

CHIMIA

HERAUSGEBER: SCHWEIZERISCHER CHEMIKER-VERBAND
EDITEUR: ASSOCIATION PROFESSIONNELLE SUISSE DES CHIMISTES
EDITORE: ASSOCIAZIONE PROFESSIONALE SVIZZERA DEI CHIMICI

Redaktionskommission / Comité de Rédaction / Comitato di Redazione

Prof. E. Cherbuliez, Dr. ès sc., Genève
Prof. Dr. W. Feitknecht, Bern
Dr. E. Jaag, Biel
Dr. O. Kaiser, Basel
Dr. A. Küng, Attisholz
G. Malet, Dr. ès sc., Petit-Lancy (GE)
Prof. Dr. H. Mohler, Präsident, Zürich
Prof. Dr. H. Pallmann, Zürich
Dr. Ch. Schweizer, Gersau
Dr. E. Stirnemann, Basel
Prof. Dr. A. v. Zeerleder, Neuhausen

VOL. 1 · 1947

VERLAG SCHWEIZERISCHER CHEMIKER-VERBAND



BUCHDRUCKEREI H. R. SAUERLÄNDER & CO. AARAU (SCHWEIZ)

AUTORENVERZEICHNIS / TABLE DES AUTEURS

- ABELIN, I., 24, 135
 ACKERET, J., 165
- BACHMANN, P., 202
 BACHMANN, W. E., 149
 BALDI-DE REYFF, B., 34
 BEAUDET, C., 203
 BERNFELD, P., 204
 BOUWERS, A., 208
 BRINER, E., 116
 BÜCHI, J., 115, 229
- CASPARIS, P., 46, 229
 COHN, E.-J., 164
- DE JONGH, S. E., 115
 DELABY, R., 177
 DERINGER, H., 119, 125
 DESSAUER, Fr., 23
 DEUEL, H., 27, 51
 DHERE, Ch., 203
- EBERT, A., 14
 EBERT, L., 119
 EDER, R., 155
 EGGERT, J., 202
 EGLOFF, H. C., 71
- FEITKNECHT, W., 117, 133
 FERRERO, A., 1
 FICHTER, R., 141
 FIERZ-DAVID, H. E., 194, 205, 246
 FLATT, R., 116
 FLÜCK, H., 155
 FREY-WYSSLING, A., 224
- GAARENSTROOM, J. H., 155
 GAGNAUX, N., 116
 GANZ, E., 17
 GASSER, A., 155
 GERWIG, E., 207
 GIGER, P., 109
 GILLIS, J., 254
 GIRARDET, A., 231
- GLANZMANN, E., 135
 GRAMPOLOFF, A. V., 202
 GRÖSSENBACHER, P., 117
 GRÜN, P., 117
 GÜRTLER, P., 204
- HACKSPILL, L., 118
 HÄNNI, Ch., 203
 v. HALBAN, H., 18
 HALLER, R., 77
 HAEUSSLER, E. P., 82
 HERCZOG, A., 118
 HEUBERGER, A., 148
 HOUWINK, R., 148
 HUBER, P., 16
 HUBER, W., 203
- JAAG, E., 57
 JAGITSCH, R., 105
 ISLER, O., 203
- KARRER, P., 3
 KAESERMANN, H., 155
 KETELAAR, J. A. A., 180
 KOFLER, M., 164
 KUHN, W., 45, 68
- LARDY, G., 202
 LASZT, L., 203
 LEVI, E., 203
 LOTMAR, W., 117
 LÜSCHER, E., 179
- MATTSSON, B., 105
 MEYER, K. H., 204
 MIESCHER, E., 17
 MIESCHER, K., 149
 MOHLER, H., 1, 18, 109, 157
 MÜLLER, Fr., 213
- NAVES, Y. R., 202
 NÖLTING, G., 204
- OSTERTAG, Mlle, 118
 OSTROWSKI, A., 68
- PALLMANN, H., 27, 51
 PETER, W., 46
 POUTERMAN, E., 203
- RASMUSSEN, B. H., 231
 RISI, J., 239
 ROSENTHALER, L., 178
 ROUVE, A., 202
 RUBIN, C., 80
 RUYSSSEN, R., 230
- SANDOZ, L.-M., 93
 SCHWARZENBACH, G., 117
 SIGNER, R., 92, 117, 134, 136
 SPEAKMAN, J. B., 179
 SPIELER, J., 155
 STAEGER, H., 172
 STAHEL, E., 165
 STAUB, W., 165
 STERN, O., 91
 STIEGER, A., 155
 STOLL, A., 255
 STOLL, M., 202
 STUDER, H., 136, 204
- TANK, F., 42
 THEORELL, H., 255
 THOMPSON, H. W., 150
 TRILAT, J. J., 91
- UREY, H. C., 90
- VIAUD, P., 180
 DU VIGNEAUD, V., 181
- WENGER, P. E., 253
 WIELAND, K., 118
 WINKLER, G., 248
 WOKES, F., 230
 VAN DER WYK, A. J. A., 204
- ZELLER, A., 43
 ZURBRÜGG, E., 74
 ZÜRCHER, M., 164
 ZUPPINGER, P., 204

SACHVERZEICHNIS / TABLE DES MATIÈRES

B = Bücherbesprechungen / V = Vortragsreferate / Z = Zeitschriftenreferate

Titel ohne Bemerkung weisen auf Originalarbeiten

- | | | |
|---|--|---|
| <p>Absorptionsmittel zur Auswaschung und Gewinnung von Kohlenoxyd aus Gasgemischen, 125</p> <p>Absorptionsspektrophotometrische Untersuchungen von Sonnenschutzmitteln, 109</p> <p>Acetatseidenfarbstoffe auf Nylon, Erkennung von Farbstoffen, insbesondere —, Z 231</p> | <p>Achievements in Optics, B 208</p> <p>Acide chlorhydrique, Recherches sur la formation équilibrée de l'acide chlorhydrique par action de la vapeur d'eau sur le chlorure de calcium en présence ou en l'absence de silice ou d'autres corps, V 116</p> <p>Alkaloide, Die chemische Abwandlung der —, V 229</p> | <p>Alliin, die genuine Muttersubstanz des Knoblauchöls, Z 154</p> <p>Aluminium, Anodische Oxydation und Färben von —, Z 120</p> <p>— aus einem Bad von geschmolzenen Chloriden, Z 206</p> <p>— Das Korrosionsverhalten des Aluminiums als Werkstoff in der chemischen Industrie, 74</p> |
|---|--|---|

- Aluminium, Färben von anodisch oxidiertem —, Z 184
 — in der Kautschukindustrie, Z 152
 — -Ion, Acidimetrische Bestimmung, Z 120
 — und Anticorodal, Über die Bildung und Analyse von elektrolytischen Oxydschichten auf —, Z 184
 — und Magnesium, Z 152
 — und seine Legierungen, Die spektrographische Betriebsanalyse, 248
 Aluminiumlegierungen, Neue — mit geringen Zusätzen von Beryllium, Z 48
 Aluminisiertes Stahlblech, Eigenschaften und Anwendungen, Z 48
 Aluminium-Schrott, Deutsche Verfahren zur Raffination, Z 184
 Ameisensäure, Kolorimetrische Mikromethode zur Bestimmung, Z 167
 Amylopectine, La constitution de l'—, V 204
 Amylose, Combinaisons d'addition de l'—, V 204
 — et Amylopectine, Détermination du poids moléculaire, V 204
 — La dégradation α -amylatique de l'—, V 204
 Analytica Chimica Acta, 94
 Analyse inorganique semi-quantitative, Contribution à l'étude d'une méthode, Z 67
 Antibiotika als pflanzliche Plasmagifte, Z 171
 — aus Flechten, Z 171
 — *in vitro*, Über den Wirkungsscharakter verschiedener —, Z 154
 Antihistaminiques de Synthèse, V 180
 Antimon in Aluminiumlegierungen, Kolorimetrische Bestimmung mittels Kaliumjodid und Thioharnstoff, Z 94
 Association des Chimistes de Genève, 164
 Ätherperoxyde, Die Gefahr der —, 246
 Atom- und Molekülspektren, V 17
 Atome, Wirkliche und scheinbare Raumerfüllung der —, V 148
 Atomenergie für die Friedenswirtschaft, Z 167
 Atomforschung, V 133
 Atomphysik, Fortschritte der —, V 16
 Autoklavenbau, Entwicklungstendenzen im —, 71
 Azofarbstoffe, Farbreaktion gewisser Klassen mit Kupfer, Z 166
- Barium und Strontium, Quantitative Trennung von —, Z 150
 Basenaustauschmassen, Versuche mit —, Z 20
 Betriebsoperationen, Literaturbericht über —, Z 94
 Beugung der Elektronen und ihre Anwendungen, Z 150
 Beurre CO₂, La machine à —, Z 233
 Biochemie, Fortschritte auf dem Gebiete der —, V 135
 Biochemische Vereinigung, Berner —, 133
 Biochimica et Biophysica Acta, 94
 Biogene Arzneimittel und biochemische Forschung, B 46
 Biologische Strukturen, Erforschung mit Hilfe des Elektronenmikroskops, V 136
 Blei, Die Bestimmung von Blei in Kupfer, Nickel und Cobalt durch Dithizon, Z 48
 Bleiche, Die optische Bleiche mit Tinopal BV, Z 168
 Blutbestandteile, Chemische, physiologische und immunologische Eigenschaften von Blutbestandteilen und ihre klinische Verwendung, V 164
 Bücherbesprechungen, 23, 46, 93, 155, 172, 187, 207
 Butadien aus Alkohol, Gewinnung von —, Z 152
 Butadien-Styrol-Polymerisation, Kontinuierliche Herstellung von —, Z 154
 n-Butan, Isomerisierung mit Aluminiumbromid als Katalysator, Z 20
 2,3-Butandiol aus Mais, Klärung von säurehydrolysiertter Maische oder von vergorener Flüssigkeit bei der Gewinnung von —, Z 23
 Butyl-, tert., und Isopropylalkohol, Prüfung von —, Z 205
- C₄-Kohlenwasserstoffe, Extraktivdestillation mit Furfural zur Trennung und Reinigung von —, Z 184
 Caoutchouc synthétique américain du type GR-S, et notamment des produits vulcanisés qui en dérivent, Contribution à l'étude des caractéristiques du —, 34
 — Variation de la chaleur spécifique en fonction de l'élongation, Z 123
 β -Carotin in Bataten und daraus hergestellte Produkte, Bestimmung des Gesamt—, Z 48
 Carbonate de calcium, Dissoziation en présence de gaz inerte, V 118
 Carboxylgruppe aliphatischer Säuren, Über die katalytische Reduktion der —, Z 121
 Charges des papiers et cartons, Etudes sur les —, Z 96
 Cellulose-Ester, Ihre Zusammensetzung, Verwendung von Gleichungen und Nomogrammen, Z 19
 Cellulosebestandteile, nitrierte — des Holzes, Messung der Kettenlänge, Z 21
 Celluloselösungen in Kupfer-II-äthylendiamin, Viskositätsmessung von —, Z 94
 Chemiker-Koloristen, Sektion Schweiz des Internationalen Vereins der —, 148, 179
 Chemische Gesellschaft, Basler — —, 18, 148
 — —, Berner — —, 92, 148, 179
 — —, Schweizerische — —, 116, 202
 — — Zürich, 45, 90, 119, 149, 180
 chemischen Industrie in Basel, Die wirtschaftliche Bedeutung der —, 157
 Chemische Industrie und ihre Nebenprodukte, B 46
 Chemische Union, Internationale —, 84
 Chemotherapeutika und Antibiotika, Die Abschirmungsfunktion der —, Z 122
 Chemotherapie, Anwendung experimenteller Ergebnisse auf praktische Fragen der —, Z 186
 Chinon, pflanzliches, Spektrographische Methoden zur Konstitutionsbestimmung, V 164
 Chinone, Die Biochemie der —, Z 186
 Chloratsprengstoffe, Über die Entwicklung, 80
 Chlorechtheit von Färbungen, Ein neues Verfahren zur Erhöhung der —, Z 168
 Chlorierung, Photosensibilisierung der —, Z 207
 Chromatographie, Bedingungen, welche die Adsorptionsfolge organischer Verbindungen in der TSWETTSchen Säule beeinflussen, Z 67
 Chronik, 14, 40, 64, 114, 131, 146, 163, 199, 228, 252
 Contribution à l'étude des caractéristiques du caoutchouc synthétique américain du type GR-S, et notamment des produits vulcanisés qui en dérivent, 34
 Contribution to the Knowledge of the Influences of Gonadotropic and Sex Hormones on the Gonads of Rats, B 155
 Curare-Alkaloide aus Calebassen, Z 66, Z 233
 Curare, Über —, Z 232
 Cyanidmengen, Nachweis und Bestimmung kleinster —, Z 182
 Cyclohexan für spektroskopische Zwecke, Bereitung von —, Z 232
- DDT, Herstellung von technischem —, Z 96
 — in Milch aus dem organisch gebundenen Chlor, Bestimmung von —, Z 151
 — in Milch und fetthaltigem Material, Kolorimetrische Bestimmung von —, Z 151
 — -Synthese mit Chlorsulfonsäure als Kondensationsmittel, Z 233
 Diazoverbindungen, insbesondere von Diazodinitrophenol, Analyse von —, Z 205
 β -Dicarbonyl-Verbindungen, Bestimmung von —, Z 182
 Dienkohlenwasserstoffe, Emulsionspolymerisation, Z 154
 Differential- und Integralrechnung, Vorlesung über —, B 68
 Dimethyl-Siloxan-Polymere, Dielektrische Konstanten, Z 67
 o-Diphenole, Das Molybdat des Monoäthanolamins als Reagens für —, Z 166
 «Distex»-Prozeß für die Trennung von Kohlenwasserstoffgemischen, Über den —, Z 168
 Drogen, aromatischen, Trockene, wasserlösliche Extrakte von —, V 231

- Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich, Rektoratsrede 1946, V 42
- Einführung und Anleitung zu wissenschaftlichem Denken und Arbeiten, B 155
- Einführung zum ersten Jahrgang der Chimia, 1
- Eisen und Stahl, Die Gewinnung von Eisen und Stahl mit sauerstoffreicherer Gebläseluft, Z 206
- Elektrochemie, B 155
- , Aufgaben und Probleme der neuzeitlichen —, 213
- Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Vorgänge in der positiven Akkumulatorplatte, V 117
- , Über eine neue Präparationsmethode für —, Z 183
- Elektroschmelzöfen, Z 206
- Emersol-Verfahren, Z 121
- Emissionsspektalanalyse, Die Entwicklung des Funkens in der —, V 164
- Emulsionen, instabile, Beschleunigung der Klärung, Z 20
- Enniatin, ein neues, gegen Mykobakterien wirksames Antibiotikum, Z 186
- , Über die Chemie des —, Z 233
- Enzympräparate aus cellulosezeretzenden Bakterien, Z 21
- Erdölprodukte, Entstehen elektrischer Ladungen beim Mischen mit Luft, Z 95
- Erdölvorkommen, Entstehung und Bedeutung der wichtigsten —, V 165
- Escherichia coli, Isolement et caractérisation du bactériophage T 2, Z 122
- Etain, Dosage par la chloramine T, Z 19
- Fadenmoleküle in Lösung, Gestalt und Formzähigkeit, 45
- Färberei als wissenschaftliches Problem, 77
- Farbstoffe bzw. Färbungen, Vorschlag zu einem System zur Prüfung und Bewertung der Echtheitseigenschaften von —, Z 231
- Farbenfabrikation und Wissenschaft, Z 183
- Fasermaterialien und deren Verunreinigungen, Untersuchungen über die Einwirkung von Fermenten auf verschiedene —, 57
- Féculerie, Procédés nouveaux et matériel en —, Z 234
- Fédération Internationale Pharmaceutique, 229
- Feingewebe, Versuche zur Prüfung und Beurteilung, Z 167
- Fermente, Vitamine als ihre Bausteine, 3
- , Untersuchungen über die Einwirkung auf verschiedene Fasermaterialien und deren Verunreinigungen, 57
- Fettsäuren, freie — in Trockeneipulvern, Bestimmung, Z 67
- Fibres artificielles, Sur quelques propriétés particulières des —, V 202
- FIECHTER, Prof. Dr. Fr. (Bild), 193
- Films minces des Huiles de Graissage et Application à la détermination de l'Onctuosité, Structures des —, V 91
- Fischer, +GF+-Mitteilungen, B 187
- Fluor-Chemie, Z 151
- Fluor und Chlor in organischen Verbindungen, Bestimmung von —, Z 167
- und Fluorverbindungen, Chemie des —, Z 152
- Fluorgewinnung, -handhabung und -entfernung, Z 152
- Fluorkohlenwasserstoffe, Ausbau der technischen Verfahren zur Gewinnung von —, Z 152
- Fungizide Wirkung von Diphenolen als Mehlaubekämpfungsmittel bei Baumwollerzeugnissen, Z 21
- GR-S und natürlicher Kautschuk, Weichmachen von —, Z 154
- Galvanische Elemente mit Verwendung von Magnesium, 141
- Galvanotechnik, Die kathodische Abscheidung der Metalle aus wässrigen Lösungen und ihre praktische Anwendung in der —, 213
- Gase, Abänderung des Gesetzes übereinstimmender Zustände realer —, Z 20
- «Gel-Lack», Technik zur Herstellung von Schutzüberzügen, Z 97
- Genève et la chimie du XIX^e siècle, V 253
- Gentisinalkohol neben Patulin aus dem Kulturfiltrat eines Penicillium-Stammes und über einige Derivate des Gentisinalkohols, Isolierung von —, Z 96
- , Darstellung und antibakterielle Wirksamkeit einiger im Kern substituierter Derivate des —, Z 96
- Glycerin, Über die Nitrierung des —, V 205
- Hämone, Einführung in die Chemie der —, V 255
- Harz-Pigment-Färbemethode, Neue —, Z 122
- Hautkrankheiten, parasitäre —, perorale Behandlung, Z 123
- Hexachlorcyclohexan (666) in imprägnierten Stoffen, Bestimmung von —, Z 205
- Histochemische Analyse mit langwelligen Röntgenstrahlen, Z 182
- Hochdruck-Kohlenvergasung in Deutschland, Z 95
- Hochdruckhochöfen, Z 206
- Hochfrequenzheizung — Infrarottrocknung, B 207
- Holz, Der chemische Aufbau, Z 21
- Holzverzuckerungsverfahren, Das MADISON- —, Z 97
- Hydrochinon, Darstellung und antibakterielle Wirkung einiger heterocyclischer Derivate des —, Z 96
- Hydroxy-2-naphthoquinone-1,4, Synthese de nouveaux dérivés de l'—, V 203
- Hydrures de fer et de nickel, Sur l'existence des —, V 203
- Hygiène alimentaire moderne, B 93
- Hyperizin, Über das färberische Verhalten, Z 49
- ILG, KONRAD, Festgabe zum 70. Geburtstag, B 207
- Industrieabfälle, Z 167
- Industrielle Unternehmungen, Organisation und Führung, B 207
- Infrarotstrahlen in der Textilindustrie, Die Anwendung, Z 151
- Insektenvertilgungsmittel, Fortschritte auf dem Gebiete der Insektenvertilgungsmittel während des Krieges, Z 170
- Internationale Chemische Union, 84
- Isoliermaterial aus Papier mit chlorierten Imprägnierungsmitteln, Z 49
- isotopes radioactifs artificiels, De l'emploi d'— dans le but d'exercer un effet radiobiologique localisé, Z 171
- Isotopic Compounds, Chemical Properties, V 90
- Kaffee-Extrakte und -Pulver, Z 162
- Kalkstickstoff, Vergiftungen durch den Kunstdünger —, Z 234
- Katalasen, Die —, V 255
- «Katarol»-Verfahren, Z 168
- Kathodische Abscheidung der Metalle aus wässrigen Lösungen und ihre praktische Anwendung in der Galvanotechnik, 213
- Kautschuk, Die mechanischen Eigenschaften, Z 22
- , Diffusionsmessungen an —, V 119
- , Verwendung von Lignin zur Verstärkung von —, Z 169
- Keramische Produkte mit hoher Dielektrizitätskonstante, Z 48
- Kernphysik und Naturerkenntnis, V 165
- Keratin, Querbindungs- und Polymerisationsreaktionen in —, V 179
- Ketone, Die Enolgehalte einfacher —, V 117
- Kieselsäurefolien für Elektronenmikroskopie, V 117
- Kobalt in rostfreiem Stahl, Kolorimetrische Methode zur Bestimmung von —, Z 167
- Kohle, Aktive — aus chlorierter Kohle, Z 20
- Kohlenoxyd aus Gasgemischen, Über ein Absorptionsmittel zur Auswaschung und Gewinnung von —, 125
- Kohlenwasserstoffe, Gesättigte, Nitrierung in der Dampfphase, Z 206
- Kollergänge, Neue Beobachtungen über die Arbeit, Z 169
- Kolorimetrie, V 18
- Konserven, Der Nährwert von —, Z 234
- kosmisches Weltbild, Ein neues —, B 155
- Korrigenda, 70, 124, 258
- Korrosionsverhalten des Aluminiums als Werkstoff in der chemischen Industrie, 74

