalter für andere Steinmeteorite zu berechnen. Für Chondrite erhält man so Strahlungsalter von einigen 10^7 Ma, während die calciumreichen Achondrite Werte um 10^7 Ma ergeben.

Tab. 10. Vergleich von ^3He-Gehalten verschiedener Eisenmeteorite nach PANETH u. a.[14,17]

	Gewicht a) kg	Jahr des Falles	^3He 10^{-6} cm^{3}STP/g
Mount Ayliff . .	$\geq$ 13	gefunden	8,8
Carbo	$\geq$ 450	gefunden	4,9
Toluca	$>$1000	gefunden	4,3
Hraschina. . . .	49	1751	$\leq$3,8 b)
N'Goureyma . .	37	1900	$\leq$3,5 b)
Bethany (Krantz)	$>$15000	gefunden	0,74
Braunau	39	1847	$\leq$0,12 b)

a) Gesamtgewicht des zur Erde gelangten gefundenen Materials.
b) Berechnet aus dem totalen Heliumgehalt[14] unter der Annahme $^3He/^4He \geq 0{,}33$ (vgl. PANETH u.a.[17]).

Bei der Berechnung von Strahlungsaltern aus dem ^{38}A-Gehalt ist – im Gegensatz zur $^3He/^3H$-Methode – vorausgesetzt, daß die Abschirmung der kosmischen Strahlung in den Steinmeteoriten im Rahmen der hier vorgenommenen groben Abschätzung vernachlässigt werden kann. Diese Voraussetzung mag in einigen Fällen nicht gut erfüllt sein, da eine Schätzung der präatmosphärischen Größen der Meteorite immer noch sehr unsicher ist. Es erscheint jedoch unmöglich, wie in den vorausgegangenen Abschnitten näher begründet wurde, die Unterschiede in den aus den ^{38}A-Gehalten errechneten Strahlungsalter allein Absorbtionseffekten zuzuschreiben. Keine Abhängigkeit des so errechneten Strahlungsalters von der Größe des Meteorits läßt sich erkennen. So ist gerade der Achondrit Norton County, für den sich ein nahezu zehnmal größeres Strahlungsalter ergibt als für Chondrite, einer der größten bekannten Steinmeteorite. Der Schluß erscheint daher zwingend, daß es sich um echte Unterschiede im Strahlungsalter handelt.

Auch eine Analyse von PANETHS Heliumergebnissen[14] an Eisenmeteoriten führt zu dem Schluß, daß die gefundenen großen Unterschiede im ^3He-Gehalt nicht allein durch Absorbtionseffekte erklärt werden können. Wohl sind unter den heliumarmen Sideriten die bekannten Riesenmeteorite Canyon Diablo, Cape York und Bethany, doch auch solche Eisenmeteorite zeigen niedrigen ^3He-Gehalt, von denen aus Beobachtungen beim Fall geschlossen werden muß, daß sie kein größeres präatmosphärisches Gewicht gehabt haben können als solche mit hohem ^3He-Gehalt (Mount Ayliff, Carbo). In Tab. 10 sind einige von den Ergebnissen von PANETH und Mitarbeitern zusammengestellt, die dies deutlich zeigen, und zu dem Schluß zwingen, daß auch die Eisenmeteorite unterschiedliche Strahlungsalter aufweisen.

Die niedrigen Strahlungsalter der Chondrite und calciumreichen Achondrite geben sicher nicht den Zeitpunkt der Kristallbildung oder den der letzten Erhitzung, da die A/K-Alter derselben Meteorite um einen Faktor 100 größer sind. Auch das «Alter der kosmischen Strahlung» ist mindestens um einen Faktor 5 bis 10 größer, wie das Strahlungsalter von 260 Ma des calciumarmen Chondrits Norton County zeigt. Die Strahlungsalter der Chondrite und die der calciumreichen Achondrite können daher nur den Zeitpunkt des Herausbrechens dieser Meteorite aus einem größeren Objekt charakterisieren*.

Daß die Meteorite keine selbständigen Kondensationsprodukte, sondern Bruchstücke größerer Objekte sind, ist seit langem allgemein akzeptiert. UREY[76] hat alle chemischen, physikalischen und mineralogischen Argumente zusammengefaßt und kann eine detaillierte Hypothese über diese Objekte und deren Kollosionsprozesse geben. Überraschen mag jedoch, daß dieses Aufbrechen so spät in der Geschichte der Meteorite stattgefunden hat. Auch zeigt sich jetzt, daß es solche Aufbrechprozesse zu mehreren (mindestens 2) verschiedenen Zeiten gegeben haben muß.

Mehr experimentelles Material, das exakte Strahlungsalter liefert, ist nötig, um weitere Aussagen zu machen, etwa über die Zahl und zeitliche Verteilung der Kollisionsprozesse oder über die mittlere Lebensdauer der Meteorite im interplanetaren Raum.

Abb. 1 gibt einen anschaulichen Überblick über das bisher Bekannte in der Geschichte der Meteorite in logarithmischer Zeitskala.

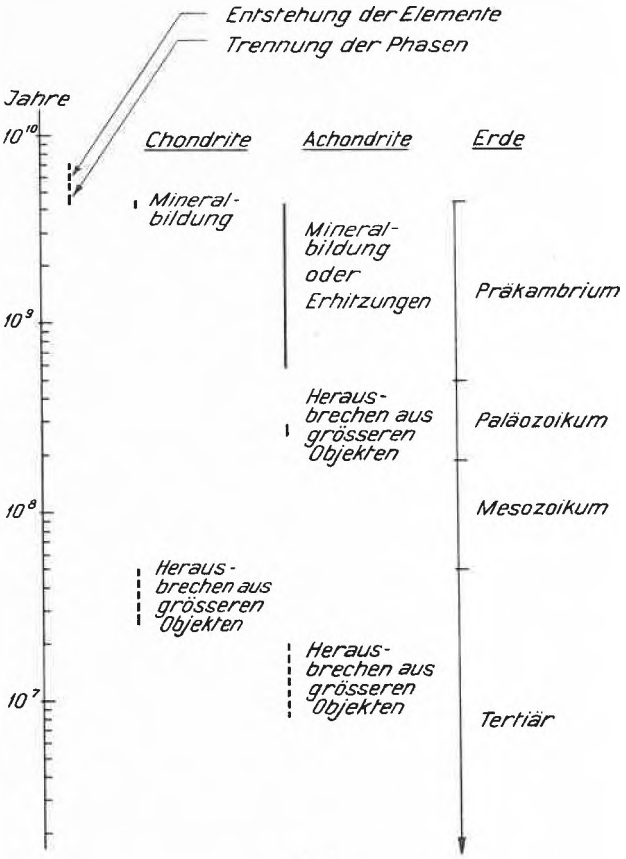


Abb. 1

* Auszuschließen ist sicher auch die Möglichkeit, daß Meteorite infolge unterschiedlicher Exzentrizität ihrer Bahnen große Differenzen in den Strahlungsaltern erhalten. Eine Abhängigkeit der Intensität der kosmischen Strahlung vom Sonnenabstand ist zwar dadurch zu erwarten, da die mittlere Dichte magnetischer Wolken außerhalb eines gewissen Radius abnehmen dürfte. Dieser Effekt ist aber sicher zu klein, als daß Unterschiede im Strahlungsalter von einem Faktor 10 und mehr dadurch erklärt werden können.

[76] H.C. UREY, *Astrophysic. J. 124* (1956) 623.

Den Herren Prof. Dr. F.G. HOUTERMANS, Prof. Dr. M.G. INGHRAM, Prof. Dr. F.A. PANETH und Prof. Dr. H.C. UREY danke ich für viele Anregungen und kritische Diskussionen. Für die Zeit der gemeinsamen Arbeit gilt mein besonderer Dank den Herren Dr. F. BEGEMANN und Dr. D.C. HESS. Den Herren Prof. Dr. CH. PEYROU und Dr. E. LOHRMANN danke ich für Diskussionen über Fragen der kosmischen Strahlung.

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Préparation et utilisation d'un complexonate acide de magnésium*

Lors d'un travail sur le dosage complexométrique du calcium[1], nous avions constaté que les solutions de complexon III contenant du complexonate de magnésium laissaient déposer, au bout de quelques temps, un corps peu soluble. L'adjonction d'un peu de NH_3 à la solution permettait d'éviter la formation du précipité.

Pour la séparation des terres rares par chromatographie sur échangeurs d'ions, nous utilisons des solutions de $(NH_4)_2$Mg-édta (édta = éthylènediaminetétraacétate) comme éluant[2]. A un *p*H inférieur à 6, ces solutions donnent un précipité correspondant à la formule H_2Mg-édta, $6\,H_2O$[3]. Ce corps est identique à celui observé en son temps et qui n'avait pas été analysé antérieurement.

* Reçu le 16 novembre 1957.

[1] *Helv. Chim. Acta 36* (1953) 783.
[2] *Helv. Chim. Acta 40* (1957) 2004.
[3] Analyse effectuée par M. RANDIN.

Dernièrement, nous avons annoncé une communication sur la préparation et les propriétés de H_2Mg-édta, $6H_2O$[4]. Entre-temps, BRICKER et PARKER[5] ont publié une étude détaillée concernant ce composé. Leurs indications concordent avec nos observations.

Signalons que H_2Mg-édta, $6H_2O$ peut être obtenu facilement à un degré de pureté analytique. On dissout H_4-édta dans NH_3 et on ajoute, sous bonne agitation mécanique, une solution de $MgCl_2$ (ou $MgSO_4$) en quantité environ stœchiométrique. Le *p*H de la solution est ajusté à environ 4 par un peu d'acide acétique. Après cristallisation, on filtre le précipité, on lave à fond et sèche à l'air.

H_2Mg-édta, $6H_2O$, qui est soluble dans NH_3, peut être utilisé avantageusement pour les titrages complexométriques par substitution selon SCHWARZENBACH à la place de Na_2Mg-édta, xH_2O plus difficile à préparer.

G. BRUNISHOLZ
Laboratoire de chimie minérale et analytique
de l'Université de Lausanne

[4] *Helv. Chim. Acta 40* (1957) 2006.
[5] C. E. BRICKER et G. H. PARKER, *Anal. Chem. 29* (1957) 1470.

Chemie-Dissertationen

Universität Basel

Anstalt für anorganische Chemie

V. HAHN HOLGER: *Über Derivate des Thiazolo(5,4-d)pyrimidins*, 1956.

LUZ WOLF DIETER: *Über Chelatkomplexe bei N-Heterocyclen*, 1956.

MOSHFEGH ALI AKBAR: *Über Tetracyclin-ähnliche Komplexbildner*, 1956.

REY-BELLET HENRI: *Beiträge zum Problem der Ähnlichkeit bei Komplexverbindungen*, 1956.

RONCO KARL: *Über Aminosäure-Analoge aus der Hydrazinreihe*, 1956.

Physikalisch-chemisches Institut

MAJER HEINZ: *Ungleichheit des Gefrierpunktes isotonischer Systeme*, 1956.

THÜRKAUF MAX: *Trennparameter und Diffusionskonstante von* D_2O *und* $H_2{}^{18}O$ *im System Eis/Wasser*, 1956.

Organisch-chemische Anstalt

BAUMANN WILLI: *Die 1,4-Eliminierung unter Fragmentierung*, 1956.

BINKERT JACOB: *Die Glykoside der Knollen von Raphionacme Burkei N.E.Br.*, 1956.

EDELMANN OTMAR: *Über die Glykoside von Strophanthus Schuchardtii Pax und Versuche zur Teilsynthese des 9-Isopropyl-10-methyl-1,2-benzfluorens*, 1956.

FISCHER BALTH.: *Zur Kenntnis der Amid-Iminol-Tautomerie und Versuche zur Synthese von 18-oxygenierten Steroiden*, 1956.

FREI RUTH: *Die Entsalzung von Lösungen neutraler Aminosäuren mit Hilfe von Ionenaustauschern und ein neues präparatives Verfahren zur Gruppentrennung von Aminosäuren in Eiweißhydrolysaten*, 1956.

KAMMÜLLER HANSJÖRG: *Über einen Fall intramolekularen Radikal-Wasserstoff-Austausches im Verlauf einer Diacyl-Peroxyd-Thermolyse*, 1956

LICHTI HEINZ: *Die herzaktiven Glykoside aus den Samen von Strophanthus Ledienii Stein und von Strophanthus Vanderijstii Staner*, 1956.

QUITT PETER: *Ein neues Prinzip zum Aufbau von Peptidketten*, 1956.

SCHAD HANS-PETER: *Eine neue Pyrrolring-Synthese*, 1956.

TAMM RUDOLF: 1. Teil: *Über die Struktur des Lycomarasmins. Theoretische Betrachtungen und synthetische Versuche.* 2. Teil: *Vergleichende experimentelle Untersuchungen über die Wirkung von Chymotrypsin und Leberfermentpräparaten auf verschiedene Aminosäureester*, 1956.

Institut für Farbenchemie

ARNI URS: *Über Xanthylomethine*, 1956.

HALDEMANN WALTER: *Über Flavolin- und Flavyliumcyanine*, 1956.

HOZ RUDOLF: *Zur Kenntnis der Acridinmethine*, 1956.

KESSLER RUDOLF: *Beitrag zur Kenntnis der Formazankomplexe*, 1956.

MOSIMANN, WALTER: *Über die Komplexbildung bei o-Aminoazokörpern*, 1956.

Physiologisch-chemisches Institut

ABISCH L.: *Untersuchungen über die Fettsäuresynthese bei Phycomyces Blakesleeanus mit Hilfe von* ^{14}C*-Acetat und einer neuen papierchromatographischen Methode zur quantitativen Fettsäurebestimmung*, 1956.

JUST M.: *Experimentelle Beiträge zum Verhalten oxogener Oxalsäure im Tierkörper*, 1956.

VUILLEUMIER JEAN PAUL: *Über die Herkunft der Benzoesäure bei Mensch und Tier*, 1956.

Universität Bern

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie

CHAPERON RÉMI ALEXIS: *Über die elektrolytische Gewinnung von Tantal und Niob aus fluoridhaltigen Schmelzen*, 1956.

SILVERMAN JEREMIAH N.: *The Crystal Structure of Zinc Hydroxychloride II* $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot 1H_2O$, 1956.

Institut für allgemeine und spezielle organische Chemie

BÖTTCHER WILHELM: *Untersuchungen über die Umsetzung der Proteine mit Formaldehyd unter Verwendung von Modellsubstanz*, 1956.

BRÜSCHWEILER CONRAD: *Über die Verteilung höhermolekularer Substanzen*, 1956.

HÄBERLI ROLAND: *Fraktionierung von Methylzellulose*, 1956.