- Kulturpflanzen, landwirtschaftlichen, Über die Reservestoffbildung in —, Z 123
- Kunststoffe, Durchsichtige —, Z 172
- Kurs über optische Methoden, V 16
- Laboratoriumsgeräte und Apparate, 38
- Langbeinit, Förderung und Behandlung, Z 94
- Laugen, Entfernung von Kohlenstoff aus heißen —, Z 21
- Leichtmetall in der Textilindustrie, Z 152
- Leichtmetalle, Eine neue Verbindungsart für —, Z 154
- Lichtabsorption, Die Bedeutung der Lichtabsorption für die Erforschung der Elektrolyte, V 18
- Lichtechtheitsmaßstab, Neuer —, herausgegeben von der American Association of Textile Chemists and Colourists, Z 21
- Lignin in der Landwirtschaft, Verwendung von —, Z 234
- Ligninsulfosäure und ihre technische Verwertung, Z 49
- Lokalanästhetika, Neue Untersuchungen über —, V 229
- Löslichkeit organischer Flüssigkeiten, Der Einfluß von Seife auf die gegenseitige —, Z 20
- Luft, Flüssige, fraktioniertes Destillieren, Z 184
- Magnesium, Galvanische Elemente mit Verwendung von —, 141
- in Magnesiumcarbonat-Erzen, Volumetrische Bestimmung von —, Z 19
- MARGGRAF, ANDREAS SIEGMUND, und zweihundert Jahre Rübenzucker, 82
- Matrizentheorie, eine Hypothese der Eiweißbildung, V 179
- Melocol, Über die Eigenschaften und die Anwendung von —, Z 172
- Mercure pulvérulent à partir d'amalgame de sodium, Formation de —, Z 203
- Metalle in feuchten Dämpfen der Halogenwasserstoffsäuren, Über den Angriff der —, Z 48
- Metallurgisch-mikrochemische Verfahren in der Leichtmetallindustrie, 94
- Methionine to Cystine, The Mechanism of the Conversion of —, V 181
- Méthyl-3-linalols, méthyl-3-citrals et méthyl-6-ionones, Etudes dans la série des —, V 202
- Micro-Analyse organique quantitative, Z 47
- Mikrobestimmung organischer Stoffe durch direkte und indirekte Titanometrie, Z 166
- Milchsäure aus verdünnten Lösungen, Gewinnung von —, Z 97
- Molécules organiques, Structure électronique et pouvoir cancérogène des —, Z 184
- Molekulardestillation im großen, Z 183
- Molekularstrahlen, Die Methode der —, V 91
- Monoalkylbenzole, Herstellung durch Alkylierung in der Dampfphase mit Kieselsäure-Tonerde-Katalysator, Z 153
- Morphin in Lösung in Gegenwart von andern Mohnalkaloiden, Bestimmung von —, V 231
- Muscone, Une nouvelle synthèse de la —, V 202
- Nahrung, Über die optimale Zusammensetzung der —, V 43, Z 186
- «Napalm» (Aluminiumseife), Z 20
- 1,4-Naphtochinon aus Naphtalin, Über die katalytische Herstellung von —, Z 121
- Natrium-Carboxymethylcellulose, Bestimmung des Substitutionsgrades von —, Z 120
- Natrium, Qualitativer Nachweis, Z 166
- Natriumpolyphosphate, Hydrolyse von —, Z 120
- Naturforschende Gesellschaft in Basel, 43
- — Bern, 165
- — Zürich, 90
- Nephelometrie, V 18
- Neue Schweizer Patente, 25, 49, 70, 97, 124, 139, 156, 175, 188, 211, 236, 258
- Nickel, Schnellbestimmung kleiner Mengen mit Dithizon, Z 47
- Nucleinsäure, Über den Abbau bei der Isolierung aus Kalbsthymus, V 117
- Oestrogenen, Über eine neue Klasse von —, V 149
- Optische Methoden, Kurs über —, 16
- Organische Chemie, V 134
- p-Oxy-azo-Farbstoffe, Zur Kenntnis der —, Z 95
- Patente, Neue Schweizer —, 25, 49, 70, 97, 124, 139, 156, 175, 188, 211, 236, 258
- Pâtes alimentaires, La fabrication industrielle des —, Z 234
- Pektin aus Apfeltrestern, Z 67
- Pektinabbau, enzymatischer, Über die Kinetik des —, Z 67
- Pektinhaltige Säfte in der Getränkeindustrie, Über die Filtration von —, Z 154
- Pektinstoffe, Übersicht über die Chemie und Physik und Besprechung der neueren Literatur 1937—1946, 27, 51
- Penicillin-Isolierung, Z 66
- , Versuchsanlage für das Tankverfahren zur Gewinnung von —, Z 22
- Penicillin-ähnliche, acylierte Dipeptide, Synthese, Z 66
- Penicillinherstellung, Molke und andere Naturstoffe als Substrate für Penicillien bei der —, Z 22
- Penicillin-Präparaten, Jodometrische Bestimmung von —, Z 94
- Petroleumverarbeitung als moderne Grundlage der organischen Großindustrie Amerikas, Neue Verfahren auf dem Gebiet der —, 239
- Persäuren, aliphatischen, Oxydation mit —, Z 207
- Pharmacopoea Helvetica, Kommentar zur —, B 155
- Phenol, Synthetisches —, Z 207
- Phenolphthaleinlösung, Herstellung von —, Z 167
- Photometrie, V 18
- Physikalische Chemie, B 68
- Physikalische Gesellschaft Zürich, 90, 91, 180
- Physiologie, Einführung in die experimentelle chemische —, B 24
- Pigmentdruck in den Kriegsjahren, Sammelbericht über —, Z 153
- Polyäthylenglycole, Feste, Ihre Bestimmung in biologischem Material, Z 151
- Polycyclic Compounds, The Syntheses of —, V 149
- Polygalakturonsäure, Über Ester der —, Z 172
- Polymere aus Dimethylstyrol und Vinylfettsäureestern mit Butadien, Z 22
- Polytetrafluoräthylen, ein hitze- und chemikalienbeständiger Kunststoff, Z 66
- Préface, Chimia, 1
- Pulvermetallurgie, Z 167
- Pulversysteme, technische, Zur Berechnung des chemischen Umsatzes aus der exakt bestimmten Reaktionsgeschwindigkeit, 105
- Pyridin-4-carbonsäure-Derivate, Zur Kenntnis lokalanästhetisch wirksamer —, Z 171
- Quarz-Mikrogramm-Waage, Z 232
- Quecksilber- und Halogendampf oberhalb 1000° C, Thermisches Gleichgewicht zwischen —, V 118
- Reaktionsgeschwindigkeit, Zur Berechnung des chemischen Umsatzes in technischen Pulversystemen aus der exakt bestimmten Reaktionsgeschwindigkeit, 105
- , Übertragung von im Laboratorium ermittelten Daten auf den Großbetrieb, Z 48
- Referate (Zeitschriften), 19, 47, 66, 94, 120, 150, 166, 182, 205, 231
- Rohbenzin nach dem «Fluid Catalyst Cracking»-Verfahren, Z 121
- Rohkautschuk, Gewinnung von —, Z 232
- RÖNTGEN, WILHELM C., B 23
- Rübenzucker, 82
- RUPE, Prof. H., Zum 80. Geburtstag, 12
- Salpetersäure, HNO₃—Ca(NO₃)₂—NH₄NO₃—H₂O, Sur le système —, Z 116

- Saponine und ihre Bestimmung, Beiträge zur Kenntnis der —, V 230
- Säuren, organische, Mikrotitration, Z 47
- , Trennung von — durch chromatographische Adsorption ihrer p-Phenylphenacinester, Z 19
- Schleifmittel, Neues — auf Grundlage von Aluminiumoxyd, Z 120
- Schreibweise chemischer Vorgänge, 178
- Schutzkolloide, Z 95
- Schwefelsäure auf Gespinstfasern, Die Wirkung von —, Z 153
- Schwefelverbindungen in Vulkanisaten, Z 96
- Schwefelwasserstoff aus Schwefeldioxyd und Methan, Z 48
- Schweizerischer Chemiker-Verband, Mitteilungen, 15, 41, 65, 87, 115, 147, 163, 201
- Schweizer Mustermesse 1947, Standbesprechungen, 101
- Seidenfibroin, Über die Molekülgröße des —, V 92
- Seifenartige Stoffe, Theorie und Praxis der ionogenaktiven und ionogeninaktiven —, Z 169
- Sennagluside, Die kolorimetrische Bestimmung der —, Z 151
- Silber, Zur katalytischen Abscheidung von —, V 202
- «Silicones», neue Stoffe zwischen der organischen und der anorganischen Chemie, Z 232
- Silikose, Aluminium-Therapie der —, Z 154
- , Behandlung der Silikose mit Aluminiumpulver, Z 154
- in der Schweiz als wichtigste Berufskrankheit, Stand und Bedeutung der —, Z 153
- Siliziumharze, Ihre Herstellung und mögliche Verwendung in der Textilindustrie, Z 123
- Sodium, Recherche qualitative du —, Z 120, Z 166
- Société Helvétique des Sciences Naturelles, 253
- Sonnenbrand, Schweiß- und wasserresistente Schutzmittel gegen —, Z 22
- Sonnenschutzmittel, Absorptionsspektrophotometrische Untersuchungen, 109
- Spektralanalyse, Schweizerische Arbeitsgemeinschaft für —, 164
- Spektrographie, ihre Geschichte, Entwicklung und Anwendung in der Chemie, V 254
- Spektrophotometrie, Kapillare Absorptionzellen in der —, Z 232
- Stabilisatoren in Polymeren durch Ultraviolett-Absorption, Qualitative Bestimmung einiger —, Z 19
- «Staywood», Hitzestabilisiertes Holz, Z 23
- Stadtgas, Die Entgiftung, V 119
- Stéroïdes, Sur quelques réactions de fluorescence dans la série des —, V 203
- Streptomycin, Z 122
- Sucres méthylés isomères, Séparation chromatographique des —, Z 183
- Sulfitlauge bei verschiedenen Kochungsbedingungen, Die gerbenden Eigenschaften von —, Z 169
- Sulfonamide, Allgemeine Betrachtungen und Reagensglasversuche zur lokalen Sulfonamid-Therapie, Z 170
- Technik und Kultur, V 42
- Technischer Verein Winterthur, 119
- Tetraäthylblei in Benzin, Mikrobestimmung von —, Z 166
- Tetraäthylpentamin als kolorimetrisches Reagens für Kupfer, Z 206
- 1,2,3,4-Tetrahydro-2-naphthol in imprägnierten Kleidern, Bestimmung von —, Z 206
- Textilhilfsmittel, seifenartige, Die neuzeitliche Entwicklung, Z 168
- «Terylen», die neue britische Kunstfaser, Z 168
- Thiodiglykol, Ampèrometrische Titration mit elektrolytisch hergestelltem Brom, Z 167
- Thioloiprivate Substanzen, Z 66
- Thyrothricin, Versuche zum Löslichmachen und Entgiften, Z 233
- Titration, konduktometrischen, Apparat zur raschen —, Z 182
- Tonerde, aktive, Herstellung und Eigenschaften, Z 183
- aus Lehm, Gewinnung, Z 94
- , Herstellung von Tonerde aus Lehm durch Aufschluß mit Salzsäure, Z 206
- Triphosphor- und Pyrophosphorsäuren in Gegenwart von Ortho- und Metaphosphorsäure, Bestimmung, Z 166
- Triphthaloyl-benzole als Ausgangsmaterialien für grüne Küpenfarbstoffe, Darstellung einiger substituierter —, Z 153
- Trocknen mittels infraroter Strahlen, Z 151
- Trocken-Zerkleinerungsmaschinen, Moderne, hochwirksame —, Z 20
- Übersicht über die Chemie und Physik der Pektinstoffe und Besprechung der neueren Literatur 1937—1946, 27, 51
- Ultrarot-Spektroskopie, V 17
- — in der Chemie, Anwendung, V 150
- Ultraschall und seine Anwendung in der Chemie, V 148
- Union internationale de Chimie, 177
- Usninsäure, Antibakterielle Wirkung auf Mykobakterien und andere Mikroorganismen, Z 171
- Ventile, charakteristische Merkmale der automatischen Kontrolle durch —, Z 48
- Versammlungen, Kongresse, 18, 42, 90, 116, 133, 148, 164, 202, 229, 253
- Verzuckerung von Getreidemaischen durch Malz, Schimmelpilz als Beigabe bei der —, Z 23
- Vinyl-Alkyl-Äther, Z 153
- Viskose Flüssigkeiten, Verdünnungsoptimum bei der Filtration, Z 120
- Vitamin A in Fischleber-Ölen mit aktiviertem 1,3-Dichlor-2-propanol, Bestimmung von —, Z 166
- — in Fischlebertranen, Tocopherole als oxydationshindernde Mittel für —, Z 171
- Vitamine als Bausteine von Fermenten, 3
- in der Medizin, V 135
- Vitamingehalt pharmazeutischer Präparate, Typmuster zur Kontrolle des —, V 230
- Vitamins A, Synthese des —, V 203
- Vorgänge bei hohen Drucken und Temperaturen, V 119
- Vulkanisieren von GR-S mit Halogenverbindungen, Z 123
- von Kautschuk mit Schwefel, Z 232
- VAN DER WAALSSche Gleichung für reale Gase, Eine verallgemeinerte —, Z 19
- Wasserstoffbrücken im festen Zustande, V 180
- Wasserdampfpermeabilität, Temperaturabhängigkeit, Z 49
- Werkstoffkunde, Allgemeine —, B 172
- Wind, Der Wind in der Technik, V 165
- Wirkstoff (Vitamin-T-Komplex), Ein neuentdeckter —, Z 233
- Wirtschaft, 24, 46, 68, 137, 173, 188, 208, 235, 256
- Wirtschaftliche Bedeutung der chemischen Industrie in Basel, 157
- Wolfram, Molybdän und Vanadium für sich und neben Eisen mit 8-Oxychinolin, Zur quantitativen Bestimmung, Z 19
- Wolle, nicht filzende, Methoden zur Herstellung, Z 121
- , Schrumpffreimachen von —, Z 169
- Wuchsstoff «NR», Der neuro-regenerative —, Z 171
- Zahnpasten, Chemische Zusammensetzung und physiologische Wirkung von —, Z 233
- Zellstoffe aus Schälspänen des Fichtenreppelholzes, Z 95
- Zellstoff, Papier und verwandte Produkte aus Holz in Westdeutschland, Herstellung, Z 122
- Zellteilung, Chemische Beeinflussung, Z 186
- Zellwolle, Die Faserquellung in ihrer Bedeutung für das färberische Verhalten, Z 49
- Zicral, Eine neue Aluminiumlegierung sehr hoher Festigkeit, Z 95
- Zucker und Melassegärung, Die Bestimmung einiger Produkte der —, Z 47
- Zustandsgleichung, Verallgemeinerte — für reale Gase, Z 20
- Zyklonsprühtürmen, Gasabsorption und -befeuchtung in —, Z 206
- Zytoplasma, Über den Feinbau, 224

EINFÜHRUNG

Mit dem Wachsen eines Verbandes wird das Verlangen nach einem eigenen Publikationsorgan wachgerufen, besonders wenn die Mitgliederzahl innert weniger Jahre so stark ansteigt wie beim Schweizerischen Chemiker-Verband, dem heute rund 500 Chemiker angeschlossen sind. Nachdem sich auch noch der Wegfall verschiedener Fachzeitschriften, die in den schweizerischen Laboratorien größte Verbreitung gefunden hatten, in immer stärkerem Maße geltend macht, beschloß der Verband in seiner außerordentlichen Generalversammlung vom 19. Oktober 1946 in Basel einstimmig, mit Beginn des Jahres 1947 unter dem Namen

CHIMIA

im Selbstverlag eine Zeitschrift herauszugeben.

In der CHIMIA wird das gesamte Gebiet der praktischen Chemie behandelt. Sie setzt sich das Ziel, der Fortbildung des Chemikers (und verwandter Berufsarten) zu dienen, sie orientiert über Fortschritte der wissenschaftlichen und der praktischen Chemie, über Wirtschafts-, Patent-, Berufs- und Standesfragen und will den Chemiker auch durch Referate, Rezensionen, Sitzungs- und Verhandlungsberichte auf dem laufenden halten. Es werden auch Arbeiten von Ausländern veröffentlicht. Hingegen sollen durch die CHIMIA die Interessen der HELVETICA CHIMICA ACTA in keiner Weise betroffen werden.

Die in die CHIMIA aufzunehmenden Arbeiten sind in einer der Hauptlandessprachen oder in englischer Sprache zu verfassen und dürfen noch nicht an anderer Stelle in gleicher Form und mit dem gleichen Titel veröffentlicht worden sein.

Die CHIMIA wird von einer Redaktionskommission geleitet, der Vertreter der Wissenschaft und der Industrie angehören.

Im gegenseitigen Übereinkommen zwischen dem Rascher Verlag (Zürich) und dem Schweizerischen Chemiker-Verband stellte die «Schweizer Chemiker-Zeitung und Technik-Industrie» auf Ende des Jahres 1946 ihr Erscheinen ein und der Rascher Verlag übernahm den Kommissionsverlag der CHIMIA. Den bisherigen Bezüglern der «Schweizer Chemiker-Zeitung» wird fortan an deren Stelle die CHIMIA zugestellt werden.

PRÉFACE

Le développement d'une Association entraîne le désir de créer une publication personnelle, appropriée à son but, tout spécialement lorsque le nombre de ses membres s'est fortement accru, en peu d'années, comme c'est le cas pour l'Association professionnelle suisse des chimistes qui compte actuellement près de 500 membres. De plus, la disparition de différentes revues de la branche chimique qui avaient trouvé une grande diffusion dans les Industries et Laboratoires suisses, ont conduit notre Association à décider à l'unanimité des membres présents, lors de son Assemblée générale extraordinaire du 19 octobre 1946 à Bâle, d'éditer elle-même un périodique sous le nom de

CHIMIA

Ce périodique traitera tous les domaines de la chimie pratique. Son but est de se vouer au développement de la chimie et de ses branches annexes. Il renseignera ses lecteurs sur tous les progrès de la chimie pure et appliquée, ainsi que sur les questions économiques, les brevets, les questions professionnelles et sociales. Par des comptes rendus, il tiendra de même les chimistes au courant des débats et résultats des congrès et réunions scientifiques ou techniques. Il publiera aussi des travaux d'étrangers. Bien entendu, les intérêts et prérogatives des HELVETICA CHIMICA ACTA ne seront lésés en aucune façon par CHIMIA.

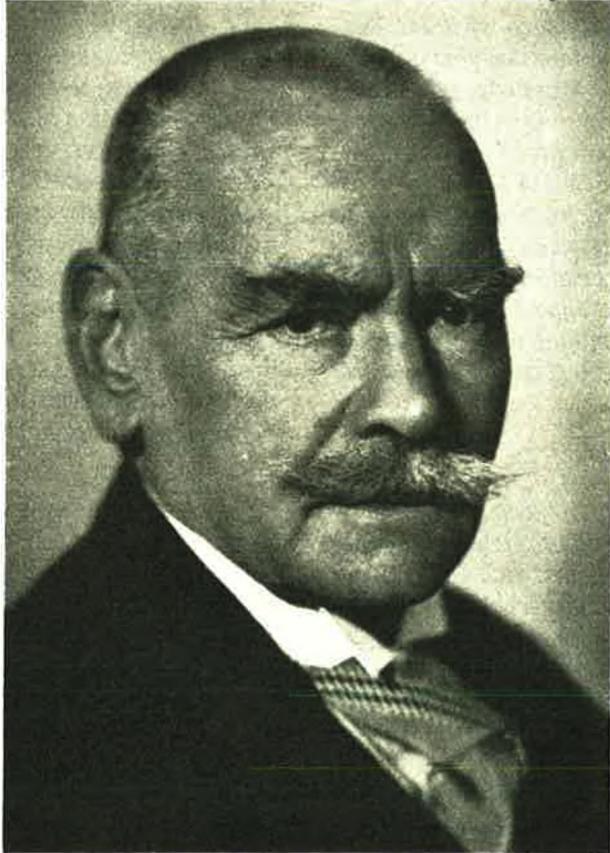
Les articles destinés à CHIMIA devront être rédigés dans l'une de nos langues principales ou en anglais et ne devront pas avoir paru ailleurs avec le même titre et sous la même forme.

CHIMIA sera placée sous la direction d'une Commission de rédaction comprenant des représentants des milieux scientifiques et industriels.

A la suite d'un accord intervenu entre le Rascher Verlag (Zurich) et l'Association professionnelle suisse des chimistes, le «Schweizer Chemiker-Zeitung und Technik-Industrie» cessera sa parution à la fin de l'année 1946. La maison Rascher reprend le «Kommissionsverlag» de CHIMIA. Dorénavant, les abonnés du «Schweizer Chemiker-Zeitung» recevront à sa place le CHIMIA.

P.-D. Dr. H. Mohler, Zürich, Präsident des S.Ch.V.

Dr A. Ferrero, Genève, Vice-Président de l'A.S.C.



Prof. Dr. Hans Rupe (Basel) zur Feier seines 80. Geburtstages

(Vergleiche den Artikel auf Seite 12)

Photo A. Teichmann †, Basel

Vitamine als Bausteine von Fermenten

Von P. Karrer

Zu einer Zeit, als man über die stoffliche Natur der Fermente noch sehr wenig wußte, haben PERRIN (1905) und im besondern MATHEWS und GLENN (1911) die Trägertheorie der Enzymwirkung entwickelt, die dem damaligen Stand der Forschung weit voraus-eilte.

“What we ordinarily call an enzyme such as invertase, diastase, pepsin, etc. is a combination of a colloid with an active principle. The active principle is the enzyme itself and should of course be called the enzyme, but it has happened that the substances isolated as enzymes have been generally the combination of the active principle with the inert substance, colloidal in nature.

The colloidal part of the molecule which is inert might with propriety be called the zymophore or ferment bearer, since in cells most of the enzymes are probably thus united or borne, but as this word has been used by EHRLICH to designate the active principle itself, we may call the colloid simply the carrier or bearer, and the active principle the enzyme or Kinase.” (MATHEWS und GLENN.)

Heute wissen wir, daß die von den genannten Autoren entwickelte Theorie für die meisten Fermente zu Recht besteht. Die kolloide «Trägersubstanz» oder das «Apoferment» scheint stets ein Eiweißkörper oder zusammengesetzter Eiweißstoff (Proteid) zu sein, während die Wirkungsgruppe oder «prothetische Gruppe» oder das «Coferment» niedermolekularen Charakter besitzt. Wir wissen auch, daß sich das-selbe Coferment u. U. mit verschiedenen Eiweißstoffen (Apofermenten) verbinden kann, wobei zahl-reiche Enzyme (Holofermente) entstehen, die sich durch verschiedenartige Wirkungsweise unterscheiden und auf verschiedene Substrate spezifisch ein-gestellt sind.

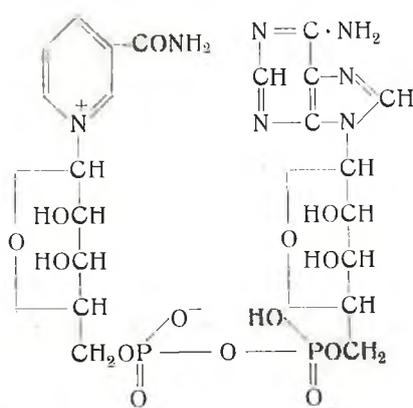
Die moderne Fermentforschung widmet sich so-wohl dem Studium der Apofermente wie jenem der

Cofermente; es liegt in der Natur der Apofermente begründet, daß ihre Bearbeitung besonderen Schwie-rigkeiten begegnet. Denn die hochmolekularen Ei-weißkörper sind der strukturellen Erforschung selbst mit modernen Methoden schwer zugänglich. Immer-hin konnten auch auf diesem Gebiet beachtliche Fort-schritte erzielt werden, insbesondere ist es gelungen, viele Apofermente (und Holofermente) in krystalli-siertem Zustand zu erhalten.

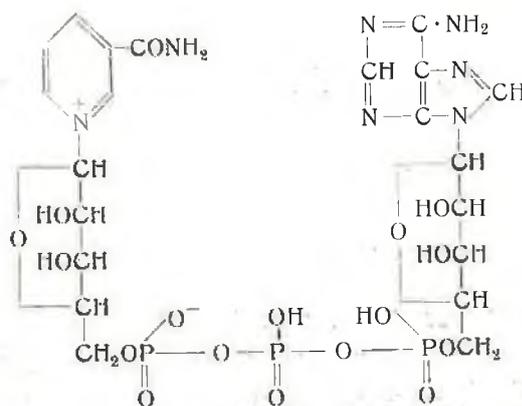
Bedeutende Erfolge hat die Bearbeitung der Co-fermente aufzuweisen. Einige Enzyme enthalten als Wirkungsgruppe oder in ihrer Wirkungsgruppe Me-talle; so die Kohlensäureanhydrase, welche die Zer-legung von H_2CO_3 in H_2O und CO_2 in den Zellen fördert, Zink; die Polyphenol- und Monophenol-oxidasen wahrscheinlich Kupfer oder Mangan, die Carboxylase Magnesium. Eisen ist ein Be-standteil der Cytochrome, der Katalase und Per-oxydase, usw. Einige dieser Metalle sind an Oxy-dations-Reduktionsvorgängen beteiligt, die von den betreffenden Fermenten ausgelöst werden, in ande-ren Fällen wissen wir nicht, wie sie ihre Wirkung entfalten.

Von besonderem Interesse ist die Tatsache, daß zahlreiche Fermente Vitamine bzw. Vitaminderivate in ihren Wirkungsgruppen enthalten; für die Rolle dieser Vitamine in den Zellreaktionen und im Stoff-wechsel ergaben sich daraus neue Gesichtspunkte. Durch die Erforschung dieser Cofermente wurde es möglich, in die Wirkungsweise von Vitaminen in der lebenden Zelle Einblick zu gewinnen und Zellreak-tionen kennenzulernen, an denen sie beteiligt sind.

Die folgenden Ausführungen beschäftigen sich mit einigen Vitaminen, die als Bausteine von Fermenten erkannt worden sind, sowie mit ihrer Aufgabe im Fermentverband. Sie gehören alle der Gruppe der wasserlöslichen Vitamine (B-Vitamine) an.



Codehydrase I



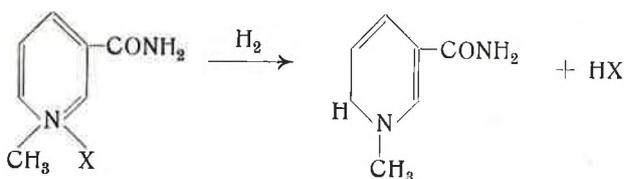
Codehydrase II

Nicotinsäureamid

Das Vitamin Nicotinsäureamid wurde von O. WARBURG¹ als Bestandteil des Ferments Codehydrase II und von H. v. EULER² als Baustein der Codehydrase I (Cozymase) entdeckt; in diesen Cofermenten ist es mit Adenin, Ribose und Phosphorsäure verbunden. (Siehe Formeln Seite 3.)

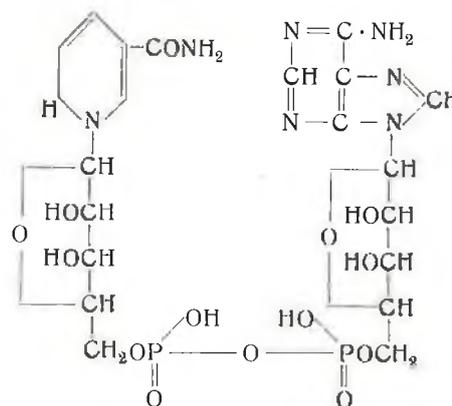
Beide Codehydrasen sind Wirkungsgruppen dehydrierender Enzyme, die aus verschiedenen Substraten Wasserstoff abspalten. Es konnte gezeigt werden³, daß diese dehydrierende Wirkung der Nicotinsäureamid-Gruppe zuzuschreiben ist.