MEYER HEINZ: *Die Bestimmung der Leistung einer Apparatur zur multiplikativen Verteilung*, 1956.

SCHINDLER RICHARD: *Die chemische und biologische Bestimmung der Mutterkornalkaloide*, 1956.

WITSCHI JAKOB: *Anwendung der präparativen Elektrophorese und der Zinkfraktionierung auf die Isolierung von Diphtherieantitoxin vom Pferd*, 1956.

ZÜRCHER PETER: *Präparation und Eigenschaften des Natriumsalzes der Desoxyribonucleinsäure aus Kalbsthymus*, 1956.

Medizinisch-chemisches Institut

EBNÖTER P.: *Beitrag zur vergleichenden Chemie der Leber*, 1956.
LINDER E.: *Das Properdinsystem und seine Beeinflussung durch ionisierende Strahlen*, 1956.
SIEGENTHALER P.: *Belastungsversuche mit* ^{14}C- *und* D-*markiertem Formiat an der Ratte*, 1956.

Université de Fribourg

Institut de Chimie

ARNOSTI ANTON: *Beitrag zur Kenntnis der Acylthioharnstoffe und der Thiadiazinderivate*, 1956.
FISCHER HANS: *Über einige Acylthioharnstoffe und ihre Verwendung zur Synthese von 1,3,5-Thiadiazinen*, 1956.
NICOLET RENÉ: *Sur la décarbonylation de quelques acides benzoylformiques para-substitués*, 1956.
RUTHER MAX: *Untersuchungen über die partielle Lokalisierung von Doppelbindungen in Benzolderivaten*, 1956.
SCHMITZ MATTHIAS: *Untersuchungen im Gebiete der Indenofluorene*, 1956.
ZEN-RUFFINEN HANS-PETER: *Beitrag zur Kenntnis der aminosäuredehydrogenatischen Wirkung substituierter Isatine*, 1956.

Université de Genève

Laboratoires de Chimie Minérale, de Chimie Analytique et de Microchimie

BARBEZAT G.: *Potentiels d'électrode et limites d'électroactivité*, 1956.
GUERNE ROGER: *Dosage de la phénylalanine*, 1956.
JEGGE C.E.: *Quelques propriétés analytiques de l'acide oxalyldihydroxamique*, 1956.
PIGNAT JEAN-PAUL: *Contribution à l'étude des réactions argile-calcaire dans la fabrication du ciment Portland*, 1956.
RUEDI WERNER-FRANZ: *Recherches sur le dosage de l'alcool éthylique dans le sang*, 1956.
ZWAHLEN P.: *Coulométrie du dichromate*, 1956.

Laboratoires de Chimie Physique

DECRUE JEAN: *Etude sur les propriétés catalytiques et électriques des semi-conducteurs*, 1956.
SIMIC MILUTIN: *Contribution à l'étude de la chloruration de dérivés acryliques*, 1956.

Laboratoires de Chimie Biologique et Organique spéciale

HUGUENIN RENÉ: *Transpositions d'hydroxydiquinones*, 1956.
SUSZ JEAN-PHILIPPE: *Préparation et configuration des acides dihydroxy-3,4-adipiques et des γ-carboxyméthyl-Δα-buténolides optiquement actifs. De quelques dérivés nouveaux du diméthoxy-2,3-butane et du diméthoxy-3,4-hexane*, 1956.

Université de Lausanne

Ecole de Chimie

COSANDEY RENÉ: *Etude sur la préparation du corridon*, 1956.

Université de Neuchâtel

Institut de Chimie

SCHAER CHARLES: *Recherches sur l'oxydation du 2-éthyl-héxène-2-al et de quelques aldéhydes apparentés*, 1956.

Universität Zürich

Chemisches Institut

BEN-EFRAIM DAVID: *Neuere Entwicklungen auf dem Gebiete der Ionone und Irone*, 1956.
BRÜESCH JÜRG: *Beitrag zur Kenntnis zweier Indolalkaloide*, 1956.
HABER RALPH: *Die natürlichen Phtalide und die Darstellungsmethoden für Phtalide; Synthese von (±)-Eleutherol; die Konstitution von α- und β-Sorigenin*, 1956.
HALPERN OTTO: *Zur Konstitution des Plumierids*, 1956.
HÜMBELIN ROBERT: *Synthese von d,l-Prolin*, 1956.
HÜRLIMANN CHARLOTTE: *Thioester und ihre Aktivierung*, 1956.
LINNER ERIK: *Zur Kenntnis der Carotinoide*, 1956.
LIPPERT MARION: *Untersuchungen über Carotinoide*, 1956.
v. PHILIPSBORN WOLFGANG: *Zur Konstitution des C-Curarins und über Reaktionen von Verbindungen mit Indolenin-Struktur*, 1956.
RECORDATI MARCELLO: *Naturstoffe mit Acetylenbindungen*, 1956.
SENN HEINRICH: *Der Einfluß von Substituenten auf die Stabilität von Chelatkomplexen*, 1956.
VAMVACAS KONSTANTIN: I. *Rauwolfia-Alkaloide.* II. *Alkaloide aus Strychnos melinoniana Baillon*, 1956.
VINCENTI GIORGIO: *Über 2,5-Dimethoxyfurane*, 1956.
WENDT MAX: I. *Über die pflanzlichen Bitterstoffe mit besonderer Berücksichtigung der Glykoside.* II. *Über die Konstitution des Aucubins*, 1956.

Physiologisch-chemisches Institut

WOLF HANSPETER: *Beiträge zur Kenntnis des Fructose-Stoffwechsels*, 1956.

Eidgenössische Technische Hochschule

Abteilung für Chemie

ARKOSI ZOLTAN: *Ein Beitrag zur Mikrobestimmung einiger hochwertiger Schwermetallionen auf Grund ihrer katalytischen Wirkung*, 1956.
BASERGA EMILIO: *Über die Friedel-Crafts'sche Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit gesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffen*, 1956.
BOSSHARD HEINI: *Oxydations- und Umlagerungsreaktionen im Ring C der Ursol- und Oleanolsäure*, 1956.
BRUGGER HUGO: *Über die Reaktion von Styroloxyd mit Aminen und Säureamiden*, 1956.
BÜTTIKER HANS: *Über Acylamino-anthrachinone aus Anthrachinonacridon und Anthrachinon-thioxanthon-carbonsäuren*, 1956.
COLL PALAGOS MIGUEL: *Über das elektrolytische Polieren des Aluminiums und seiner Legierungen*, 1956.
CORNAZ JEAN-PIERRE: *Gleichgewichtsmessungen an Kationenaustauschern mit Zink, Kupfer und Eisen*, 1956.
CRONE JOST VON DER: *Untersuchungen in der Thiophenreihe*, 1956.
DIESING PETER LOTHAR: *Quantitative Trennung von Calcium und Strontium an Dowex 50*, 1956.
FURRER ERWIN: *Über den Einfluß von Säuren auf «Terylene»-Polyesterfasern*, 1956.
GAUTSCHI RUDOLF: *Die Oberflächenspannung des flüssigen Gußeisens und ihr Einfluß auf die Graphitform*, 1956.
GEIGER ARMANDO: *Studien zur Verbesserung der Knitter- und Quellungseigenschaften von Viscosefasern*, 1956.
GEISTLICH PETER: *Über neue Substitutionsreaktionen an den Ringen B, C und D des Ergosterins*, 1956.
GERECKE MAX: *Versuche zur Totalsynthese der Lysergsäure*, 1956.
GUÉNIAT JEAN-MARIE: *Sur la rectification de mélanges binaires dans des colonnes de laboratoire du type Vigreux*, 1956.
HAFEZ CHAFIK: *Zur Synthese von N-Alkylformamiden*, 1956.
HERZOG NORBERT: *Ein Beitrag zur anodischen Passivierung des Nickels*, 1956.
HOFMANN EUGEN: *Über gasanalytische Methoden in der Limnologie*, 1956.

JAEGER PETER: *Zur Kenntnis der aromatischen Di- und Triepoxyde*, 1956.

JÖSLER MARIO: *Über Umsetzungen von Alkalisulfaten mit* $CaCl_2$, *verfolgt an Hand der Alkalichloridtension*, 1956.

KLOSTER-JENSEN ELSE: I. *Untersuchungen in der Benztropylium-Reihe.* II. *Zur Kenntnis der drei isomeren Benz-Azulene*, 1956.

KOTOB ZUHEIR: *The Synthesis of Acylaminoanthraquinone Vat Dyes from 1,2-benzanthraquinone-carboxylic acids*, 1956.

LEHMANN ALEXANDER: *Beitrag zur Kenntnis des Sorbits und seiner Umsetzungsprodukte*, 1956.

LUGRIN RAYMOND: *Zur Trennung von Chlor/Schwefeldioxyd-Gemischen*, 1956.

LÜSSI HEINZ: *Beitrag zur Kenntnis der Vinylester aromatischer Carbonsäuren*, 1956.

MELERA ATTILIO: *Über die Konfiguration des Kohlenstoffatoms 20 im α-Amyrin.* II. *Beitrag zur Kenntnis des Limonins*, 1956.

MENARD ENRICO: *Über die Konfiguration der tetracyclischen Triterpene vom Typus des Tirucalladienols*, 1956.

MEYER HANS RUDOLF: *Über die Umsetzungsprodukte von Caprolactam und Polycaprolactam mit Formaldehyd und Phosgen*, 1956.

MEYER WALTER: *Küpenfarbstoffe aus Carbonsäuren von Azofarbstoffen und cyclischen Hydraziden*, 1956.

MÜLLER MARCEL: *Ein neuer Weg zur Synthese von 18-Nor-Steroiden*, 1956.

MYKLESTAD OLE: *Über Dehydratationskatalysatoren zur Herstellung von Äthylen*, 1956.

PERAZZI GIANNI: *Synthese einiger* N_1,N_2*-substituierter Phenylhydrazine*, 1956.

PETERLI JEAN-JACQUES: *Über den Einfluß von Heteroatomen und Heteroringen auf die färberischen Eigenschaften von Anthrachinonderivaten*, 1956.

PFEIFFER ROBERT: *Versuche zur Darstellung komplexbildender Polyimino-Carbonsäuren*, 1956.

ROHR OTTO: I. *Über Umlagerungen in den Ringen C und D des Steroidgerüstes.* II. *Über die Bestimmung von Steroid-Hormonen in Tumor-Geweben*, 1956.

ROWE W. JOHN: *Homoallylic-π-Complexes and Related Cyclopropyl Conjugation*, 1956.

RUSTOM MAHMOUD: *Über die Natur der Tonbestandteile der Rohstoffe schweizerischer Portlandzemente*, 1956.

SALLALY MOHY: *Über das Austauschvermögen von Sieb- und Schlitzböden bei der Fraktionierung von Äthanol-Wasser-Gemischen*, 1956.

SCHMID ROLF: *Zur Darstellung von Suberon und Önantholactam*, 1956.

SCHWEIZER HANS RUDOLF: *Über einige Carbonsäuren des Coronens und davon abgeleitete Farbstoffe*, 1956.

SIMON WILHELM: *Über die Mikrobestimmung scheinbarer Dissoziationskonstanten in nichtwässerigen Medien*, 1956.

VITAL ANTON: *Zur Dars ellung von Blausäure aus Methan und Ammoniak*, 1956.

WARTBURG RENÉ VON: *Sensitometrische Studien in weiten Belichtungsbereichen*, 1956.

WIDMER ROBERT: *Untersuchungen über den Kriechmechanismus von grobkörnigem 15/15-Chrom-Nickel-Stahl*, 1956.

WOHLFAHRT JAKOB: *Die Synthese 18-Nor-Progesteron*, 1956.

ZGRAGGEN HANS: *Beiträge zur Kenntnis der Elektrolyse von Titantetrachlorid in geschmolzenen Kaliumchlorid-Lithiumchlorid-Mischungen*, 1956.

ZIEGLER CHARLES: *Über Acylaminoanthrachinone aus Phenazincarbonsäuren*, 1956.

ZÜRCHER RENÉ FRITZ: *Schwingungsspektren, Normalkoordinatenanalyse und thermodynamische Funktionen von Trimethylenoxyd*, 1956.

ZWICKY HEINRICH: *Synthesen in der 1,2-Benzimidazol-Reihe*, 1956.

Abteilung für Pharmazie

HEGI HANS-RUDOLF: *Analytische Untersuchungen über die Alkaloide des Laubblattes von Veratrum Album L.*, 1956.

TRÄCHSEL JACQUES EMILE: *Synthèse et activité analgésique de quelques sulfones alkyliques de diphénylméthanes substitués*, 1956.

Abteilung für Landwirtschaft

SCHMID ALFONS: *Quantitative Bestimmung der freien Aminosäuren in einigen Hartkäsesorten mit Hilfe der Papierchromatographie*, 1956.

Abteilung für Naturwissenschaften

GAMBONI GUIDO: I. *Cyclisation der cis-Apogeraniumsäure.* II. *Über ein Lacton aus Citryliden-essigsäure.* III. *Über cis-Zimtaldehyd*, 1956.

GÄUMANN TINO: *Die dielektrischen Inkremente der Aminosäuren*, 1956.

HUTSCHNEKER KURT: *Ionengleichgewichte an Kationenaustauschern verschiedener Austauschkapazität*, 1956.

KLAUSER HEINZ ERNST: *Katalytische und elektrolytische Reduktion von Cyanamid an feinverteiltem Nickel*, 1956.

PFISTER HANSRUEDI: *Kalorimetrische Untersuchungen an Äthylenoxyd*, 1956.

SCHUDEL PETER JAKOB: *Über Versuche zur Darstellung von 18-Hydroxy-Steroiden*, 1956.

THEUS VALENTIN: *Beitrag zur cis, trans-Isomerie α,β-ungesättigter Methylketone*, 1956.

Abteilung für Elektrochemie

GERBER GEORGE: *Der kombinierte Einsatz saurer und basischer Elektroden in der Schweißtechnik*, 1956.

Chronique Chronik Cronaca

Akademische Ehrungen

Eidgenössische Technische Hochschule. Die ETH ernannte am ETH-Tag dipl. Elektro-Ing. ARTHUR WINIGER, Delegierter des Verwaltungsrates der Elektro-Watt, Zürich, zum Doktor der Technischen Wissenschaften ehrenhalber in Anerkennung seiner Leistungen in der Planung, in der Leitung und im Bau bedeutender hydroelektrischer Kraftwerke sowie in Würdigung seiner Verdienste als Förderer des technischen und wissenschaftlichen Fortschrittes, insbesondere auf dem Gebiet der Anwendung der Atomenergie.