Quartäre Salze des Nicotinsäureamids (solche liegen auch in den beiden Codehydrasen vor) besitzen allgemein die Fähigkeit, leicht Wasserstoff aufzunehmen und dabei in Dihydroderivate überzugehen:



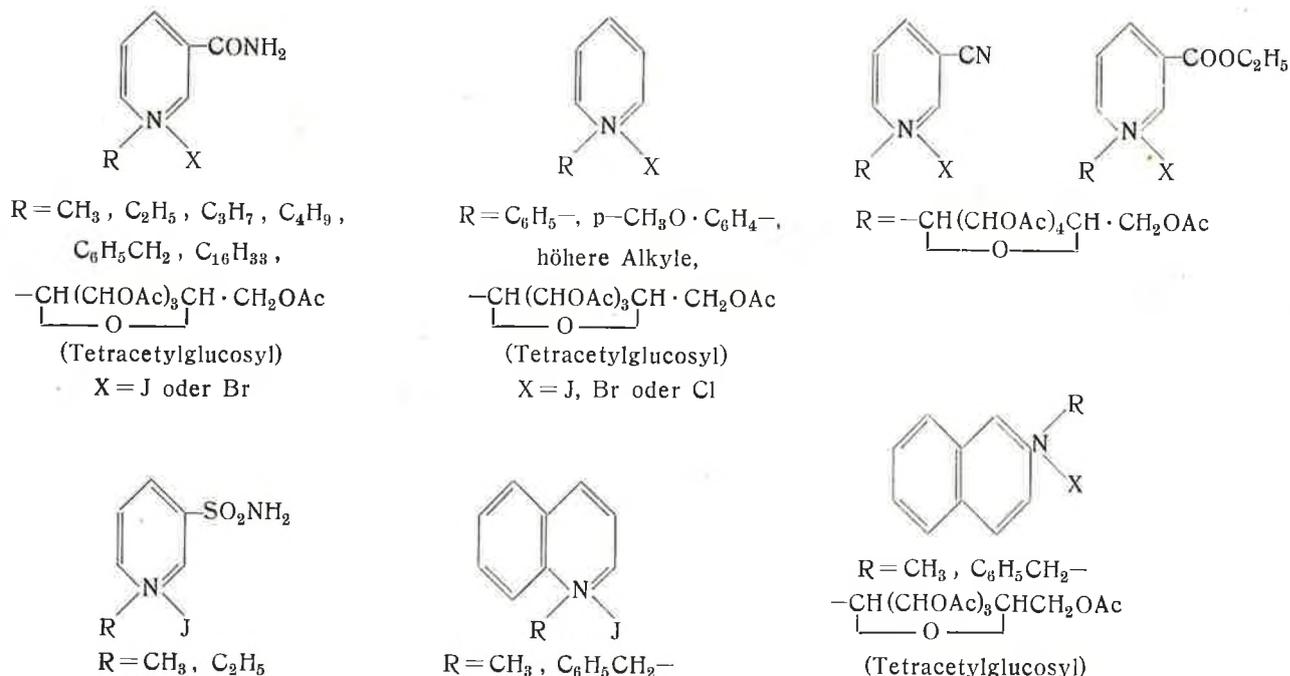
Diese Reaktion spielt sich auch an den beiden Codehydrasen ab, wenn diese einem Substrat (z. B. Hexose-6-phosphat) Wasserstoff entziehen. Die reduzierte Form der Codehydrase I besitzt demnach

nachfolgende Struktur A; sie kann die beiden aufgenommenen H-Atome an andere Substrate weitergeben und wirkt daher gegenüber letzteren als Reduktionsmittel.



Dihydro-codehydrase I
(A)

Die Reduzierbarkeit quartärer Salze von Pyridinderivaten zu ortho-Dihydroverbindungen durch Natriumdithionit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) ist eine mehrfach beobachtete, aber nicht allgemein verbreitete Eigenschaft solcher Substanzen. Die folgenden sind in unserem Institut zu o-Dihydroverbindungen reduziert worden⁴:



¹ O. WARBURG, W. CHRISTIAN, *Bioch. Z.* **275**, 464 (1935) — O. WARBURG, W. CHRISTIAN, A. GRIESE, *Bioch. Z.* **279**, 143 (1935).

² H. v. EULER, H. ALBERS, F. SCHLENK, *Z. physiol. Ch.* **237**, 1 (1935).

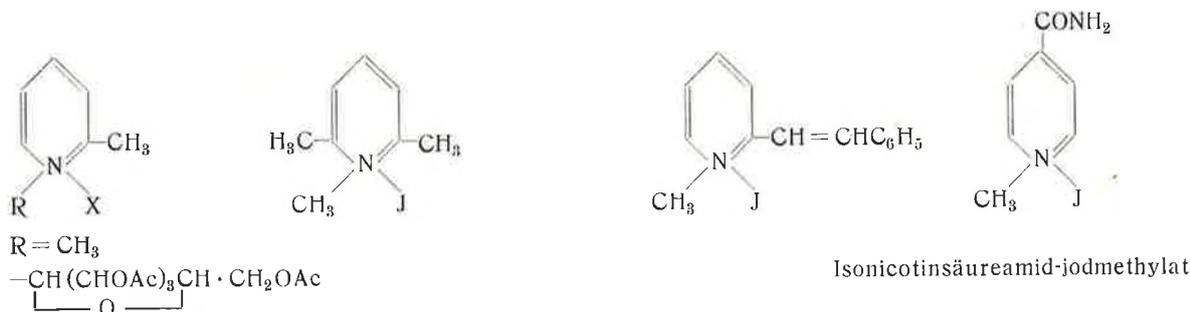
³ P. KARRER, O. WARBURG, *Bioch. Z.* **285**, 297 (1936) — P. KARRER, G. SCHWARZENBACH, F. BENZ, U. SOLMSEN, *Helv.* **19**, 811 (1936).

⁴ P. KARRER und Mitarbeiter, *Helv.* **19**, 811, 1028 (1936), **20**, 55, 72, 418, 622 (1937), **21**, 223 (1938), **29**, 1152 (1946).

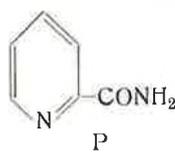
Dipyridyl-dijodmethylat liefert unter analogen Bedingungen ein merichinoides Reduktionsprodukt:



Keine Reduktion zu o-Dihydroderivaten ließ sich bei einigen Pyridiniumsalzen nachweisen, die in o-Stellung zum Stickstoff Substituenten enthalten, sowie beim Isonicotinsäureamid-jodmethylat:



Von besonderem Interesse ist die Tatsache, daß die quartären Salze des Isonicotinsäureamids durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ nicht zur Dihydrostufe reduziert werden. Aber auch α -Picolinsäureamid (P) kommt als Grundlage eines reversiblen Reduktionssystems nicht in Frage, weil eine Anlagerung von Zuckerresten an den Pyridinstickstoff dieser Verbindung nicht gelingt. So muß man feststellen, daß



die Natur von den 3 isomeren Pyridincarbonsäureamiden dasjenige herausgefunden hat, das als einziges mit Zuckern quartäre Salze bildet, die sich reversibel reduzieren lassen.

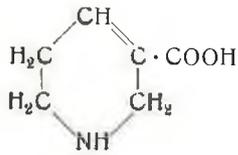
Die beiden Codehydrasen I und II sind befähigt, sich mit verschiedenen Proteinen zu Fermenten zu verbinden, die eine Reihe biologisch wichtiger Reaktionen katalysieren. Darüber orientiert folgende Zusammenstellung:

		Codehydrase
β -Oxybuttersäure \rightleftharpoons Acetessigsäure	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOH}$	I
Milchsäure \rightleftharpoons Brenztraubensäure	$\text{CH}_3\text{CHOHCOOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COCO}$	I
Apfelsäure \rightleftharpoons Oxalessigsäure	$\text{HOOCCHOHCH}_2\text{COOH} \rightleftharpoons \text{HOCCOCH}_2\text{COOH}$	I
Aethylalkohol \rightleftharpoons Acetaldehyd	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CHO}$	
Glucose \rightleftharpoons Gluconsäure	$\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CHO} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{COOH}$	I, II
Glutaminsäure \rightleftharpoons Iminoglutarsäure	$\text{HOOC} \cdot \text{CHNH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \rightleftharpoons \text{HOOC} \cdot \underset{\text{NH}}{\text{C}} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	I, II
α -Glycerinphosphorsäure \rightleftharpoons Phosphoglycerinsäure	$\text{H}_2\text{O}_3\text{POCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_3\text{POCH}_2\text{CHOHCOOH}$	I
6-Glucosephosphorsäure \rightarrow 6-Phosphogluconsäure	$\text{H}_2\text{O}_3\text{POCH}_2(\text{CHOH})_4\text{CHO} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_3\text{POCH}_2(\text{CHOH})_4\text{COOH}$	I
Citronensäure \rightarrow α -Ketoglutarsäure	$\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH} \rightarrow \text{HOCCOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	II

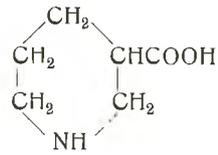
Alle diese biologisch wichtigen Dehydrierungen und Hydrierungen und vermutlich noch manche andere sind auf die Dehydrase I oder II angewiesen, womit die Bedeutung des Nicotinsäureamids für die Lebensvorgänge erwiesen wird.

Nicotinsäureamid (bzw. Nicotinsäure) kann als Wachstumsstoff für Mikroorganismen auch durch das Alkaloid Guvacin und die Hexahydronicotinsäure ersetzt werden⁵ (z.B. für Kulturen von *Staphylococcus aureus* und *Bac. proteus*).

⁵ H. v. EULER, B. HÖGBERG, P. KARRER, H. SALOMON, H. RUCKSTUHL, Helv. 27, 382 (1944).



Guvacin



Hexahydronicotinsäure

Diese beiden Verbindungen werden demnach durch Fermentsysteme der Mikroorganismen schnell zur Nicotinsäure dehydriert. *In vitro* ist diese Dehydrierungsreaktion durch Fermente bisher nicht gelungen.

Dehydrierungen von Hexahydrobenzol- und Hexahydropyridinverbindungen zu Benzol- bzw. Pyridinderivaten sind mit den gebräuchlichen Methoden des Laboratoriums nicht leicht auszuführen und erfordern in allen Fällen hohe Temperaturen. Mikroorganismen scheinen solche Reaktionen oft spielend zu vollbringen. So konnte gezeigt werden⁶, daß das für viele Bakterien und Kokken als Wuchsstoff benötigte Vitamin p-Aminobenzoesäure durch Hexahydro-p-aminobenzoesäure ersetzt werden kann, die sehr schnell zu ersterer dehydriert wird.

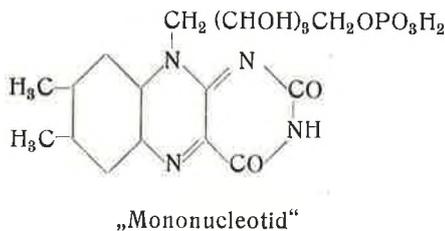
Immerhin führen die Mikroorganismen diese Dehydrierungen nicht wahllos aus, sondern offenbar nur dann, wenn sie das Dehydrierungsprodukt gebrauchen, wie dies für Nicotinsäure und p-Amino-

benzoesäure zutrifft. p-Aminobenzolsulfonsäure (Sulfanilsäure), der Grundkörper der zahlreichen bactericid wirkenden Sulfanilamidpräparate, ist für sie toxisch. Der Versuch zeigte⁷, daß eine Kultur von *Proteus vulgaris* Hexahydrosulfanilsäure nicht zu Sulfanilsäure dehydriert, d. h. nicht in den für sie giftigen Stoff umwandelt.