Universität Basel. Die philosophisch-naturwissenschaftliche Fakultät verlieh die Würde eines Ehrendoktors an Prof. Dr. med. ROLF MEIER, Leiter der biologischen Abteilung der Ciba in Basel, für seine großen Leistungen auf dem Gebiete der biologischen Bewertung von chemischen Verbindungen und der Entwicklung der dafür notwendigen mannigfachen Untersuchungsmethoden. Durch seine scharfsinnigen Arbeiten hat er wichtige Einblicke in die Abhängigkeit biologischer Wirkungen von chemischen Strukturfaktoren ermöglicht.

Universität Bern. Die philosophisch-naturwissenschaftliche Fakultät ernannte am Dies Academicus der Universität Bern drei Persönlichkeiten zu Ehrendoktoren.

WILHELM FRÖHLICH, Lehrer an der Sekundarschule in Kreuzlingen, in Anerkennung seines erfolgreichen Wirkens als Lehrer und Pädagoge, der mit seinen einfachen und ideenreichen Lehrmitteln die heranwachsende Jugend vieler Länder für die Naturwissenschaften begeisterte. Seine im Kosmos-Verlag erschie-

nenen Lehr-, Experimentier- und Bastelbücher dürften jedem Chemiker ein Begriff sein.

ANDREAS SPEISER, Professor an der Universität Basel, in Anerkennung seiner großen wissenschaftlichen Leistung, die er mit der Herausgabe der *Opera Omnia* LEONHARD EULERS vollbringt. Die Ideen eines der größten Gelehrten aller Zeiten werden damit zu neuer Wirkung gebracht.

Dr. ROBERT WIESMANN, Biologe in der Firma Geigy, Basel, in Anerkennung seiner hervorragenden Leistungen auf dem Gebiet der Insektenbiologie und der Untersuchung der Wirkungsweise neuartiger Insektenbekämpfungsmittel. Er hat durch seine Arbeiten die Kenntnisse über die Insektizidresistenz und die allgemeine Physiologie der Insekten entscheidend gefördert.

Université de Lausanne. Monsieur P. LERCH, Dr. ès. sc., a été nommé privat-docent à l'Université de Lausanne et donnera un cours sur les applications chimiques, biologiques et techniques des substances radioactives.

Dr. h.c. Ernst Müller †. In Schaffhausen verstarb am 18. November Dr. h.c. ERNST MÜLLER, Vizepräsident und früherer langjähriger Delegierter des Verwaltungsrates der Georg-Fischer-Aktiengesellschaft im Alter von 72 Jahren. Von 1941 bis 1947 leitete er die Sektion für Eisen und Maschinen des Kriegs-Industrie- und -Arbeits-Amtes. Ferner war er Vorstandsmitglied des Arbeitgeberverbandes schweizerischer Maschinen- und Metallindustrieller, Mitglied der Schweizerischen Handelskammer und Vertreter der Schweiz im Stahlkomitee der Europäischen Wirtschaftskommission. Die Eidgenössische Technische Hochschule verlieh ihm im Jahre 1956 den Titel eines Ehrendoktors der technischen Wissenschaften.

Informations Informationen Notizie

Vorträge

Chemische Gesellschaft Zürich. 15. Januar: Prof. Dr. V. PRELOG (Laboratorium für organische Chemie, ETH Zürich), Über den sterischen Verlauf mikrobiologischer Hydrierungen.

Photographisches Kolloquium ETH. 9. Januar: Dr. H. J. VON BRAUNMÜHL (Südwestfunk, Baden-Baden), Magnetische Bildaufzeichnung (Hörsaal 22f).

Abwasserbiologischer Kurs. Die Bayrische Biologische Versuchsanstalt in München führt vom 3. bis 7. März 1958 unter Leitung der Professoren Dr. R. DEMOLL und Dr. H. LIEBMANN einen abwasserbiologischen Einführungskurs durch. Adresse: München 22, Veterinärstraße 13.

Communications Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes Comunicazioni

Exkursion nach Süddeutschland

Mit der Auslandsexkursion, welche der Schweizerische Chemiker-Verband in der Zeit vom 19. bis 22. September in Süddeutschland zur Durchführung gebracht hat, wurde ein Wunsch verwirklicht, den weite Kreise unseres Verbandes seit langem hegten. Der überaus erfolgreiche Verlauf dieses ersten Versuches darf den Vorstand mit Genugtuung erfüllen und möge Anstoß geben zur Planung weiterer wissenschaftlicher Exkursionen über die Schweizer Grenze hinaus.

Das erste Ziel waren die Göppinger Kaliko- und Kunstleder-Werke GmbH, Werk «Göppinger Plastics», in Eislingen. Ausgehend von PVC-Pasten (PVC-Pulver, Weichmacher, Stabilisatoren, Farbpigmente), erzeugt diese Fabrik zur Hauptsache Plasticfolien, die mit verschiedenen Verfahren, wie sie in der Textilindustrie ähnlich sind, ein- oder beidseitig bedruckt werden und sich als neuartige Vorhänge und Wandbehänge für die Ausgestaltung von Räumen in der modernen Architektur immer mehr durchsetzen. Polsterkunstleder, Bucheinbandfolien, Fußbodenbeläge und wildlederartige Bekleidungskunstleder (wasserdicht, luft- und wasserdampfdurchlässig) sind weitere PVC-Erzeugnisse. Die Exkursionsteilnehmer haben mit Interesse vermerkt, daß dieses Industrieunternehmen nicht nur bemüht ist, die Qualität seiner Produkte ständig zu steigern, sondern sich auch für die künstlerische Ausgestaltung und Formgebung absolut verantwortlich fühlt. Diese Einstellung wird z.B. mit den Dessins «abstracta 57» von Professor ARNOLD BODE, der hervorragenden Kollektion von Entwürfen skandinavischer Künstler und den Motiven, welche aus einem Kinder-Zeichnungswettbewerb gewonnen worden sind, aufs beste bewiesen.

Der zweite Tag galt dem Studium der Fabrikation, der Prüfung und der Verarbeitung von Chemiefasern bei den Farbwerken Hoechst, Werk Bobingen, in der Nähe von Augsburg. «Reyon und Zellwolle», die sogenannten klassischen Chemiefasern, werden nach dem bekannten Viscose-Naßspinnverfahren hergestellt. Die synthetischen Fasern «Perlon» (Polyamid) und «Trevira» (Polyäthylen-terephtalat) werden nach dem Schmelzspinnverfahren gewonnen, indem die Grundmasse bei relativ hohen Temperaturen geschmolzen und mit Hilfe von Zahnradpumpen durch Spinndüsen gepreßt, an der Luft abgekühlt und verstreckt wird. Die vollautomatisch arbeitende und nach neuesten Gesichtspunkten errichtete Perlonfabrik hinterließ einen besonders nachhaltigen Eindruck. Dem Werk angeschlossen sind umfangreiche Prüflaboratorien und Versuchsanstalten, worin die erzeugten Fabrikate mit den wirklich modernsten physikalischen und chemischen Methoden geprüft und zu gebrauchsfertigen Textilien weiterverarbeitet werden, um später dem Kunden die Erfahrungen über Gewebeeffekte, Mischverarbeitung, Färben, Formbeständigkeit, Waschbarkeit usw. mitzuteilen. Während der Besichtigung dieses Werkes wurde klar, daß die Grundlagenforschung STAUDINGERS und die Nylonsynthese CAROTHERS endgültig das Zeitalter der synthetischen Textilfasern eingeleitet haben.

Der Besuch des Deutschen Museums in München bildete den Abschluß des wissenschaftlichen Teils der Exkursion. Das Deutsche Museum – eine umfassende Bildungsstätte der Naturwissenschaft und der Technik – ist im Jahre 1948 wieder eröffnet worden. Die Abteilungen Chemie, Physik und das Planetarium sind neu aufgebaut. Das Metallhüttenwesen, die Metallbearbeitung, die Bodenschätze und die Bergwerke sind zum Teil erneuert und umgestaltet. Der Rundgang (16 km!) ist ein Erlebnis, und man bewundert die großartige Veranschaulichung von Ideen und naturgesetzlichen Zusammenhängen. Dem Museum angegliedert ist eine wissenschaftliche Bibliothek von über 350000 Bänden und eine Bildstelle, die momentan über 40000 Bilder und Diapositive aus der Geschichte der Naturwissenschaften und der Technik verfügt.

Die vier Exkursionstage waren von sonnigem Herbstwetter begünstigt, und die Reise im Car bot vielfältige landschaftliche Reize. Ulm, Augsburg und München beherbergen eine Fülle kultureller Sehenswürdigkeiten. Gut beschlagene und sympathische einheimische Führer standen zur Verfügung. Die von uns aufgesuchten Werke haben die Reisegesellschaft überaus gastfreundlich empfangen. Der Gedankenaustausch mit den deutschen Chemikern war rege und ein Gewinn.

Ed. Rey, Aarau

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

69. Jahresversammlung in Luzern
am 13./14. September 1957

J. Eichenberger (Zürich), *Nachweis und Bestimmung der Spritzmittelrückstände als Aufgabe der Lebensmittelkontrolle*

Eine vernünftig durchgeführte chemische Schädlingsbekämpfung stellt bei der heutigen Welternährungslage eine Notwendigkeit dar. Der Konsument ist daher auch in vermehrtem Maße vor der Aufnahme gesundheitsschädlicher Mengen insektizider Spritzmittelrückstände, welche nach der Schädlingsbekämpfung in und auf den Lebensmitteln, besonders in Obst und Gemüse, zurückbleiben, auf wirksame Weise zu schützen. Das geschieht durch eine Reihe von Maßnahmen, welche geeignet sind, vor allem, wenn sie miteinander koordiniert werden, diese Rückstände auf ein Minimum zu reduzieren. Ein solcher *Sicherheitskordon* besteht heute in den wesentlichsten Zügen bereits in unserem Lande, muß aber noch weiter ausgebaut werden. Seine einzelnen Glieder sind:

1. *Die Bewilligung für neue Präparate.* Diese hat sich auf eine umfassende Beurteilung nicht allein der insektiziden Wirksamkeit, der Phytotoxizität und Qualitätsbeeinflussung, sondern auch der Humantoxizität und damit des Problems der Rückstände zu stützen. Das Bewilligungsverfahren soll sich nicht bremsend auf die wichtige wissenschaftliche Forschung der Großindustrie auswirken, sondern lediglich verhindern, daß toxikologisch ungenügend bekannte Stoffe Eingang in die Praxis finden.

2. *Die Anwendungsvorschriften.* Durch die Festlegung der Konzentration der Spritzbrühe wird bis zu einem gewissen Grade die Größe der Initialkonzentration des Wirkstoffs in bzw. auf Früchten und Gemüsen bestimmt. Die Vorschrift einer *Wartefrist* (Termin der letzten Spritzung vor der Ernte) richtet sich hauptsächlich nach der Abbaugeschwindigkeit des Insektizids und nach einer möglichen Geschmacksbeeinflussung des Erntegutes durch das Präparat. Die Befolgung bzw. Nichtbefolgung dieser Vorschriften durch den Landwirt ist, abgesehen von den Witterungseinflüssen, ausschlaggebend für die auf den Erntegütern zu erwartenden Rückstandsmengen.

3. *Die Instruktion und Aufklärung* des Landwirts und Gärtners über die Bedeutung der Spritzvorschriften für die Volksgesundheit ist daher besonders wichtig.

4. *Die gesetzliche Festlegung von Toleranzen,* d. h. der zulässigen Höchstmengen der Insektizidrückstände in Lebensmitteln. Sie hat für jeden einzelnen Wirkstoff und das betreffende Anwendungsgebiet sowohl nach toxikologischen als auch nach praktischen Gesichtspunkten zu erfolgen: es sind prinzipiell nur solche Rückstandsmengen zu tolerieren, welche bei einem garantierten Bekämpfungserfolg unumgänglich sind und welche unter Berücksichtigung der normalerweise konsumierten Menge eines Lebensmittels keinerlei gesundheitsschädigende Wirkungen auf den Konsumenten haben können. Die Toleranzen und die Wartefristen sind möglichst so aufeinander abzustimmen, daß ein grober Verstoß seitens des Landwirts gegen die letzteren zu einer Überschreitung der Toleranzwerte führt. Die Festlegung zu hoher Toleranzen machen die Wartefristen illusorisch: der Landwirt könnte ohne Gefahr, mit den Gesundheitsbehörden in Konflikt zu geraten, unmittelbar vor der Ernte spritzen.

5. *Die Analyse der Spritzmittelrückstände* in Lebensmitteln ist Aufgabe des Amtschemikers und nimmt innerhalb der genannten Maßnahmen eine Schlüsselposition ein, indem sie einerseits quantitative Unterlagen für die hygienisch-toxikologische Beurteilung und damit auch für die Aufstellung der Toleranzen und Wartefristen liefert und indem sie andererseits eine Marktkontrolle erlaubt.

Die *Kontrolle der Spritzmittelrückstände auf importiertem Obst und Gemüse* ist ebenfalls wichtig, da in gewissen ausländischen Produktionsgebieten eine viel intensivere chemische Schädlingsbekämpfung üblich ist als bei uns.

In frühzeitiger Erkennung dieser immer aktueller werdenden Probleme hat das Gesundheits- und Wirtschaftsamt unter der Initiative seines Vorstandes, Stadtrat Dr. W. Spühler, und von Dr. L. Schatzmann durch den Stadtchemiker, Dr. H. Forster, ein für Rückstandsanalysen spezialisiertes Laboratorium einrichten lassen, welches sich seit bereits mehr als zwei Jahren in enger Zusammenarbeit mit den Versuchsanstalten und der Interkantonalen Giftkommission mit der Abklärung verschiedener Rückstandsfragen und insbesonders mit der Überwachung des Marktes der Stadt Zürich, des größten Gemüse- und Früchteumschlagplatzes der Schweiz, befaßt.

Der Nachweis und die quantitative Bestimmung der Insektizidrückstände erfolgt nach unseren bisherigen Erfahrungen am einfachsten und schnellsten durch Extraktion des Untersuchungsmaterials mit einem geeigneten Lösungsmittel und Ausmessen des Extraktes mit einer biologischen Testmethode. Als Testtiere werden hierbei verwendet: *Musca domestica, Drosophila melanogaster,* Larven von *Aedes aegypti* und kleine Fische *(Lebistes reticulatus).*

Gewisse Phosphatinsektizide, welche genügend starke Cholinesterasehemmer sind, können durch die Fermenthemmungsmessung nachgewiesen und bestimmt werden. Zur genauen Identifizierung einzelner Wirkstoffe müssen papierchromatographische Verfahren herangezogen werden.