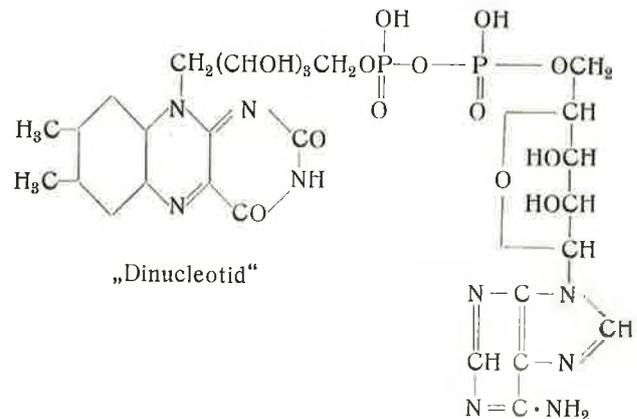
Riboflavin (Lactoflavin), Vitamin B₂

Auch das Vitamin B₂ oder Riboflavin ist Bestandteil der prosthetischen Gruppen zahlreicher Fermente, die wegen ihrer — durch das Riboflavin bedingten — gelben Farbe als «gelbe Fermente» bezeichnet werden. Sie sind, wie die vorerwähnten Dehydrasen, dehydrierende Enzyme und stehen mit den ersteren häufig in engster Beziehung, indem sie von den hydrierten Formen der Dehydrasen den labilen Wasserstoff übernehmen, d. h. diese dehydrieren.

Wir kennen zwei «gelbe» Cofermente, welchen Riboflavin zugrunde liegt; das eine wird als «altes gelbes Coferment» oder «Mononucleotid» bezeichnet und ist eine Riboflavinphosphorsäure; das zweite, das «neue gelbe Coferment» oder «Dinucleotid», enthält außerdem Adenin und Ribose.



„Mononucleotid“



„Dinucleotid“

Die Chemie der Flavine ist sehr eingehend bearbeitet worden; insbesondere wurden die hydroxylhaltige Seitenkette, welche im Riboflavin die Ribose-Konfiguration besitzt, sowie die Substituenten im Benzolring variiert⁸. Das Ergebnis dieser Untersuchungen läßt sich dahin zusammenfassen, daß jede Änderung in der Struktur oder sterischen Konfiguration der hydroxylhaltigen Seitenkette zu biologisch unwirksamen Verbindungen führt und daß auch in der Substitution des Benzolringes nur geringfügige

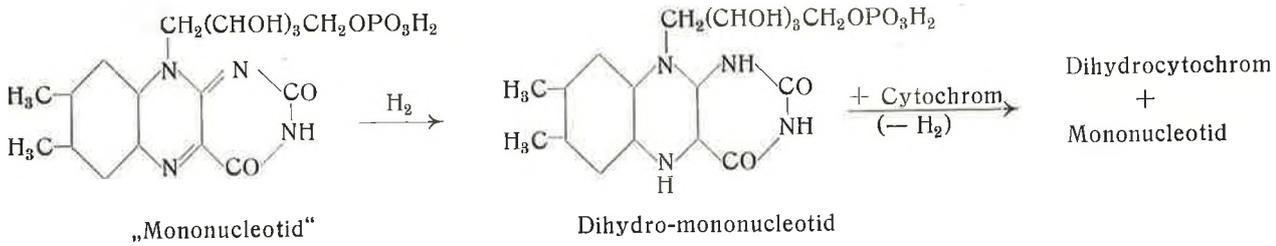
Änderungen (wie Ersatz von CH₃ durch C₂H₅) erlaubt sind, ohne daß die Vitaminwirksamkeit völlig verschwindet.

Die dehydrierende Wirkung der gelben Fermente beruht darauf, daß sie an ihre Riboflavingruppe 2 H-Atome anlagern, wobei Dihydroriboflavinverbindungen entstehen. Letztere können hierauf den aufgenommenen Wasserstoff an ein anderes Ferment (Cytochrom) oder an Sauerstoff weiterleiten.

⁶ H. V. EULER, P. KARRER, Helv. 27, 1697 (1944).

⁷ P. KARRER, H. RUCKSTUHL, unveröffentlicht, Vgl. Diss. H. RUCKSTUHL, Zürich 1946.

⁸ Vgl. z. B. die Zusammenfassungen: Ergebnisse der Vitamin- und Hormonforschung. Bd. II, p. 381 (1939).



Der Wasserstoff, der die gelben Fermente hydriert, kann aus verschiedenen Substanzen, wie d- und l-Aminosäuren, Aldehyden, Xanthin, ferner aus den hydrierten Codehydrasen I oder II stammen. Folgende Tabelle gibt über diese Verhältnisse eine kurze

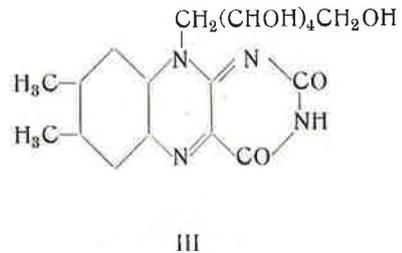
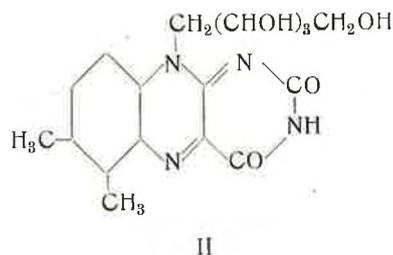
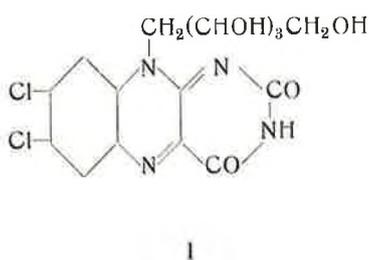
Übersicht. Auch hier gilt das bei der Besprechung der Dehydrasen Gesagte, daß die Cofermente mit einer ganzen Reihe verschiedener Proteine zu verschiedenen Fermenten zusammentreten, von denen jedes eine andere Dehydrierungsreaktion katalysiert.

Ferment	Coferment	Wasserstoffdonator	Wasserstoffacceptor
Altes gelbes Ferment	Mononucleotid	Dihydro-codehydrase I und II	Molekularer O ₂
Cytochrom-2-reduktase	Mononucleotid	Dihydro-codehydrase II	Cytochrom
Diaphorase I	Dinucleotid	Dihydro-codehydrase I	Cytochrom a und b
Diaphorase II	Dinucleotid	Dihydro-codehydrase II	Cytochrom a und b
Aldehydoxydase } Xanthinoxydase }	Dinucleotid	{ Dihydro-codehydrase I } { Aldehyde, Xanthin }	Cytochrom a und b
d-Aminosäureoxydase	Dinucleotid	d-Aminosäuren	Cytochrom a und b
l-Aminosäureoxydase	Dinucleotid	l-Aminosäuren	?
Diaminoxydase	Dinucleotid	Di- und Polyamine	Cytochrom a und b
Chinolinoxidase	?	Chinolin-, Isochinolin-, Pyridinderivate, Chinin	?

Der Riboflavin-phosphorsäureester (Mononucleotid) war das erste Coferment, das man synthetisch herstellen konnte⁹. Die Verbindung ist allerdings bisher weder krystallisiert noch chemisch rein erhalten worden, läßt sich aber mit spezifischen Eiweißkörpern (Apofermenten) zu aktiven Enzymen vereinigen.

Angeregt durch die Vitamin-Antivitamin-Theorie hat man in neuerer Zeit auch nach Antagonisten des

Riboflavins gesucht, die das durch Riboflavin stimulierte Wachstum von Mikroorganismen oder Tieren herabsetzen oder ganz unterbinden. Es gelang, einige solche Flavine aufzufinden¹⁰, welche die Vitamin-B₂-Wirkung des Riboflavins mehr oder weniger stark vermindern, z. B. 6,7-Dichlor-9-ribityl-isoalloxazin (I), 5,6-Dimethyl-9-(d, 1'-ribityl)-isoalloxazin (II), 6,7-Dimethyl-10-(d, 1'-ribityl)-isoalloxazin, 6,7-Dimethyl-9-(d, 1'-dulcetyl)-isoalloxazin (III) u. a. m.



⁹ R. KUHN, H. RUDY, F. WEYGAND, B. **69**, 1543 (1936) — R. KUHN, H. RUDY, B. **69**, 1774 (1936).

¹⁰ R. KUHN, F. WEYGAND, E. F. MÖLLER, B. **76**, 1044 (1943) — G. A. EMERSON, M. TISCHLER, Proc. Soc. Exp. Biol. Med.

55, 184 (1944) — D. W. WOOLLEY, J. biol. Ch. **154**, 31 (1944) — G. A. EMERSON, E. WURTZ, O. H. JOHNSON, J. biol. Ch. **160**, 165 (1945).

Die antagonistische Wirkung der «Antivitamine» ist von verschiedenen Forschern so gedeutet worden, daß das «Antivitamin» das Vitamin aus einem Fermentsystem *mechanisch* verdrängt¹¹. Da sich die durch die gelben Fermente bewirkten Dehydrierungsreaktionen leicht und in übersichtlicher Weise verfolgen lassen, schien hier ein Fall vorzuliegen, welcher zur Prüfung der «mechanischen Verdrängungstheorie» geeignet ist.

Es wurde daher untersucht¹², ob die Fermente d-Aminosäureoxydase aus Leber sowie Xanthindehydase und Aldehyddehydase aus Milch, welche Riboflavinphosphorsäure als Wirkungsgruppen enthalten, bei Zusatz eines großen, bis 1000fachen Überschusses von 6,7-Dichlor-9-ribityl-isoalloxazin oder 6,7-Dichlor-9-ribityl-isoalloxazin-5'-phosphorsäureester in ihrer Wirkung geschwächt werden. Wenn die antagonistische Wirkung letzterer Verbindung zu Riboflavin auf einer mechanischen Verdrängung des Riboflavins durch die Chlorverbindung beruhen würde, müßten 6,7-Dichlor-9-ribityl-isoalloxazin oder sein Phosphorsäureester im Enzymversuch hemmend wirken. Die «gelben» Fermente dissoziieren leicht in die prosthetischen Gruppen (Cofermente) und Apofermente (Eiweißkomponente); für eine mechanische Verdrängung der Riboflavinphosphorsäure durch den Antagonisten (6,7-Dichlor-9-ribityl-isoalloxazinphosphorsäure) wären die Voraussetzungen daher günstig. Die Versuche fielen jedoch völlig negativ aus; in keinem Fall ließen sich die durch die gelben Fermente katalysierten Reaktionen durch Zusatz von 6,7-Dichlor-9-ribityl-isoalloxazin oder dessen Phosphorsäureester verzögern.

Daraus muß der Schluß gezogen werden, daß die antagonistische Wirkung des 6,7-Dichlor-9-ribityl-isoalloxazins gegenüber Riboflavin nicht auf eine mechanische Verdrängung des letzteren aus dem Ferment durch die Chlorverbindung zurückgeführt werden kann. Die Hemmungswirkung ist offenbar komplizierterer Art und in ihrem Verlauf unbekannt. Es erscheint wahrscheinlich, daß man Ähnliches auch von anderen Antivitaminwirkungen anzunehmen hat.

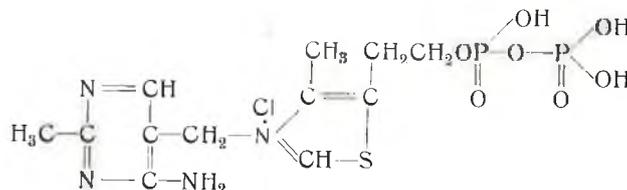
Aneurin (Thiamin) Vitamin B₁

Zu den Vitaminen, die als Bestandteile von Wirkungsgruppen von Fermenten erkannt worden sind,

¹¹ FILDES, Brit. J. Exp. Pathol. **21**, 67 (1940) — STAMP, Lancet **237**, 10 (1939) — GREEN, Brit. J. Exp. Pathol. **21**, 38 (1940) — MC INTOSH, Lancet **236**, 431 (1939) — WOODS, Brit. J. Exp. Pathol. **21**, 74 (1940) — SELBIE, Brit. J. Exp. Pathol. **21**, 90 (1940) — KUHN, B. **74**, 1617 (1941) — Die Chemie **55**, 1 (1942).

¹² P. KARRER, H. RUCKSTUHL, Bl. Schweiz. Akad. Med. Wiss. **1**, 236 (1945).

gehört auch das Vitamin B₁ oder Aneurin. K. LOHMANN¹³ zeigte, daß Vitamin B₁-pyrophosphat (Aneurinpyrophosphat) die Cocarboxylase ist, das Coenzym der Carboxylase, die bei der alkoholischen Gärung die Decarboxylierung der Brenztraubensäure zu Acetaldehyd durchführt.