Theoretisch sind die Rückstände aller heute bekannten Insektizide durch eine Kombination der biologischen, biochemischen und papierchromatographischen Methoden erfaßbar. Schwierigkeiten vor allem bei der quantitativen Bestimmung treten aber dort auf, wo die Extrakte gereinigt und konzentriert werden müssen. Die biologischen Methoden haben gegenüber den chemischen meistens den Vorteil, daß diese Schwierigkeiten umgangen werden können.

Für *Marktuntersuchungen* empfiehlt es sich, *gezielte Aktionen* vorzubereiten, welche den Nachweis nur eines Insektizides auf bestimmten Früchte- oder Gemüsesorten zum Ziele haben und welche mit einer anschließenden Befragung der Produzenten verbunden werden können. Der Vorteil solcher Aktionen liegt besonders auch darin, daß gleichzeitig viele Landwirte darauf aufmerksam werden, daß wir ihre Produkte kontrollieren. Es ist ferner wichtig, daß bei der Erhebung der Proben keine Auswahl besonders verdächtiger Ware erfolgt, da ja ein möglichst objektives Bild über den tatsächlichen Grad einer Bedrohung der Volksgesundheit durch Spritzmittelrückstände gewonnen werden soll!

In dieser Weise haben wir während der beiden letzten Kirschenernten mit einer von uns entwickelten biologischen Routinemethode zahlreiche auf dem Markte und an der Landesgrenze erhobene *Kirschenproben auf* Parathion- und vor allem auf *DDT-Rückstände untersucht.* Die Raschheit der Analysenmethode erlaubte bereits zwei bis vier Stunden nach Eintreffen der Proben im Laboratorium den Entscheid, ob die von der Interkantonalen Giftkommission für DDT auf 7 p.p.m. festgesetzte Toleranz überschritten war oder nicht. 24 Stunden nach der Probeentnahme waren die meisten auf Grund von Produzentennummern leicht ermittelten schweizerischen Landwirte bereits im Besitze des Analysenbefunds. 75% der Produzenten haben uns dann bereitwillig mittels eines Fragebogens mitgeteilt, wie und wann sie die Kirschfruchtfliegen-

bekämpfung durchgeführt hatten. Unser Vorgehen war somit in den landwirtschaftlichen Kreisen erfreulicherweise auf Verständnis gestoßen.

Die an der Grenze erhobenen Kirschenproben (aus total 150 Tonnen Importen) stammten je zur Hälfte aus Deutschland und Italien. Während die italienischen Früchte als frei von Rückständen befunden wurden, enthielten die deutschen in 80% der untersuchten Proben DDT-Rückstände, welche durchschnittlich wesentlich höher waren als die auf den Schweizer Kirschen gefundenen. Das geht deutlich aus der folgenden Gegenüberstellung hervor:

Gefundener DDT-Gehalt auf Kirschen	% der analysierten Proben	
	Importe aus Deutschland	Schweiz
kein DDT nachweisbar . .	23	71
0,1 bis 1 p.p.m.	19	18
1 bis 2,5 p.p.m.	19	7
2,6 bis 7 p.p.m.	27	4
Toleranz von 7 p.p.m. erreicht oder leicht überschritten	12	0

Die auffallend hohen DDT-Gehalte der importierten deutschen Kirschen sind auf die in den betreffenden Produktionsgebieten (Kaiserstuhl) übliche *Vernebelung von DDT-Lösungen* zurückzuführen.

Autoreferat

E. Horber (Zürich-Oerlikon), *Schädlingsbekämpfung und Qualitätsproduktion im Feldbau*

Der Schädlingsbekämpfung Ziel ist die Sicherung einer mengenmäßig möglichst gleichbleibend hohen Produktion stets einwandfreier Nahrungs- und Futtermittel sowie anderer Rohstoffe. Chemische Mittel werden zurzeit am intensivsten im Raps und an den Kartoffeln angewendet, während in Graswirtschaft, Ackerfutterbau, Rüben- und Drescherbsenbau den Kulturmaßnahmen zur Verhütung von Schädlingsplagen immer noch ein größeres Gewicht zukommt. Bewilligungen für Schädlingsbekämpfungsmittel haben die Eidgenössischen Versuchsanstalten laut Verordnung über den Verkehr mit landwirtschaftlichen Hilfsstoffen vom 4. Februar 1955 soweit zu erteilen, als sich solche zum vorgesehenen Gebrauch hinreichend eignen und bei vorschriftsgemäßer Anwendung keine nachteiligen Nebenwirkungen zur Folge haben. Die Abklärung der Nebenwirkungen beansprucht gegenwärtig oft längere Prüfungszeiten als diejenige der Wirksamkeit auf die Schädlinge. Im Vordergrund steht jetzt namentlich die Möglichkeit der geschmacklichen und geruchlichen Beeinflussung der behandelten sowie der Nach- und Nebenkulturen durch chlorierte Kohlenwasserstoffe und Phosphorsäureester, insbesondere im Gefolge einer Bekämpfung der Raps-, Kartoffel- und Bodenschädlinge. Auf ungünstige Beeinflussung des Pflanzenwachstums und Keimschädigungen ist dagegen bei Beizmitteln zu achten. Die Bedeutung der Akkumulation der chlorierten Kohlenwasserstoffe im Boden nach wiederholtem Spritzen gegen den Kartoffelkäfer mit DDT oder Dieldrin und die Auswirkung auf das Edaphon ist wenig abgeklärt. Wartefristen von drei Wochen bis drei Jahren zwischen Anwendung und Anbau bzw. Ernte bei empfindlichen Kulturen müssen vorgeschrieben werden nach Anwendung verschiedener chlorierter Kohlenwasserstoffe und Phosphorsäureester. Diese Wartefristen sind meistens länger als die im Ausland vorgeschriebenen. Die in der Schweiz vom Konsumenten bevorzugte Speisekartoffel Bintje ist äußerst empfindlich auf Beeinträchtigung des Geschmackes und Geruches durch Schädlingsbekämpfungsmittel. Deshalb mußten die Bewilligungen für technisches Hexa und Chlordan bereits im Jahre 1952 zurückgezogen werden. Lindanpräparate wurden bei uns im Kartoffelbau im Gegensatz zum benachbarten Ausland nie empfohlen. Bei Aldrin wurde in Feldversuchen mit anschließenden Degustationen nach dem Dreiecktest ebenfalls die Möglichkeit einer Geschmacksbeeinflussung der Sorte Bintje selbst nach ein- bzw. zweijährigen Wartefristen festgestellt. Nach einer zur Engerlingsbekämpfung angewendeten Dosierung von 25 bzw. 50 g Aldrin je Are fanden wir in den Kartoffelknollen mit Hilfe eines Bioassay noch Spuren von etwa 0,05 bis 0,1 p.p.m. Aldrin (USA Toleranz = 0,1 p.p.m.). Es wird als nötig erachtet, eine systematischere Marktkontrolle durchzuführen, damit einerseits die Einhaltung und die Wirksamkeit der vorgeschriebenen Wartefristen und Vorsichtsmaßnahmen überwacht und anderseits die Auswirkung der im Ausland meistens laxeren Vorschriften auf die Qualität der importierten Erzeugnisse festgestellt werden kann. Eine Bereinigung des Pflanzenschutzmittelsortimentes mit über 500 Marken auf der Basis von etwa 70 Wirkstoffen im Sinne einer Bevorzugung weniger giftiger Präparate oder solcher, deren Wirkung auf Mensch und Nutztier besser abgeklärt ist, drängt sich auf. Eine bessere Arbeitsteilung zwischen den Firmen bei der Entwicklung neuer Präparate wäre zu begrüßen. Die Organisation kantonaler Beratungsstellen für Pflanzenschutz sollte konsequent weitergeführt werden, damit Unkenntnisse und Gleichgültigkeit auf dem Gebiete des Pflanzenschutzes wirksamer bekämpft werden können. Damit würde der Sicherheitskordon zur Verhütung ungünstiger Qualitätsbeeinflussung der landwirtschaftlichen Erzeugnisse durch die chemische Schädlingsbekämpfung verdichtet und verstärkt.

Autoreferat

F. Bion (Klus), *Entwässerung von Schlämmen aus Kläranlagen*

Die in den Kläranlagen anfallenden Schlämme zeichnen sich durch ihren hohen Wassergehalt aus. Der Frischschlamm enthält etwa 95% und der Faulschlamm etwa 90% Wasser. Da es sich hier um kolloidartige Schlämme handelt, gelingt es nicht, durch die gewöhnlichen Operationen der Filtration oder Pressung den Wassergehalt herunterzusetzen. Für die Entwässerung muß die kolloidartige Struktur zerstört werden. Die Entwässerung kann auf folgende zwei Wege erreicht werden:

1. Verdampfung des Wassers und 2. mechanische Abtrennung des Wassers nach Zerstörung der kolloidartigen Stoffe. Bekannt sind für Punkt 1 die Verfahren der Lufttrocknung in Beeten und der Verdampfung des Wassers durch künstliche Wärmezufuhr. Beim letzteren Verfahren kann nur eine Verdampfung unter Anwendung der Thermokompression als wirtschaftlich gelten[1].

Für Punkt 2. Die Zerstörung der kolloidartigen Stoffe kann z. B. durch Zusatz von kolloidfällenden Mittel, wie z. B. Eisen- und Aluminiumsalze, oder durch Kälte und Wärme erreicht werden. Gute Resultate erhält man bei der Anwendung von Druckhitze bei etwa 200 bis 230°C. Man erhält ein Produkt, sowohl von Frisch- wie auch Faulschlamm, das sich leicht und klar filtrieren läßt. Die auf niedrigen Wassergehalt gebrachten Schlämme können entweder als Dünger oder Brennstoff verwendet werden. Durch Briquettieren und Nachtrocknung können sie lagerfähig gemacht werden.

Autoreferat

O. Thomann (Zürich), *Das Membranfilter in der Wasserbakteriologie*

Nachdem in einer früheren Mitteilung die Vorzüge des Membranfilters beim Nachweis von *Coli*-Bakterien besprochen worden waren, ließ es vor allem die instruktive Wiedergabe des Befundes wünschenswert erscheinen, die Keimzahl auf die gleiche Art und Weise zu illustrieren. Im Gegensatz zu anderen Untersuchungen (Cholodny, Barsov und Beling), denen die direkte mikroskopische Zählung zugrunde liegt, wurde von der Kultivierungsmethode ausgegangen. Nach Filtration einer bestimmten Wassermenge wird das Filter auf einen Nährboden

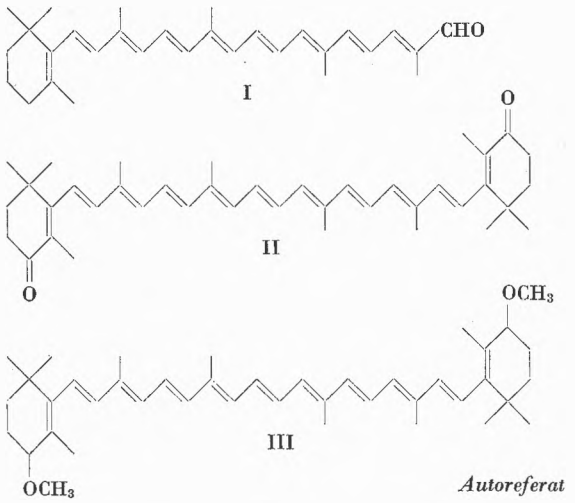
[1] Siehe *Von Roll Mitteilungen 12* (1953) 85–94.

(Difco Plate Count Agar) gebracht, je nach Keimwachstum während 24 bis 48 Stunden bei 30 °C bebrütet und nach Trocknung gefärbt. Die entwickelten und gefärbten Kolonien können dann mit der Lupe gezählt werden. Das Verfahren empfiehlt sich überall dort, wo der Befund bildlich festgehalten werden soll, insbesondere aber bei keimarmen Wässern, die mit 1 ml auf Gußkulturen die Keimzahl Null ergeben, bei größeren Wassermengen dann ein deutliches Keimwachstum zeigen. Es ist auch ein wertvolles Hilfsmittel bei der Beurteilung von Entkeimungsanlagen. Die farbige Wiedergabe von *Coli*-Befund (rote Filter) und Keimzahl (grüne Filter) zusammen ist sehr eindrücklich und wird anhand einiger Beispiele aus der Praxis dargelegt. *Autoreferat*

P. Zeller (Basel), *Pigmentierung und Eidotterfärbung bei Geflügel nach Verfütterung synthetischer Carotinoide*

Carotinoide, welche Sauerstoff in Form von Hydroxyl-, Aldehyd-, Keto-, Ester- oder Äthergruppen im Molekül enthalten, wurden dem Futter von carotinoidarm ernährten Hühnern zugesetzt und die Eidotterfärbung bestimmt. Überraschenderweise wurden praktisch alle geprüften Substanzen mehr oder weniger gut im Eidotter abgelagert. Für praktische Zwecke haben sich die drei folgenden Pigmente als brauchbar erwiesen:

Apocarotinal (I), welches bei der Oxydation von β-Carotin entsteht; Canthaxanthin (II), der Hauptfarbstoff des roten Eierschwammes *Cantharellus cinnabarinus* und Isozeaxanthin in Form seines Dimethyläthers (III). Canthaxanthin als Futterzusatz bei Mastgeflügel bewirkt eine intensive Pigmentierung der Läufe.



Autoreferat

A. Hasler, H. Pulver und R. Zuber (Eidgenössische Agrikulturchemische Versuchsanstalt, Liebefeld-Bern), *Mangan und andere Spurenelemente in Wiesenfutter und Futterpflanzen*

Zu den für das Tier unentbehrlichen Spurenelementen gehören Eisen, Mangan, Kupfer, Kobalt, Zink, Fluor und Jod. Für die Mineralstoffversorgung (Makro- und Mikroelemente) des Wiederkäuers ist der Mineralstoffgehalt des Rauhfutters ausschlaggebend. Eine größere Zahl von Rauhfutterproben aus dem Arbeitsgebiet der Versuchsanstalt Liebefeld wurde auf Kupfer, Kobalt und Mangan untersucht. Verschiedene der angeführten Mangan-, Kupfer- und Kobaltwerte müßten, nach Angaben der Literatur beurteilt, als ungenügend oder zumindest als kritisch bezeichnet werden. In den untersuchten Betrieben waren jedoch weder Kobalt- noch Kupfermangelerscheinungen bei den Tieren festzustellen. Die in den untersuchten Rauhfutterproben enthaltenen Kupfer- und Kobaltmengen dürften deshalb als ausreichend taxiert werden. Dagegen scheint nach bisherigen Feststellungen in gewissen Betrieben eher ein Manganmangel vorzuliegen. Verschiedene Faktoren, die den Mineralstoffgehalt insbesondere den Mangangehalt des Wiesenfutters beeinflussen, werden besprochen, wobei speziell auf die botanische Zusammensetzung, die Bodenreaktion und die Düngung im allgemeinen hingewiesen wird. *Autoreferat*

A. Miserez (Service fédéral de l'hygiène publique, Berne) *Le Strontium 90, son identification et son dosage spécialement dans le lait*

La radioactivité du lait est étudiée. Une méthode permettant d'évaluer la contamination de cette denrée par les retombées radioactives a été élaborée. Elle consiste en un dosage indirect du ^{90}Sr à l'aide de son descendant radioactif, le ^{90}Y, avec lequel il est en équilibre.

On peut de cette manière obtenir un enrichissement suffisant en ^{90}Y, ce qui permet de déterminer sa période radioactive et de l'identifier ainsi avec certitude.

Des conserves de lait en poudre des années 1954, 1955 et 1956 ont été examinées à l'aide de cette méthode. On a constaté une augmentation de la teneur en ^{90}Sr d'environ quatre fois durant cette période. *Autoréféré*

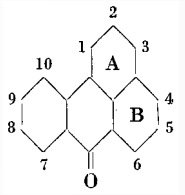
Basler Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 4. Juli 1957

W. Bradley (Department of Colour Chemistry and Dyeing, University of Leeds), *Chemistry of Anthraquinone and Related Compounds*

Die nukleophile aromatische Substitution führt zur Abspaltung einer anionischen Gruppe am aromatischen Kern. Die Reaktion geht leicht vor sich, wenn die abzuspaltende Gruppe z. B. ein Chloridion ist. Soll aber Wasserstoff nukleophil ersetzt werden, der als Hydridion entfernt werden muß, so geht die Reaktion nur dann gut, wenn reaktionserleichternde Einflüsse vorhanden sind. Dies ist der Fall bei Chinonen, die sich durch ihre leichte Reduzierbarkeit auszeichnen.

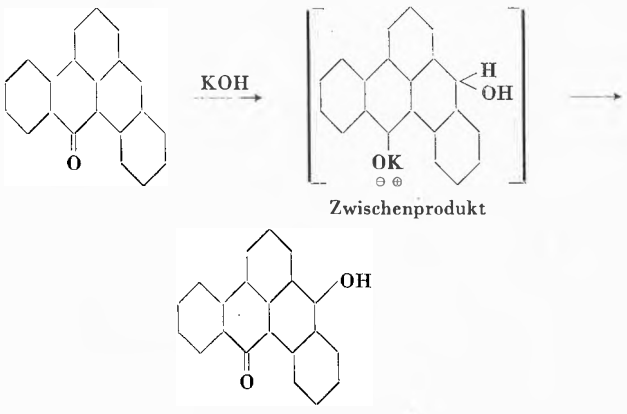
Die nukleophile Substitution wurde vor allem an Benzanthron und seinen Derivaten untersucht. Mit Kaliumhydroxyd oder mit Natriumamid läßt sich Benzanthron (1) am Kern B nukleophil substituieren. Das Hydroxylion greift hauptsächlich die 4-Stellung an, während sich die Aminogruppe bevorzugt in 6-Stellung einführen läßt. Elektrophile Reaktionen finden dagegen vorwiegend am Kern A statt.



(1)

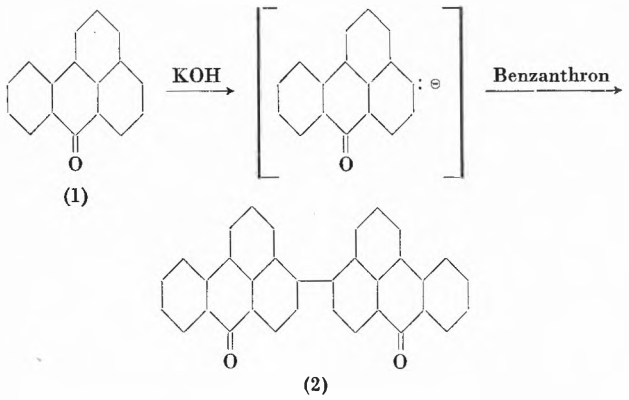
Allgemein zeigte es sich, daß man in ein aromatisches System gleich viele Hydroxylgruppen einführen kann, wie Carbonylgruppen vorhanden sind. Während z. B. in Benzanthron nur eine Hydroxylgruppe eingeführt werden kann, sind es bei Pyranthron deren zwei.

Den Mechanismus der nukleophilen aromatischen Substitution soll folgendes Beispiel zeigen:

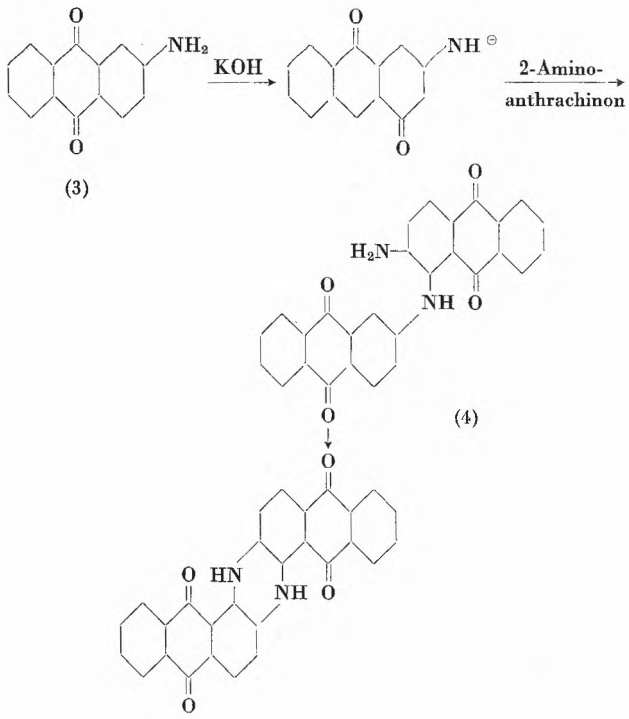


Benzanthron wird bei Behandlung mit Kaliumhydroxyd in Gegenwart eines Oxydationsmittels in das 4-Hydroxysubstitutionsprodukt übergeführt. Mit Kaliumhydroxyd allein tritt jedoch Dimerisierung zum 4,4′-Dimesobenzanthronyl (2) ein.

Diese Reaktion ist, im Gegensatz zu früheren Annahmen, keine Radikalreaktion. Sie verläuft über ein ionisiertes Zwischenprodukt.

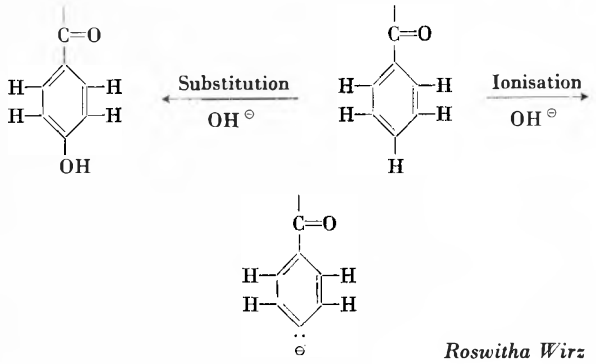


In analoger Weise können zwei Moleküle Pyrazolanthron kondensieren. Dieselbe Reaktionsweise liegt der Carbazolbildung bei den Anthrimiden zugrunde. Auf dem gleichen Mechanismus beruht die Indanthrenschmelze des 2-Aminoanthrachinons (3), bei der als Zwischenstufe ein 2-Amino-1,2′-anthrimid (4) auftritt:



Eine Reihe anderer Kondensationsreaktionen verlaufen auf ähnliche Weise.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß ein aromatischer Kern dann für die nukleophile Substitution geeignet ist, wenn er aktiviert ist. In den untersuchten Fällen war die aktivierende Gruppe eine mit dem Kern in Konjugation stehende Carbonylgruppe. Für einen aktivierten Kern ergeben sich zwei verschiedene Reaktionsmöglichkeiten:



Roswitha Wirz

Kristallographisches Kolloquium und Berner Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 21. Oktober 1957

Professor Dame KATHLEEN LONSDALE (University College of London), *Crystallography, a Borderline Science*

Professor LONSDALE, führend in der Röntgenkristallographie Englands, gab in ihrem Vortrag anhand vieler interessanter Beispiele einen allgemeinen Überblick über Wesen und Aufgabe der modernen Kristallographie. Ein sehr anschauliches Bild des Beugungsvorganges kann mittels optischer Methoden erhalten werden, ebenso das Resultat einer Elektronendichtebestimmung (Fourier-Synthese). Der Hauptteil des Vortrages war den thermischen Bewegungen in Kristallen und deren röntgenographischen Bestimmung durch diffuse Streuung gewidmet. Weiterhin kamen noch diejenigen Probleme zur Sprache, welche sich zweckmäßigerweise mittels Neutronenbeugung bearbeiten lassen (magnetische Ordnung im Kristall; H-Lagenbestimmung). Einige Strukturen komplexer organischer Verbindungen zeigten die außerordentliche Bedeutung der Röntgenkristallographie auch für die Biochemie. *W. Nowacki*

Vereinigung Ehemaliger Chemiestudierender an der ETH

Generalversammlung vom 26. Oktober 1957
in Rümikon am Rhein

Ein attraktives Programm hatte zur Folge, daß sich die Rekordzahl von rund 250 Mitgliedern und Gästen der Vereinigung Ehemaliger Chemiestudierender an der ETH vor den Toren der *Reaktor AG* in *Würenlingen* einfand. Unter fachkundiger Führung durch Chemiker und Ingenieure der Firma war den Teilnehmern Gelegenheit geboten, in kleinen Gruppen den Swimmingpoolreaktor im Betrieb zu besichtigen und einen Rundgang durch die Laboratorien und die im Bau befindlichen Anlagen zu machen, wobei insbesondere die Rohbauten für den Schwerwasserreaktor Interesse erweckten. Anschließend begaben sich die Teilnehmer nach *Zurzach* zum Besuch der Anlagen für die vor zwei Jahren neuerbohrten *Mineralquellen*. Professor O. GÜBELI (Zürich) orientierte über die geologische Situation und die Erbohrung der Quellen und machte einige mit Interesse aufgenommene Angaben über die medizinischen Indikationen. Diese und die bereits erzielten Heilerfolge wurden auf einem Rundgang durch die provisorischen Anlagen von Dr. M. ERB (Zurzach), dem Hauptinitianten des Unternehmens, weiter erläutert.

Die Generalversammlung der Vereinigung fand nach dem gemeinsamen Mittagessen im benachbarten *Rümikon* am Rhein statt. Nach der Begrüßung der Mitglieder und Gäste durch den Präsidenten, Dr. A. KRAUER (Basel), wurden der Jahresbericht und die Rechnung für 1956/57 diskussionslos genehmigt. Die Mitgliederzahl ist im Berichtsjahr weiter um 40 auf 801 angestiegen. Der Präsident und die sich wieder zur Verfügung

stellenden Vorstandsmitglieder wurden mit Akklamation bestätigt. Als neue Vorstandsmitglieder beliebten Dr. E. SCHRENK (Ittigen) und Dr. W. KÖNIG (Thun), der bereits die Vereinigung im Ausschuß der GEP vertritt. Mit der Ankündigung des demnächst erscheinenden, neubearbeiteten Mitgliederverzeichnisses und des vorläufigen Programms für das Jubiläumsjahr der Vereinigung (gegründet 1933) konnte der Präsident die abwechslungsreiche und vorzüglich organisierte Tagung schließen.

A. Bieler

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

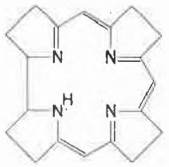
Fünfundsiebzig Jahre Jura-Cement-Fabriken Aarau-Wildegg 1882 bis 1957. Herausgegeben von den Jura-Cement-Fabriken Aarau-Wildegg 1957. 180 Seiten. – Die Gründung der jubilierenden Werke unter der Firma Zurlinden & Co. in Aarau durch RUDOLF ZURLINDEN im Jahre 1882 geht auf die Anfangszeiten der Portlandzementfabrikation zurück, als sich infolge der Eisenbahnbauten ein großer Bedarf an Bindemitteln zeigte. Die im Jahre 1897 in die Aktiengesellschaft «Jura-Cement-Fabriken Aarau-Wildegg» umgewandelte Firma hat somit die ganze außerordentliche Entwicklung der Zement- und Kalkfabrikation mitgemacht. Die repräsentative Festschrift gibt in prägnanter Form nicht nur Auskunft über Geschichte und heutige Bedeutung der Firma, sondern auch über ihre Stellung in der zur EG Portland und AG Kalk zusammengefaßten schweizerischen Bindemittelindustrie. An Stelle des ursprünglichen Werkes in Aarau ist später die Fabrik in Wildegg erweitert und zu einer modernen Anlage ausgebaut worden. Von wesentlicher Bedeutung waren dabei die Kraftwerke Aarau und Wildegg, welche letzteres nun im Kraftwerk Rupperswil-Auenstein aufgegangen ist. – Die Festschrift enthält überdies zwei auch für den Laien wertvolle Beiträge bekannter Fachleute. Ing. P. A. KNUDSEN (Kopenhagen) berichtet über die Entwicklung der Fabrikationsmethoden von Portlandzement und Professor K. HOFACKER (Zürich) über die Entwicklung in den mannigfachen Anwendungen von Portlandzement. Mehrere großformatige Aquarelle von R. GUIGNARD und ein Bildteil mit zum Teil farbigen Aufnahmen bereichern die lesenswerte Festschrift. *A. Bieler*