Vitamin B₁ (Aneurin)-pyrophosphat = Cocarboxylase

Bei diesem Abbau der Brenztraubensäure



spielt Magnesium eine wichtige, in seiner Funktion aber noch nicht erkannte Rolle¹⁴; es ist Bestandteil des Fermentes Carboxylase, und durch gewisse andere, zweiwertige (Mn, Fe), nicht aber ein- und dreiwertige Metalle ersetzbar.

Es ist nicht sicher bekannt, ob sich die Decarboxylierung der Brenztraubensäure durch die Carboxylase auch im tierischen Organismus abspielen kann. Wahrscheinlich gehört aber Aneurinpyrophosphat als Wirkungsgruppe Fermenten an, die in der tierischen Zelle an der Einführung von CO₂ in andere Substanzen beteiligt sind. Die wichtigste Reaktion dieser Art scheint die Bildung von Oxalessigsäure aus CO₂ und Brenztraubensäure zu sein¹⁵:

Oxalessigsäure ist eine Stufe im sog. Citronensäurecyclus der Zellen, der eine Form des Kohlenhydratabbaues darstellt. Aneurinpyrophosphat ist somit mit dem Kohlenhydratumsatz im tierischen Organismus verbunden. Wir wissen, daß ein vermehrter Gehalt an Kohlenhydraten in der menschlichen und tierischen Nahrung eine erhöhte Zufuhr von Vitamin B₁ notwendig macht. Oxalessigsäure ist ferner mit der α-Ketoglutarinsäure HOOCCH₂CH₂COCOOH genetisch verknüpft, die selbst bei der Transaminierung der Aminosäuren und bei der Oxydation der Essigsäure eine Rolle spielt. Für alle diese Umsetzungen hat daher das Coferment Aneurinpyrophosphat große Bedeutung.

Während wir uns aber über die Wirkungsweise der Codehydrasen und der gelben Cofermente ge-

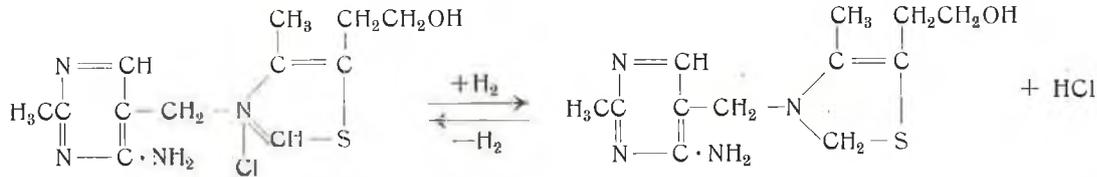
¹³ K. LOHMANN, P. SCHUSTER, Naturwiss. **25**, 26 (1937). Angew. Chem. **50**, 221 (1937) — Biochem. Z. **294**, 188 (1937).

¹⁴ K. LOHMANN, P. SCHUSTER, Biochem. Z. **294**, 188 (1937) — D. E. GREEN, D. HERBERT, V. SUBRAHMANYAN, J. biol. Chem. **135**, 795 (1940), **138**, 327 (1941).

¹⁵ Vgl. z. B. H. G. WOOD, J. biol. Chem. **159**, 153 (1945), **160**, 375 (1945) mit weiteren Literaturangaben.

naue und begründete Vorstellungen machen und ihre chemischen Umsetzungen in Formeln zum Ausdruck bringen können, wissen wir über die Natur der chemischen Reaktionen des Aneurinpyrophosphates noch nichts Sicheres. Wohl sind darüber verschiedene Theorien gemacht worden. LIPMANN¹⁶ glaubte,

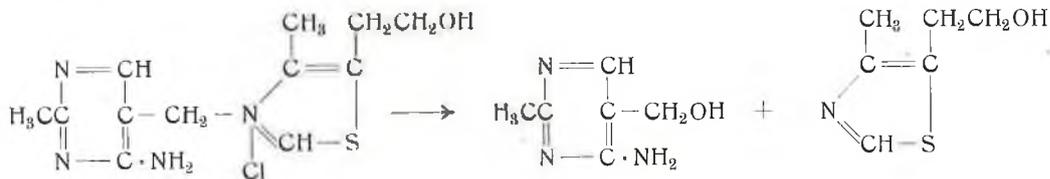
daß sich Aneurin (bzw. sein Pyrophosphorsäureester) in bicarbonatalkalischer Lösung durch Na₂S₂O₄ in ein Dihydroderivat überführen lasse, und gründete darauf die Annahme, Aneurin könne in der Zelle mit seinem Dihydroderivat ein Redoxsystem bilden und dadurch wirksam sein.



Diese Auffassung wurde aber wenig wahrscheinlich, als es sich erwies, daß die mit Natriumdithionit reduzierte Aneurinlösung physiologisch inaktiv war. Wir konnten dann zeigen¹⁷, daß dieser Reduktionsvorgang in anderer Weise verläuft. Aneurin wird durch Na₂S₂O₄ reaktiv gespalten, wobei sich 4-Methyl-5-oxyäthyl-thiazol bildet.

welches diese Substanz durch eine ähnliche Spaltung inaktiviert. Dieses Antivitamin findet sich in inneren Organen (Milz, Leber usw.) und in den Muskeln vieler Fische. Es ist ein Eiweißkörper von Fermentcharakter und kann Aneurin leicht und vollständig in 4-Methyl-5-oxyäthyl-thiazol und 2-Methyl-4-amino-5-oxyethylpyrimidin zerlegen¹⁹ und damit inaktivieren.

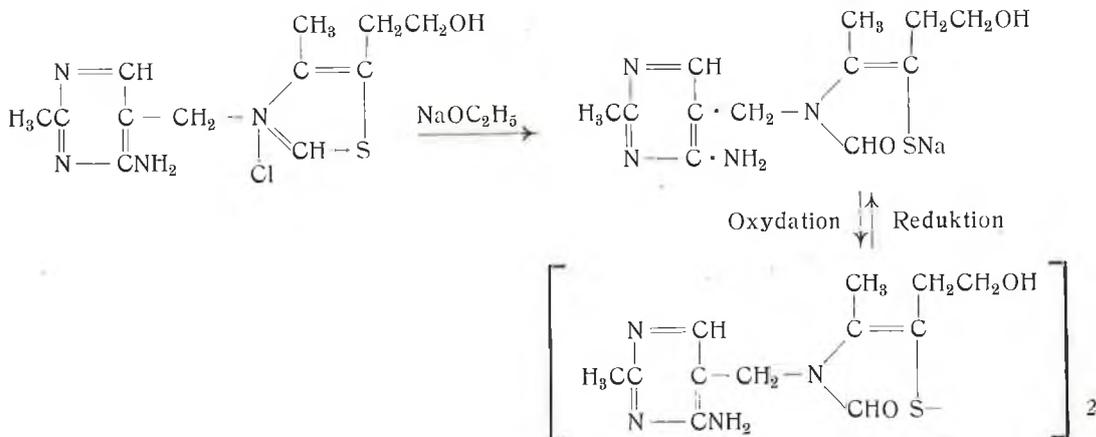
In diesem Zusammenhang ist es von Interesse, daß es ein natürliches Antivitamin des Vitamins B₁ gibt¹⁸,



Bei Tieren (Füchsen), die viele rohe Fische als Futter erhielten, wurden infolgedessen schwere Vitamin B₁-Avitaminosen beobachtet.

LIAMS²⁰, daß Aneurin durch Alkoholat in das Salz der Thiolform übergeführt wird, die sich leicht zum Disulfid oxydieren und aus diesem durch Reduktion zurückführen läßt:

Eine andere Theorie der Aneurinwirkung beruhte auf der Beobachtung von O. ZIMA und R. R. WIL-



¹⁶ F. LIPMANN, Nature **138**, 1097 (1937).

¹⁷ P. KARRER, W. GRAF, J. SCHUKRI, Helv. **28**, 1523 (1945).

¹⁸ BELOFF, R. G. STERN, J. biol. Chem. **158**, 19 (1945) — R. R. SEALOCK, G. H. LIVERMORE u. C. A. EVANS, Am. Soc. **65**, 935 (1943) — L. O. KRAMPITZ u. D. W. WOOLEY, J. biol. Chem. **152**, 9 (1944).

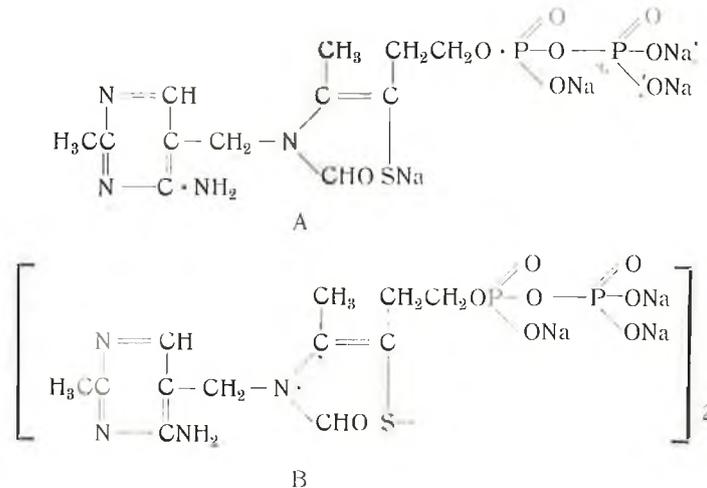
¹⁹ R. R. SEALOCK, G. H. LIVERMORE, J. biol. Chem. **156**, 379 (1944).

²⁰ O. ZIMA, R. R. WILLIAMS, B. **73**, 941 (1940) — O. ZIMA, K. RIISERT, T. MOLL, Z. physiol. Ch. **267**, 210 (1941).

Sowohl das Natriumsalz der Thiolform wie das Disulfid besitzen im Tierversuch ungefähr die gleiche Vitamin B₁-Aktivität. ZIMA, WILLIAMS und Mitarbeiter nahmen daher an, die Wirkung des Vitamins B₁ beruhe darauf, daß es mit den beiden Formen ein Redoxsystem bilde und als solches in Oxydationsprozesse eingreife. Aber auch diese Anschauung trifft,

zum mindesten soweit Aneurin als Cocarboxylase seine Funktionen ausübt, nicht zu. Dies ließ sich auf folgendem Weg beweisen.

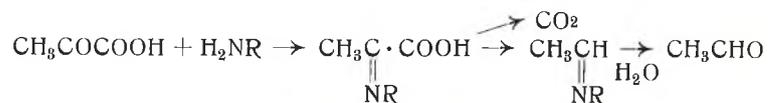
Wir haben die Thiolform der Cocarboxylase (A) (Aneurinpyrophosphat) und aus ihr die Disulfidform (B) hergestellt und beide auf Cocarboxylasewirkung *in vitro* geprüft²¹.



A erwies sich bei gleichem p_H (6,2) ebenso wirksam wie die Cocarboxylase selbst, d. h. setzte mit derselben Schnelligkeit CO₂ aus Brenztraubensäure frei; B war dagegen völlig inaktiv. Es gelang aber, aus dieser inaktiven Disulfidform B durch Reduktion (mit Cystein) wieder fermentativ aktive Cocarboxylase (A) zurückzugewinnen (Ausbeute etwa 30%). Durch diese Versuche wird bewiesen, daß bei der Decarboxylierungsreaktion der Brenztraubensäure

nicht ein aus Thiolform und Disulfidform aufgebautes Redoxsystem eine Rolle spielen kann.

Schließlich wurde noch die Hypothese vertreten²², daß die Decarboxylasewirkung darauf beruhe, daß sich die Cocarboxylase mit ihrer freien Aminogruppe mit der Brenztraubensäure zu einem Ketimid umsetze, welches hierauf CO₂ abspaltet (LANGENBECK-Zyklus):



Eine experimentelle Basis existiert für diese Hypothese zur Zeit aber nicht, so daß wir über den chemischen Mechanismus der Carboxylasewirkung heute nichts Bestimmtes aussagen können.

Pyridoxin (Adermin) Vitamin B₆

Das wasserlösliche Vitamin B₆ oder Pyridoxin ist 1938 gleichzeitig von fünf verschiedenen Gruppen von Forschern isoliert worden²³. Es findet sich sehr verbreitet im Tier- und Pflanzenreich. Ein Mangel an Pyridoxin führt bei manchen Tieren, z. B. Ratten,

zu einer Form von Dermatitis (*Acrochynie*); ob und in welchen Mengen der Mensch dieses Vitamins bedarf, ist nicht näher bekannt. Man glaubt aber, daß pellagraähnliche Symptome und Dermatosen die Folge eines B₆-Mangels beim Menschen sein können.