Galvanotechnik. 2. Auflage. Von J. BILLITER. VIII + 441 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1957. Gebunden Fr. 67.60. – Die *Prinzipien der Galvanotechnik* von BILLITER haben wie erinnerlich seinerzeit (1934) allseitig Beachtung und Anerkennung gefunden. Man wird daher die neue Auflage mit Spannung zur Hand nehmen, um zu sehen, wie sich das Werk in der neubearbeiteten Form präsentiert. Die Lektüre zeigt, daß wesentliche Ergebnisse aus der Zeit nach dem Erscheinen der ersten Auflage – wir denken etwa an die Arbeiten von H. FISCHER und von PIONTELLI – mitverarbeitet worden sind. Die Einteilung ist ähnlich geblieben. In einem ersten Teil behandelt der Autor in wohl fast zu elementarer Weise (vgl. z. B. Abschnitte Ionentheorie; die Wasserstoffzahl und das *p*H; Metallüberspannung) die elektrochemischen Grundlagen. Als zweiter Teil folgt die «Phänomenologie der kathodischen Bildung von Metallniederschlägen». Hier werden vergleichend die Abscheidungsformen der Metalle beschrieben und die sie beherrschenden Bedingungen, wie die Struktur des Kathodenmetalls, die Konzentration der abscheidbaren Ionen, die Stromdichte, die Temperatur, die Elektrolytzusammensetzung, die Wirkung von Inhibitoren, das Streuvermögen der Bäder und anderes mehr. Es fehlt auch nicht ein Abschnitt über Fehler in galvanischen Abscheidungen. Der dritte Teil bezieht sich auf die «Angewandte Galvanotechnik» und umfaßt, nach einleitenden Bemerkungen über allgemeine Richtlinien, Installationen und Vorbehandlung der Werkstücke, die Besprechung der speziellen Galvanotechnik einzelner Metalle und Legierungen, die wichtigsten Prüfmethoden und schließlich in einem letzten Kapitel einen Abriß der beiden wichtigen anodischen Prozesse zur Behandlung von Metalloberflächen, nämlich des Eloxalverfahrens und des elektrolytischen Polierens. Der Charakter des Buches mag weiter durch folgenden Vergleich veranschaulicht werden. H. FISCHER widmet in seinem Werk *Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen* den Abscheidungsbedingungen und Eigenschaften der Niederschläge einzelner Metalle und Legierungen 46 von insgesamt 652, BILLITER der speziellen Galvanotechnik einzelner Metalle und Legierungen 208 von 414 Seiten Text. So wird BILLITERS *Galvanotechnik* in erster Linie dem praktischen Galvanotechniker wertvoll sein, um so mehr, als reiche, jahrzehntelange Erfahrung aus jeder Seite spricht. *K. Huber*

Valency and Molecular Structure. Von E. CARTMELL und G. W. A. FOWLES. XI + 256 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1956. Gebunden 32 s. 6 d. – Der große Mangel an elementaren Einführungen in die moderne Valenztheorie und ihre Anwendung auf Probleme der Strukturchemie bringt es mit sich, daß jede Neuerscheinung auf diesem Gebiet begrüßt werden muß. Der vorliegende Band darf als ein durchaus gelungener Beitrag zur betreffenden Literatur gewertet werden, da er in knapper, anregender Form und auf didaktisch recht geschickte Art und Weise auch dem mit den Grundlagen wenig vertrauten Chemiker einen Zugang zur neueren Betrachtungsweise der Zusammenhänge zwischen Molekelgeometrie und der sie bedingenden Elektronenstruktur verschafft. Ausgehend von einer kurzen Rekapitulation der relevanten Tatsachen aus der Quantentheorie werden zunächst die Valence-bond- und Molecular-orbital-Modelle von Molekeln besprochen sowie die Theorie der gerichteten Valenz. Die zweite Hälfte des Buches besteht sodann in einer Anwendung der so gewonnenen Einblicke auf die Diskussion der Struktur einfacher Bindungstypen, einfacher anorganischer Verbindungen, von Komplexverbindungen, Borhydriden und von Metallalkylen. Der Wert des Buches wird durch einige Ungenauigkeiten sowohl im Text als auch in den figürlichen Darstellungen nicht wesentlich beeinträchtigt, doch sollten die gröberen Ungereimtheiten in späteren Ausgaben unbedingt beseitigt werden, da sie insbesondere bei Anfängern zu Mißverständnissen führen könnten. Als illustrierende Beispiele seien unter anderen erwähnt: Die irrtümlich gegen unendlich hohe Elektronendichte verlaufende ψ^2-Funktion in Figur 27 (ii), die Verwendung des Terms «Resonanz-Energie» sowohl für die Gesamt-Elektronenenergie als auch für die eigentliche Delokalisierungsenergie (S. 78, 79 und 80), die Verwendung der irreführenden Analogie zwischen Resonanzsystemen und gekoppelten Pendeln (S. 81), die Verwendung orthogonaler Atomeigenfunktionen zur Beschreibung eines molekularen Zustandes (S. 105), die Identifizierung der PAULINGschen Bindungsstärken mit den geometrischen Abmessungen von Atomic Orbitals (S. 107), die Zurückführung der chemischen Stabilität einer Molekel auf ihre Resonanzenergie im Grundzustand (S. 116) und der Einschluß einer Triplettgrenzstruktur zu Singlettgrenzstrukturen bei der Beschreibung der Elektronenstruktur von Dicyan (S. 155). Abgesehen von diesen und ähnlichen Schönheitsfehlern bietet das Buch aber eine derartige Fülle von Anregungen, daß es als eine Einführung bestens empfohlen werden kann. *E. Heilbronner*

Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker, Von H. SIRK. 7. Auflage. XV + 315 Seiten. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden/Leipzig 1956. Geheftet Fr. 14.95. – SIRKS «Einführung in die Anwendungen der höheren Mathematik» ist aus Vorlesungen für Studenten der Naturwissenschaften in den ersten Semestern entstanden. Das Buch befaßt sich in der ersten Hälfte mit der Differential- und Integralrechnung der Funktionen einer Veränderlichen, dann folgt kurz das Wichtigste über Reihen, Stetigkeit, Funktionen mehrerer Veränderlichen und Differentialgleichungen. Der letzte Viertel enthält als Anhang Formeln aus Algebra und Geometrie sowie knappe Orientierungen über Bestimmungsgleichungen, Wahrscheinlichkeitsrechnung, Interpolation und Extrapolation, Masse und Dimensionen und (neu in dieser Auflage) Fourier-Reihen. Nach Aussage des Verfassers ist «der leitende Grundgedanke dieses Buches die Erarbeitung der mathematischen Begriffe an Beispielen aus den Naturwissenschaften und möglichst viel Übung an Fachbeispielen». So sind überall Aufgaben aus den verschiedensten Gebieten der Chemie und Physik geschickt in die mathematische Gliederung des Stoffes eingebaut, unter besonderer Beachtung der den Naturwissenschaften eigenen Verwendung des Differentials. Es werden keine Kenntnisse der Infinitesimalrechnung vorausgesetzt; die Differentialrechnung ist daher recht breit angelegt und enthält manches, was einem Schweizer Maturanden bekannt sein dürfte, etwas zum Nachteil der folgenden Abschnitte, die oft knapp gehalten sind und zum Teil nur das Allerwichtigste bringen. Das Werk wird somit vor allem demjenigen dienen, der sich das erste Rüstzeug zur mathematischen Behandlung naturwissenschaftlicher Probleme aneignen möchte. Unter diesem Aspekt muß der gelegentlich undeutliche oder gar unleserliche Druck von Exponenten und Indizes als besonders bedauerlich bezeichnet werden. *H. U. Aegler*

Vitamin B_{12} und Intrinsic Factor. 1. Europäisches Symposium, Hamburg 1956. Herausgegeben von H. C. Heinrich. XVI + 576 Seiten. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1957. Gebunden DM 79.–. – Von der Entdeckung der lebenserhaltenden Wirkung von frischen Lebern und Leberextrakten an Perniciosa-Patienten durch Minot und Murphy bis zur Isolierung in reiner Form des wirksamen Prinzips, des sogenannten Vitamins B_{12}, sind nahezu 25 Jahre verflossen. Trotzdem es erst zehn Jahre sind, seit die ersten kleinen Quantitäten von kristallisiertem Vitamin B_{12} erhalten werden konnten, ist seither eine außerordentlich große Anzahl von Beobachtungen über die biologische Bedeutung und die Funktion dieses Vitamins bekanntgeworden. Das Vitamin, das von Bakterien und Protozoen ebenso unvertretbar benötigt wird wie von allen höheren Lebewesen, erweckt durch seine außerordentliche Wirksamkeit – der Tagesbedarf des Menschen beträgt nur einige γ – das Interesse der Chemiker, Biochemiker und Biologen. Der Stand des Wissens sowohl in chemischer, biochemischer als auch biologischer Hinsicht in ein Gesamtbild zu koordinieren, war der Zweck eines von der Universität Hamburg vom 23. bis 26. Mai 1956 organisierten Symposiums. Es kann mit guter Berechtigung gesagt werden, daß an dieser Veranstaltung alle an der Erforschung von Vitamin B_{12} interessierten Chemiker, Physiker, Mediziner und Biologen beteiligt waren. Aus diesem Grunde stellt das zu referierende Werk, das die an diesem Symposion gehaltenen Vorträge *in extenso* wiedergibt, ein umfassendes, detailliertes Bild unserer gegenwärtigen Kenntnisse dieses Biokatalysators dar. Die hier besonders interessierende chemische Konstitution, deren Aufklärung erst etwa zwei Jahre zurückliegt, wird von E. Lester Smith, K. Folkers und Mitarbeitern sowie D. C. Hodgkin umfassend referiert. Über die Isolierung und Konstitution einiger mit Vitamin B_{12} verwandter Faktoren berichten W. Friedrich und K. Bernhauer, J. W. G. Porter, K. H. Fantes und C. H. O'Callaghan sowie eine italienische Gruppe mit A. di Marco *et al.* In acht weiteren Abschnitten wird ein umfassendes Wissen über die Analytik, Biochemie und therapeutische Anwendung von Vitamin B_{12} vermittelt. – In einem Anhang werden für den Chemiker wichtige Vorschläge zu Regeln der Nomenklatur von E. Lester Smith referiert. Danach soll das Porphyrin-ähnliche Ringskelett (I) als *Corrin* bezeichnet



I

werden. Nach diesen Regeln wäre Vitamin B_{12} (früher Cobalamin genannt) zu bezeichnen als 5,6-Dimethyl-1-(α-D-ribofuranosido-3′-phosphoryl)-benziminazolo-cyanocorphinamid. *O. Schindler*

Die toxische Gesamtsituation auf dem Gebiete der menschlichen Ernährung. Von F. Eichholtz. VIII + 178 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1956. Geheftet DM 19.80. – Der Heidelberger Pharmakologe behandelt in dieser Schrift Fragen der toxischen Wirkungen von Lebensmittelzusätzen und zeichnet ein etwas düsteres Bild von den Gefahren, durch die die Menschheit in zivilisierten Ländern heute aus dieser Richtung bedroht ist. Das Buch hat beträchtliches Aufsehen erregt und zu einer Anzahl von Erwiderungen geführt. Trotzdem bleibt es sein Verdienst, eine Diskussion geweckt zu haben, die zweifellos nützliche Früchte tragen wird. Neben der Darstellung der in Frage stehenden Lebensmittelzusätze selber, wie Konservierungsmittel, Süßmittel, Verunreinigung durch Insektizide und dergleichen, ist von Interesse die ausführliche Wiedergabe der Verfahren, die die amerikanische Food and Drug Administration in zwanzigjähriger Arbeit zur Prüfung der Toxizität von Chemikalien entwickelt hat, und die vor zwei Jahren *in extenso* veröffentlicht worden sind. *W. Wilbrandt*

Die Trane in der Lederindustrie. Von V. Czepelak. XII + 282 Seiten. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1956. Gebunden DM 48.–. – Den Ausführungen im Vorwort zufolge erwartet man eine Zusammenfassung «des für die ledererzeugenden Betriebe sowie für die Fettstoffindustrie Notwendigen und Wissenswerten über die Trane». Die Gliederung des in erster Linie sich an den Gerbereifachmann wendenden Buchinhaltes in die fünf Abschnitte: I. Die Seetieröle, II. Die Untersuchung von Tranen und die praktische Auswertung der Untersuchungsergebnisse, III. Verhalten der Trane bei der Sämischgerbung und Eigenschaften der Sämischleder, IV. Die Verwendung von Tranen für die Lederfettung, V. Anhang und Verzeichnisse, kann indessen nicht darüber hinwegtäuschen, daß Titel und Zweckbestimmung des Buches zu weit abgesteckt sind. So fehlen beispielsweise einläßlichere Ausführungen über die bei der Lederfettung eine wichtige Rolle spielenden Transulfonate. Vergebens sucht man ferner nach Zusammenhängen über den Einfluß der verschiedenen Seetieröle auf das Verhalten des gefetteten Leders gegen Wasser. Das Zeitalter, welches die Beurteilung der fettenden Eigenschaften eines Fettstoffes lediglich nach Farbe und Griff des Leders pflog, gehört doch der Vergangenheit an. Die Probleme der neuzeitlichen Lederfettung hätten es verdient, mit einem ebenso ausgezeichneten Abschnitt wie derjenige über die Versuche zur Feststellung der gerbenden Eigenschaften von Tranen bedacht zu werden. *P. Koller*

Physical Techniques in Biological Research, Vol. II: *Physical-chemical Techniques.* Herausgegeben von G. Oster und A. W. Pollister. VIII + 502 Seiten. Academic Press Inc., New York 1956. Gebunden $ 12.80. – Die zunehmende Verwendung physikalischer Untersuchungsmethoden in allen Disziplinen der Biologie dürfte die Herausgeber zur Schaffung dieses methodischen Sammelwerkes veranlaßt haben. Es soll damit auch dem Nichtphysiker die Möglichkeit gegeben werden, sich in kurzen Zügen über theoretische Unterlagen, Anwendungsbereich und Leistungsfähigkeit eines bestimmten Verfahrens zu orientieren. Nachdem im ersten Band dieser Reihe die optischen Methoden zur Darstellung gebracht worden sind, werden in den neun Kapiteln des vorliegenden zweiten Bandes folgende Gebiete behandelt: Tracertechnik mit stabilen und radioaktiven Isotopen; Messung und Eigenschaften ionisierender Strahlen; Sedimentation, Diffusion und Viskosität; Technik der Oberflächenspreitung; Adsorption und Chromatographie; Elektrophorese; Potentialmessung; Magnetische Methoden sowie Röntgenspektralanalyse. Alle diese Beiträge sind von berufener Seite verfaßt und durchaus geeignet, die wesentlichen Aspekte des betreffenden Gebietes in knappster Form zu vermitteln. Es sei hier vor allem auf den ersterwähnten Beitrag von J. Sacks über die Tracertechnik eingegangen. Angesichts der überaus verbreiteten Anwendung radioaktiver Isotope ist zu wünschen, daß sich der Außenstehende nicht nur die technischen Belange zu eigen mache, sondern auch diejenigen Abschnitte beherzigen möge, in denen dieser Autor kurz und prägnant Möglichkeiten und Grenzen der Tracertechnik umreißt und über die zu ergreifenden Vorsichtsmaßnahmen Auskunft gibt. – Seinem Zweck entsprechend, ist dieses Werk weniger Lehrbuch als Wegweiser. Ein ausführliches Sach- und Autorenregister sowie die überaus reichliche Bibliographie, welche jedem Kapitel beigegeben ist, erleichtern das Auffinden der maßgebenden Originalarbeiten. Dem gleichen Zweck dienen die zahlreichen tabellarischen Zusammenstellungen. Es sei schließlich mit Genugtuung vermerkt, daß mehrere Autoren ausdrücklich auf die durch nichts zu ersetzenden Standardwerke ihres Fachgebietes hinweisen, deren gewinnbringende Lektüre dem Außenstehenden mangels Zeit leider nicht immer möglich ist. *H. Aebi*

Microcalorimétrie, applications physico-chimiques et biologiques. Von E. Calvet und H. Prat. VIII + 395 Seiten. Masson et Cie, Editeurs, Paris 1956. Gebunden Fr. 67.75. – Das Werk umfaßt drei Teile: Der erste Teil behandelt den Bau und die Anwendung von Apparaturen für genaue mikrokalorimetrische Messungen. Es werden hier ebenfalls die physikalischen Grundlagen der verschiedenen thermoelektrischen Effekte (Seebeck-, Peltier-, Thomson-Effekt) kurz beschrieben. Der zweite Teil gibt eine reichhaltige Auswahl von physikalischen und chemischen Messungen, welche mit den oben beschriebenen Apparaturen ausgeführt werden können: spezifische Wärmen, Lösungs-, Mischungs-, Verdünnungs-, Adsorptionswärmen usw. Der dritte Teil behandelt thermochemische Phänomene aus der Biologie, z. B. bei der Keimung verschiedener Samen, beim Wachstum von Mikroorganismen und Gewebekulturen, und zeigt eine Anzahl Thermogramme von Wirbellosen (hauptsächlich Insekten) und Wirbeltieren (hauptsächlich Mäusen). – Das Buch bietet sowohl dem Physikochemiker als auch dem Biologen viele wertvolle Anregungen, um so mehr, als auf dem Gebiet der Mikrokalorimetrie ein zusammenfassendes Werk dieser Art bisher nicht existierte. *H. Arm*

Industrieofenbau. Von J. H. Brunklaus. XI + 376 Seiten. Vulkan-Verlag, Dr. W. Classen, Essen 1957. Gebunden DM 46.–. – Während in den Werken über Industrieöfen meist nur solche für höhere Temperaturen berücksichtigt werden, hat der Verfasser des vorliegenden Buches versucht, das Gebiet des Industrieofenbaues umfassender zu behandeln und daher auch die mit niedrigeren Temperaturen betriebenen Öfen mit einbezogen, so die Dampfrohre für Backöfen, Trockenöfen, Infrarotbeheizung usw. Bei der großen Stoffmenge und dem gegebenen Umfang des Werkes mußte auf ein näheres Eingehen auf Wärmeübergangsfragen und wärmetechnische Berechnungen verzichtet werden. Es enthält hingegen das Wichtigste über den Bau und den Betrieb von Öfen aller Art und wird somit dem Konstrukteur wie dem Betriebs- und Wärmeingenieur nützlich sein.

A. Bieler

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Künstliche organische Farbstoffe, Bände I und II. Von H. Hopff. Zusammen XVII + 319 Seiten. Verlag der VCS der ETH 1956. Akademische Buchgenossenschaft, Zürich 1956. Geheftet zusammen Fr. 32.–.

Organic Syntheses, Vol. 37. Herausgegeben von J. Cason. VIII + 109 Seiten. John Wiley, New York 1957. Gebunden $ 4.00.

Thermodynamics for Chemical Engineers, 2. Auflage. Von H. C. Weber und H. P. Meissner. VIII + 507 Seiten. John Wiley, New York 1957. Gebunden $ 8.50.

Higher Oxo-Alcohols. Von L. F. Hatch. X + 120 Seiten. John Wiley, New York 1957. Gebunden $ 4.50.

Lehrbuch der Chemie, 1. Teil: *Anorganische Chemie*, 7. Auflage. Von W. Hückel. XXII + 753 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1957. Gebunden DM 22.–.

Chemie und Technik der Vitamine, 3. Auflage, 2. Band: *Die wasserlöslichen Vitamine*, 2. Teil. Von H. Vogel, bearbeitet von H. Knobloch. Seiten 161–320. Verlag Enke, Stuttgart 1957. Geheftet DM 28.80.

Microchemical Journal, Vol. I, Issue 1. Herausgegeben von N. Cheronis und Mitarbeitern. 12 A + 166 Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1957. Pro Jahr $ 9.50.

The Book of pH. Von R. B. Webber. 111 Seiten. Georg Newnes, London 1957. Gebunden 30 s.

Cosmetics, Science and Technology. Herausgegeben von E. Sagarin. XIX + 1433 Seiten. Interscience Publishers, New York/London 1957. Gebunden $ 25.00.

The Carbohydrates, Chemistry, Biochemistry, Physiology. Herausgegeben von W. Pigman. XVII + 902 Seiten. Academic Press, New York 1957. Gebunden $ 20.00.

The Chemistry of Organic Medicinal Products, 4. Ausgabe. Von G. L. Jenkins, H. Hartung, E. Hamlin und B. Data. X + 569 Seiten. John Wiley, New York 1957. Gebunden $ 10.75.

Radioaktive Isotope. Ihre Herstellung und Anwendung. Von K. Schmeiser. XI + 246 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1957. Gebunden DM 48.50.

Cahiers de Synthèse organique, Vol. III. Von J. Mathieu und A. Allais. 266 Seiten. Masson & Cie, Paris 1957. Gebunden.

Schweizerische Technische Zeitschrift, Nr. 43/44: *Kunststoffe in der Technik*. Offizielles Organ des Schweizerischen Technischen Verbandes. Verlag Büchler, Bern 1957. Fr. 2.50.

Das Auftreten eines kubischen Nitrids in aluminiumlegierten Stählen. Von F. Wever und Mitarbeitern. Nr. 409 der «Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen». 26 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1957. Geheftet DM 10.10.

Histochemische Methoden, Lieferung XIV. Von W. Lipp. 24 Seiten. Verlag Oldenbourg, München 1957. Einzellieferung DM 6.–, 6 Lieferungen DM 30.–.

Dechema-Monographien, Band 29, Nr. 392 bis 410. Herausgegeben von der Deutschen Gesellschaft für chemisches Apparatewesen e. V., Frankfurt am Main. 380 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1957. Geheftet DM 42.15.

Kunststoffe/Plastics. I. Internationale Zeitschrift für das gesamte Kunststoffgebiet, 4. Jahrgang, Nr. 2/1957. Vogt-Schild AG, Solothurn. Fr. 6.–.

Handbuch der analytischen Chemie, Dritter Teil: *Quantitative Analyse*, Band Vb; *Elemente der fünften Nebengruppe*. Herausgegeben von W. Fresenius und G. Jander. XV + 520 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1957. Gebunden DM 118.–.

Hochfrequenztitration. Von K. Cruse und R. Huber. XII + 198 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1957. Geheftet DM 22.–.

Biochemie der Ernährung. Beiträge zur Ernährungswissenschaft, Band I. Von K. Lang. XVI + 412 Seiten. Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1957. Gebunden DM 54.–.

DGF Deutsche Einheitsmethoden, 6. Lieferung, Abteilung M; *Wachse und Wachsprodukte*. Herausgegeben von der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft e. V., Münster in Westfalen. 47 Blatt. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1957. Ungeheftet DM 15.–.

The Chemistry of the Steroids. Von W. Klyne. 216 Seiten. Methuen & Co, London / John Wiley, New York 1957. Gebunden 18 s.

Chemie der Eiweißkörper, 2. umgearbeitete Auflage. Von E. Waldschmidt-Leitz. XII + 222 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1957. Gebunden DM 32.–.

Chemiker-Anekdoten. Gesammelt und herausgegeben im Auftrag der Gesellschaft Deutscher Chemiker. Von J. Hausen. 71 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1957. Geheftet DM 4.80.

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Organische Zwischenprodukte

1. Synthese von Steroiden

a) Aufbau des Cyclopentanopolyhydrophenanthrengerüstes

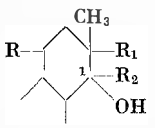
Merck & Co., Inc. Rahway (USA):

320741 (52). $\Delta^{8(8a)}$-oder $\Delta^{8a(9)}$-1-Keto-2-acyl-4b-methyl-dodecahydrophenanthrene, welche außerdem in 4-Stellung eine freie oder geschützte Keto- oder Oxygruppe und in 7-Stellung eine freie oder geschützte Ketogruppe aufweisen. Umsetzung entsprechender in 2-Stellung unsubstituierter Dodecahydrophenanthrene mit Carbonsäureestern in Gegenwart alkalischer Kondensationsmittel.

321864 (P 52). Einführung einer Methylgruppe in 2-Stellung (entsprechend der Stellung 13 des Steroidgerüstes) in 1-Keto-4-oxy-1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,8,10,10a-dodecahydrophenanthrene, die außerdem in 7-Stellung eine geschützte Ketogruppe aufweisen. Umsetzung mit einem Alkalimetall oder Alkalialkoholat oder -phenolat und alsdann mit einem Methylierungsmittel.

322614/5 (P 51). 1,4-Diketo- und 1-Keto-4-oxy-polyhydrophenanthrene. Oxydation der entsprechenden 1,4-Dioxyverbindungen.

322984 (P 52). Polyhydrophenanthrene mit folgender Struktur im Ring C



wobei R eine Oxy- oder Ketogruppe, R_1 Alkenyl und R_2 ein organisches Radikal bedeutet. Umsetzung der entsprechenden 1-Ketoverbindungen mit R_2-Metall-Verbindungen.

323340 (P 52). 20-Keto-pregnane und -allopregnane. Man reduziert 1-Carboxymethyl-2-methallyl-polyhydrophenanthrene oder Ester davon zu den entsprechenden 2-Oxyäthyl-Verbindungen, verestert die Oxygruppe mit Hilfe eines Sulfonsäurehalogenids in Gegenwart eines tertiären Amins, wandelt die Methallylgruppe durch Oxydation und nachfolgende Spaltung in die Acetonylgruppe um und zyklisiert mit einer Base.

323906 (P 52). 2,4b-Dimethyl-1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,9,10,10a-dodecahydro-phenanthrene, welche außerdem in 2-Stellung eine ungesättigte aliphatische Seitenkette, in 4-Stellung eine Keto- oder Oxygruppe und in 7-Stellung eine geschützte Ketogruppe aufweisen. Man behandelt entsprechende in 2-Stellung nur die Methylgruppe tragende Hydrophenanthrene mit einem Halogenid eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes in Gegenwart eines Halogenakzeptors.

Research Corporation, New York:

323174 (P 53). $\Delta^{9(11),16}$-3α-Oxy-17-formyl-ätiocholadien. Man erhitzt 1,2-Di-(formylmethyl)-7-oxy-1,2,3,4b,5,6,7,8,8a,9,10,10a-dodehexadien-(2,4)-al-(1). Man kondensiert ein Acetal des 4-Trimethylcahydrophenanthren in Gegenwart eines Carbonsäuresalzes einer Stickstoffbase.

Monsanto Chemical Company, St. Louis (USA):

324184 (P 52). 1,3-Diketo-8a-methyl-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydronaphtalin; zeigt auch insektizide Eigenschaften. Man behandelt 2-Alkoxy- oder 2-Aralkoxy-4-keto-4a-methyl-1,4,4a,5,8,8a-hexahydronaphtalin mit einer Säure, wobei Hydrolyse und Umlagerung stattfindet.

b) Speziell für die Synthese von Steroiden der Nebennierenhormonreihe in Betracht kommende Zwischenprodukte

The Upjohn Company, Kalamazoo (USA):

320303 (P 52). 3,11-Diketo-bisnor-4-cholensäure. Oxydation von 3-Keto-11α,22-dioxy-bisnor-4-cholen.

320577 (P 52). 11β-Oxy-progesteron. Hydrolyse von zyklischen Diketalen des 11β-Oxy-progesterons.

320943 (P 52). Alkalienolate von 21-Alkoxyoxalyl-11-keto-progesteron (Seitenkette am C-Atom 17: –CO–CH=C(OMe)–CO–OR). Umsetzung von 11-Keto-progesteron mit einem Dialkylester der Oxalsäure in Gegenwart von Alkalimetallen oder Alkalimetallverbindungen.

320944 (P 52). 3-Oxy- und 3-Acyloxy-11β,17α-dioxy-20-keto-pregnane. Reduktion von 3-Oxy- und 3-Acyloxy-17α-oxy-11,20-diketo-pregnan-20-ketalen und Hydrolyse.

322810 (P 52). 11β,17α-Dioxy-3,20-diketo-pregnan. Man setzt 17α-Oxy-3,11,20-triketo-pregnan mit einem Alkandiol um und reduziert im erhaltenen zyklischen 3,20-Diketal die ungeschützte 11-Ketogruppe.

323711 (P 52). 11α,21-Dioxy-4,17(20)-pregnadien-3-on. Reduktion von 3-Keto-11α-oxy-4,17(20)-pregnadien-21-säure mit (durch Überführung in eine zyklische Ketalgruppe) geschützter 3-Ketogruppe.

Glaxo Laboratories Ltd., Greenford (Großbritannien):

320304 (P 52). 11-Keto-3,20-diacyloxy-17,20-epoxy-allopregnane. Einwirkung organischer Persäuren auf die entsprechenden 17(20)-ungesättigten Steroide.

322806 (P 52). 20-Monoenolester von 11,20-Diketo-steroiden. Umsetzung der Diketone mit einem Carbonsäureanhydrid in Gegenwart von Perchlorsäure.

The Glidden Company, Cleveland (USA):

322056 (P 51). Reduktion von 3-Keto- zu 3α-Oxy-steroiden mittels $LiAlH_4$.

Chas. Pfizer & Co., Inc., Brooklyn:

322066 und **323467** (P 53). Einführung einer 11β-Oxy-Gruppe in Steroide durch biologische Oxydation mit Pilzen der Gattungen Curvularia und Pycnosporium oder mit den entsprechenden isolierten Enzymen.

Merck & Co., Inc., Rahway (USA):

322803 (P 51). Kerngesättigte 11-Oxy- und 11-Keto-steroide. Reduktion von 8(9)-ungesättigten 11-Keto-steroiden.

322983 (P 52). 8(9)-Ungesättigte 7-Keto-11-oxy-steroide. Man acyliert 8(9)- oder 9(11)-ungesättigte 7-Keto-steroide, behandelt die gebildeten 7-Acyloxy-7,9(11)-steroiddiene mit organischen Persäuren und hydrolysiert die entstandenen 9,11-Epoxy-Verbindungen.

N. V. Organon, Oss (Niederlande):

323769 (P 52). 3β,11α,17α,21-Tetroxy-pregnan-20-on. Oxydation von 3β,11α,21-Triacyloxy-17-pregnenyl-20-cyaniden und Verseifung.

c) Verschiedenes

The Upjohn Company, Kalamazoo (USA):

320301 (P 51). $\Delta^{20(21)}$-Enolacetate von 20-Keto-steroiden. Erhitzen der entsprechenden 20-Keto-steroide mit Isopropenylacetat in Gegenwart von wasserfreier Säure.

320302 (P 52). Selektive Reduktion der Doppelbindungen von 4,6-ungesättigten 3-Keto-steroiden mittels Palladium-Katalysatoren.

320740 (P 51). α-Halogen-ketone (insbesondere der Steroidreihe). Einwirkung von unterhalogeniger Säure auf Enolacylate entsprechender Ketone.

320945 (P 52). 3-Acyloxy-16,17-oxido-21-brom-20-keto-pregnane- und -allopregnane. Einwirkung von Brom auf 3,20-Diacyloxy-16,17-oxido-20-pregnene bzw. -allopregnene.

322242 (P 52). 2(3)- bzw. 3(4)-ungesättigte 3-Tertiäramino-steroide. Umsetzung von 3-Keto-steroiden mit sekundären Aminen.

322807 (P 52). Zyklische 3-Monoketale von 4-Halogen-3,20-diketosteroiden. Saure Hydrolyse der entsprechenden 3,20-Diketale.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main:

323170 (P 51). Enolacetate von 20-Keto-steroiden. Acylierung der 20-Keto-steroide mit Isopropenylacetat.

Ciba AG, Basel:

323173 (53). Monoketosteroide aus α-Diketosteroiden bzw. ihren Enolderivaten. Behandlung mit gegebenenfalls einseitig substituiertem Hydrazin.

Les Laboratoires Français de Chimiothérapie, Paris:

324083 (P 53). α-Brom-ketosteroide. Bromierung von Ketosteroiden mit N-bromierten organischen Stickstoffverbindungen in Gegenwart von Wasser und einem oxydierbaren Alkohol.

Chas. Pfizer & Co., Inc., Brooklyn:

324342 (P 52). Selektive Hydrierung der 14(15)-Doppelbindung von außer dieser noch eine weitere Doppelbindung aufweisenden Steroiden mittels Raney-Nickel W-7.

Merck & Co., Inc., Rahway (USA):

324344 (P 52). α,β-Ungesättigte, in γ-Stellung unsubstituierte Ketone der Steroidreihe. Reduktion von entsprechenden in γ-Stellung durch eine freie oder veresterte Oxygruppe substituierten Steroiden mit Zink und Säure.

2. Synthese von Carotinoiden

F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel:

321106 (53). 2,7-Dimethyl-octatrien-(2,4,6)-dial-(1,8). Man kondensiert ein Butendial-diacetal in Gegenwart eines sauren Kondensationsmittels mit einem Propenyläther und behandelt das gebildete 2,7-Dimethyl-octen-(4)-diäther-(3,6)-diacetal-(1,8) zwecks Hydrolyse und Abspaltung von Alkohol (2 Mol) mit einer Säure.

322617 (53). 6-(2′,6′,6′-Trimethyl-cyclohexen-1′-yl)-4-methyl-hexadien-(2,4)-al-(1). Man kondensiert ein Acetal des 4-Trimethyl-cyclohexenyl-2-methyl-buten-(2)-al-(1) in Gegenwart eines sauren Kondensationsmittels mit einem Vinyläther und behandelt das erhaltene 6-Trimethylcyclohexenyl-4-methyl-hexen-(4)-äther-(3)-acetal-(1) zwecks Hydrolyse und Abspaltung von Alkohol aus der Stellung 2,3 mit sauer reagierenden Stoffen.

322618 (53). 1-Oxy-3-methyl-5-(1′-oxy-2′,6′,6′-trimethyl-cyclohexyl)-penten-(2)-in-(4). Man setzt 2,6,6-Trimethyl-cyclohexanon mit einer von 1-Oxy-3-methyl-penten-(2)-in-(4) abgeleiteten metallorganischen Verbindung um.

324187 (54). α,β-Ungesättigte Carbonsäureester. Man setzt einen Halogenvinyläther in flüssigem Ammoniak mit einem Alkaliamid um, kondensiert die gebildete Äthinyläther-Alkalimetall-Verbindung mit einem Aldehyd oder Keton, ersetzt das Alkalimetall durch Wasserstoff und lagert das erhaltene Acetylencarbinol mit Säure um.

3. Farbstoffzwischenprodukte

Compagnie française des matières colorantes S.A., Paris:

320318 und **324196** (P 53). Diazoaminoverbindungen der Formel $[A–NX–N=N–]_nR$, worin A einen 2-Carboxy- oder 2,4-Dicarboxyphenyl-Rest, X Wasserstoff oder Alkyl, n 1 oder 2 und R einen Aryl bzw. Arylenrest bedeutet. Umsetzung von aromatischen Diazo- oder Tetrazoverbindungen mit A–NH–X.

Imperial Chemical Industries Ltd., London:

321103 (P 52). 2-Oxy-naphtalin-3-carbonsäure-2′-naphtylamid. Man erhitzt 2-Amino-naphtalin-1-sulfonsäure mit 2-Oxy-naphtalin-3-carbonsäure in einer inerten Flüssigkeit.

Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt am Main:

321871 (P 52). 2-Oxy-naphtalin-3-carbonsäure. Einwirkung von Kohlendioxyd und eines Alkalihydrids auf 2-Oxy-naphtalin.

324195 (P 53). Diazoaminoverbindungen aus Oxydialkylaminen und der Diazoniumverbindung aus 1-Amino-2-methoxy-benzol-sulfonsäure-diäthylamid oder -dimethylamid.

Ciba AG, Basel:

322623 (53). Selenhaltige Verbindungen der Formel

$$\text{Aryl–Se–}\underset{|}{\text{CH}}\text{–CX}<,$$

worin X insbesondere einen Rest der Formel –O–CO–Alkyl bedeutet. Anlagerung von Verbindungen der Formel Aryl–Se–X an Verbindungen der Formel $-CH=C<$.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein:

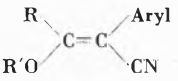
322987 (P 53). Aromatische Sulfide. Umsetzung von aromatischen Halogenverbindungen mit Alkalisulfiden in einer Schmelze aus Carbonsäuresalzen.

323912 (54). 2,6-Diamino-3,7-dibrom-anthrachinon. Bromieren von 2,6-Diamino-antharchinon in einer Schmelze aus $AlCl_3$ und einem gegebenenfalls substituierten Carbonsäureamid oder Harnstoff.

4. N-Ring-Verbindungen

The Wellcome Foundation Ltd., London:

320309 (P 53). Substituierte Acrylnitrile der Formel



worin R und R′ Alkylreste bedeuten (Synthese von Pyrimidinderivaten). Umsetzung von Arylacetonitrilen mit Orthoestern der Formel $(R'O)_3C$–R.

320748 (P 53). 4,5-Diamino-6-mercapto-pyrimidin. Einwirkung eines Alkalisulfhydrates auf 4-Amino-5-nitro-6-chlor-pyrimidin.

322247 (54). 6-Chlor-purin. Erhitzen von Hypoxanthin mit Phosphorylchlorid.

The Upjohn Company, Kalamazoo (USA):

320311/2 (P 52). Benzyloxy-indolyl-(3)-alkylamine. Umsetzung von Benzyloxy-indol-magnesiumhalogeniden mit Halogencarbonsäureamiden und Reduktion der CO-Gruppe der erhaltenen Benzyloxy-indolyl-(3)-alkanoylamide zur Methylengruppe.

F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel:

320313 (53). Razemisierung von optisch aktivem 1-(*p*-Methoxybenzyl)-2-methyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-isochinolin (Synthese von 3-Oxy-N-methyl-morphinan). Man oxydiert die optisch aktive Verbindung mit Wasserstoffperoxyd, führt das neben optisch inaktivem 2-(N-Methyl-hydroxylaminoäthyl)-4′-methoxy-3,4,5,6-tetrahydrostilben erhaltene optisch aktive N-Oxyd des 1-(*p*-Methoxy-benzyl)-2-methyl-octahydroisochinolins mit Alkalihydroxydlösung ebenfalls in das optisch inaktive Stilbenderivat über und destilliert die beiden Anteile an optisch inaktivem Stilbenderivat.

Eli Lilly & Co., Indianapolis (USA):

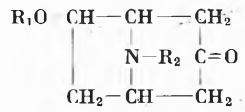
320314 (P 51). 2-Methyl-3-acetyl-pyridin-4,5-dicarbonsäure (Zwischenprodukt für Pyridoxin). Verseifung entsprechender Äthylester.

May & Baker Ltd., Dagenham (Großbritannien):

323319 (P 53). 4-Oxy-cinnolin-3-carbonsäuren. Zyklisation von Hydrazonen der Formel Ph–NH–N=CY–CO–X (worin Ph einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest, X Brom oder Chlor und Y einen zur Carboxylgruppe hydrolysierbaren Rest bedeutet) und Hydrolyse.

Sandoz AG, Basel:

324191 (54). 6-Alkoxy-tropinone der Formel



worin R_1 Methyl, Äthyl oder Propyl und R_2 eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe von 2 bis 4 C-Atomen bedeutet; geeignet zum Auftrennen von sauren Racematen. Umsetzung von O-Alkyl-äpfelsäuredialdehyden mit Aminen der Formel H_2N–R_2.

324192 (54). Razemische Dihydro-lysergsäuren bzw. -isolysergsäuren und ihre anstelle der N-Methylgruppe andere Alkylgruppen tragenden Homologen. Katalytische Hydrierung von Dihydronorlysergsäuremethylestern in Gegenwart von aliphatischen Aldehyden in wasserfreier organischer Lösung.

5. Verschiedenes

F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel:

320306 (P 52). Ungesättigte Halogenkohlenwasserstoffe der Formel CH_3–CR_1=CR_2–CH_2Hal, worin R_1 einen Alkyl- oder Cycloalkylrest und R_2 Wasserstoff oder Methyl bedeutet. Umsetzung (unter Allylumlagerung) von Carbinolen der Formel

$$CH_3\text{–}C(OH,R_1)\text{–}CR_2\text{=}CH_2$$

mit einer wässerigen Halogenwasserstoffsäure.

Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken AG, Basel:

320308 (53). Kieselsäureester aus Siliciumtetrachlorid und Cyanhydrinen.

Lepetit S.p.A., Mailand:

320316 (P 52). erythro-1-(*p*-Nitro-phenyl)-2-amino-1,3-propandiol. Reduktion des entsprechenden Serinäthylesters mit etwa 1 Mol Lithiumalluminiumhydrid.

Ciba AG, Basel:

320739 (52). Verwendung von Carbonthiolsäureestern als Acylierungsmittel (in Gegenwart von Schwermetallverbindungen).

The Distillers Company Ltd., Edinburgh:

320747 (P 53). α-Acetyl-γ-lactone. Umsetzung entsprechender Epoxyde mit Acetessigsäureestern von tertiären Alkoholen in Gegenwart von Alkalihydroxyden.

321873 (P 53). 3-Acetyl-4-oxy-cumarin. Man setzt Acetylsalicylsäurechlorid mit dem Calciumderivat eines Acetessigsäure-alkylesters um und zyklisiert mit einem Alkalihydroxyd.

322250 (P 53). Dibenzyl-äthylendiamin. Hydrierung von Dibenzyliden-äthylendiamin mit Hilfe von Palladiumkatalysatoren.

Minnesota Mining and Manufacturing Co., St. Paul (USA):

321096 (P 52). Aliphatische Perfluorcarbonsäurefluoride. Elektrolyse von Lösungen von Carbonsäurefluoriden in wasserfreiem, flüssigem Fluorwasserstoff.

Sandoz AG, Basel:

321102 (53). O-Alkyl-äpfelsäure-dialdehyde. Hydrolyse von 2,3,5-Trialkoxy-tetrahydrofuranen.

Robert Neville Haszeldine, Cambridge:

321865 (P 52). Polyhalogenolefine der Formel R_F–CH=CHF worin R_F einen Polyhalogenkohlenwasserstoffrest, dessen Halogenatome mindestens zum Teil aus Fluoratomen bestehen, bedeutet. Umsetzung von Acetylenderivaten der Formel R_F–C≡CH mit wasserfreier Fluorwasserstoffsäure.

N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven:

321866 (P 52). α,β-Epoxy-carbonsäurenitrile. Umsetzung von Aldehyden oder Ketonen mit Halogenacetonitrilen in Gegenwart von Kondensationsmitteln.

United States Rubber Company, New York:

321869 (P 52). Von α,β-ungesättigten Dicarbonsäuren abgeleitete Imide der Formel $R(CO)_2N$–CO–NH–X, worin X Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest bedeutet. Umsetzung entsprechender substituierter Dicarbonsäuremonoamide mit Carbonsäureanhydriden.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

321872 (P 53). 2-Halogen-2′-amino-diphenylsulfide. Reduktion der entsprechenden 2′-Nitro-Verbindungen.

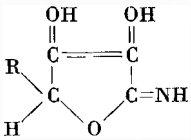
322990 (P 54). Depolymerisation von 4-Methyl-2,4-diphenyl-penten-(2) zu α-Methyl-styrol durch Erhitzen in Gegenwart eines Phenols mit hohem Siedepunkt.

E.I. Du Pont der Nemours & Co., Wilmington (USA):

322243 (P 52). Eisen- und Nickel-di-cyclopentadienyl und Alkyl- bzw. Arylderivate. Umsetzung von wasserfreien Eisen- oder Nickelhalogeniden mit gegebenenfalls alkyl- bzw. arylsubstituiertem Natrium-cyclopentadienyl.

Prof. Dr. Hans Dahn, Basel:

322985 (53). Reduktone der Formel



worin R einen aromatischen oder heterozyklisch-aromatischen Rest bedeutet. Umsetzung eines Aldehyds der Formel R–CHO mit Glyoxal und einem Cyanid.

Inventa AG für Forschung und Patentverwertung, Luzern:

323603 (54). Cycloalkylhydroxylamine. Elektrolytische Reduktion von Nitrocycloalkanen unter Zusatz von mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG, Wuppertal-Elberfeld:

323604 (P 53). Methylen-bis-aminocarbonsäurenitrile der Formel $(NC\text{–}CHR\text{–}CH_2\text{–}NH)_2CH_2$, worin R Wasserstoff oder CH_3 bedeutet. Umsetzung von Acrylsäurenitril bzw. Methacrylsäurenitril mit Formaldehyd und Ammoniak in der Gasphase.

C.H. Boehringer Sohn, Ingelheim am Rhein:

323908 (P 53). Tetraalkylacetale des Butendials. Umsetzung von Furan mit Halogen und dem dem gewünschten Acetal entsprechenden Alkohol.

Cilag AG, Schaffhausen:

324188 (54). Diacyl-weinsäuren; geeignet zum Auftrennen von basischen Racematen. *W. Hemmeler*