Später hat sich gezeigt, daß Pyridoxin nur eine Form des B₆-Faktors ist und neben ihm zwei nahe Verwandte, Pyridoxal und Pyridoxamin, in der Natur vorkommen²⁴. Alle drei Verbindungen sind synthetisch zugänglich, Pyridoxal am besten durch Oxydation des Pyridoxins²⁵.

²¹ P. KARRER, M. VISCONTINI, *Helv.* **29**, 711 (1946).

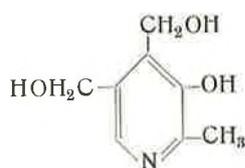
²² *Ergebnisse Enzymforschung* **2**, 314 (1933).

²³ S. LEPKOVSKY, *Science* **87**, 169 (1938) — J. C. KERESZTESY u. I. R. STEVENS, *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.* **38**, 64 (1938) — P. GYÖRGY, *Am. Soc.* **60**, 983 (1938) — R. KUHN u. G. WENDT, *B.* **71**, 780, 1118 (1938) — A. ITIBA u.

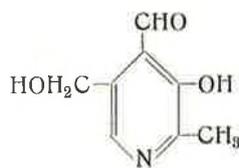
K. MITI, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo)* **34**, 623 (1938).

²⁴ E. E. SNELL, *J. biol. Ch.* **154**, 313 (1944) — *Am. Soc.* **66**, 2082 (1944) — *J. biol. Ch.* **157**, 491 (1945).

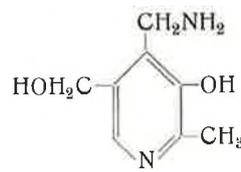
²⁵ HARRIS, HEYL, FOLKERS, *Am. Soc.* **66**, 2088 (1944).



Pyridoxin



Pyridoxal



Pyridoxamin

Die drei Substanzen besitzen für viele Mikroorganismen sowie für höhere Tiere, z. B. für Ratten, Vitamin B₆-Wirkung. Manche Mikroorganismen verwerten Pyridoxin, Pyridoxal und Pyridoxamin gleich gut, für einige ist ersteres etwas wirksamer, für viele andere erweist sich aber die Wirkung des Pyridoxals und Pyridoxamins mehrere bis mehrere tausend Male größer als diejenige des Pyridoxins²⁶.

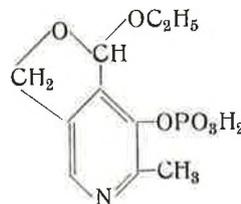
Pyridoxal wurde ebenfalls als Bestandteil eines Coferments erkannt. Es läßt sich auf biologischem Weg (mittels Adenosin triphosphorsäure) oder mit chemischen Methoden in einen Phosphorsäureester überführen, welcher die Wirkungsgruppe verschiedener Decarboxylasen sein soll, welche natürliche l-Aminocarbonsäuren zu den betreffenden Aminen decarboxylieren²⁷. Solche Reaktionen spielen sich bei jeder Fäulnis von Eiweißstoffen ab. Dieser Pyridoxal-phosphorsäureester, die *Codecarboxylase*, konnte auch in natürlichen Quellen nachgewiesen werden.

Tyrosin²⁹, Arginin²⁸, Glutaminsäure²⁸, Ornithin²⁹ und Dioxyphenylalanin³⁰ bedürfen nach Angaben amerikanischer Forscher zur Decarboxylierung dieser Fermente, die alle denselben Pyridoxal-phosphorsäureester als Wirkungsgruppe, aber verschiedene Apofermente (Eiweißkomponente) enthalten sollen.

Wirksame Pyridoxal-phosphorsäureester-Präpa-

rate stellten zuerst GUNSALUS, UMBREIT, BELLAMY und FOUST durch Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf Pyridoxal her³¹. Diese Produkte waren indessen amorph und sehr unrein und enthielten nur 32–36 % Pyridoxal (als Ester). Die Synthese erlaubte auch keine sichere Aussage über die Konstitution des Esters, wenn auch der Umstand, daß letzterer keine Phenolreaktion zeigte, auf eine Veresterung der phenolischen Hydroxylgruppe hindeutete.

In unserem Laboratorium ist es kürzlich gelungen, den Pyridoxal-acetal-phosphorsäureester in prachtvoll krystallisierter, chemisch reiner Form darzustellen³².



Er erwies sich als biologisch voll wirksam, d. h. er spaltet bei Gegenwart der zugehörigen Apofermente Tyrosin in Tyramin und CO₂.



Der Pyridoxal-acetal-phosphorsäureester ist das dritte Coferment, welches sich synthetisch herstellen ließ. Das erste, der Riboflavin-phosphorsäureester, ist indessen nur in unreinem und amorphem Zustand bekannt; das zweite, die Cocarboxylase (Aneurin-pyrophosphorsäureester), wurde zwar rein,

aber nur mikrokrystallin erhalten. Der Pyridoxal-acetal-phosphorsäureester, das Acetal der l-Aminosäure-Codecarboxylase, bildet dagegen große, zu Büscheln vereinigte Nadeln.

Es ist möglich, daß der Pyridoxal-phosphorsäureester auch als Coferment anderer Enzyme, sog.

²⁶ SNELL, RANNEFELD, J. biol. Ch. **157**, 475 (1945).

²⁷ GUNSALUS, BELLAMY, UMBREIT, J. biol. Ch. **155**, 685 (1944).

²⁸ UMBREIT, GUNSALUS, J. biol. Ch. **159**, 333 (1945).

²⁹ BADDILEY, GALE, Nature **155**, 727 (1945).

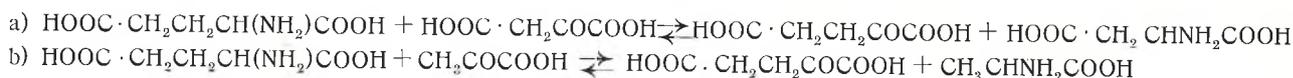
³⁰ LICHSTEIN, GUNSALUS, UMBREIT, J. biol. Ch. **161**, 311 (1945).

³¹ GUNSALUS, UMBREIT, BELLAMY, FOUST, J. biol. Ch. **161**, 743 (1945).

³² P. KARRER, M. VISCONTINI, Helv. **30** (im Druck).

Transaminasen, wirken kann. Hier handelt es sich um Fermente, welche die Aminogruppe der Glutaminsäure auf Oxalessigsäure oder auf Brenztrauben-

säure übertragen können, wobei beide Reaktionen reversibel sind:



In Transaminasen aus höheren Tieren (Rattenmuskel³³, Schweineherz³⁴) glaubt man die Wirkungsgruppen mit Pyridoxalphosphorsäureester identifiziert zu haben, während die Frage der Natur der Wirkungsgruppe der Transaminasen aus Mikroorganismen noch offensteht³⁵. Der krystallisierte Pyridoxal-acetal-phosphorsäureester war nicht befähigt, in einer in *Bac. coli* vorkommenden Transaminase, welche die Übertragung der Aminogruppe

aus Glutaminsäure auf Oxalessigsäure bewirkt, als Coferment zu dienen³⁶.

Über die Art und Weise, wie Pyridoxal-phosphat in die Decarboxylierungsvorgänge bei Aminosäuren und in die Transaminierung eingreift, können wir uns gegenwärtig noch keine Vorstellungen machen. Der Chemismus dieser Reaktionen ist noch nicht geklärt. Aufgabe der zukünftigen Forschung wird es sein, tiefer in diese Probleme einzudringen.

Zum 80. Geburtstage von Prof. H. Rupe

Mit einem trotz seiner achtzig Lenze geistig und körperlich so wohl bestellten «Geburtstagskinde», wie es Prof. Dr. HANS RUPE, ehem. Ordinarius für organische Chemie an der Universität Basel, ist, durfte man sich schon in ein Frage- und Antwortspiel einlassen, und so erzählte uns der verehrte Lehrer etwa folgendes aus seiner

akademischen Laufbahn.

Sie begann in den Jahren 1886/87 in Basel unter der Leitung von Prof. NIETZKI, dem damaligen Assistenten von Prof. PICCARD. Anschließend bezog RUPE die Universität in Straßburg, wo er bei ROSE, dem großen Experimentator, während zwei Semestern in die berühmte BUNSENSche Schulung Eingang fand, welche das Hauptgewicht auf eine sorgfältige praktische Betätigung verlegte. Nach einem kurzen «Gastspiel» bei CORNELIUS¹ in München zog es den lerneifrigen jungen RUPE mit allen Fasern des Herzens zu ADOLF VON BAEYER. Nach zwei präparativen Semestern begann RUPE seine Doktorarbeit über die Reduktion der Hydromukonsäure, mit welcher Arbeit er 1889 *summa cum laude* zum *Doctor philosophiae* promovierte.

Wie so viele andere seiner Berufskollegen hatte sich der junge Dr. RUPE ganz seinem Lehrer ADOLF

VON BAEYER verschrieben, bei welchem er während nahezu drei Jahren als Privatassistent arbeitete. Noch heute leuchten Professor RUPES Augen mit besonderer Freude auf, wenn er von seiner «schönsten Zeit in München» spricht. Wir können hier nicht auf Einzelheiten aus dieser Epoche eintreten, doch sei auf die Broschüre aus RUPES Feder «ADOLF VON BAEYER als Lehrer und Forscher» verwiesen². Mit diesen «Erinnerungen und Augenblicksaufnahmen aus einer Zeit, da der große Meister noch auf der Höhe des Lebens sich befand», hat Prof. RUPE, der letzte Schüler A. VON BAEYERS, mehr als einen banalen Nachruf verfaßt. So spricht denn unser Jubilar auch jetzt noch mit Begeisterung von der erfolgreichen Überwindung der Schwierigkeiten bei der Reduktion der Phtalsäure («es war ein Ringen mit der Materie, das etwas Großartiges hatte»). Es folgten Arbeiten über die Herstellung des Succinilobernsteinsäureesters und des Chinities, um nur einige der wichtigsten Produkte zu nennen. Die «Untersuchungen über Terpene» haben wohl die Grundlage geschaffen zu einem der erfolgreichen Arbeitsgebiete, die Prof. RUPE später in Basel behandelte, sowie zu den Arbeiten auf dem Gebiete der Stereochemie.

Einer Anfrage von Prof. NOELTING Folge leistend, ging Dr. RUPE 1895 nach Mülhausen, wo er an der

³³ SCHLENK u. SNELL, J. biol. Ch. **157**, 425 (1945).

³⁴ D. E. GREEN, L. F. LELOIR, V. NOCITO, J. biol. Ch. **161**, 559 (1945).

³⁵ COHEN u. LICHSTEIN, J. biol. Ch. **159**, 367 (1945).

³⁶ P. KARRER, M. VISCONTINI, unveröffentlicht.

¹ Dr. CORNELIUS, ein Neffe des Musikers und Liederkomponisten CORNELIUS, war damals Assistent im BAEYERschen Laboratorium, später Professor der Philosophie an der Universität München.

² H. GROSSMANN'S Sammlung chemischer Vorträge, Neue Folge, Heft 15. Verlag Ferd. Enke, Stuttgart 1932.

damals etwas heruntergekommenen Chemieschule den Lehrplan der deutschen Universitätslaboratorien einführt, worauf sich das Ansehen des Institutes rasch hob. Zwei Jahre später habilitierte er sich in Basel, das nunmehr zu seinem bleibenden Wirkungsfelde wurde. Als Assistent von Prof. NIETZKI bezog er mit diesem die «Eisfabrik», deren obere Stockwerke NIETZKI infolge der unhaltbaren Zustände, die im Bernoullianum herrschten, zu einem Laboratorium umgewandelt hatte. In diesen bescheidenen Räumen erblickte manche schöne Arbeit unter der Leitung des 1903 zum a. o. Professor gewählten RUPE das Licht der Welt. Im Jahre 1910 siedelten die «Eisfabrikler» in die neue chemische Anstalt im St.-Johannquartier über und im darauffolgenden Jahre wurde RUPE gleichzeitig mit seinem Kollegen FICHTER zum ordentlichen Professor ernannt.

Mit dieser lebhaft vorgetragenen Schilderung seines akademischen Werdeganges schloß Prof. RUPE das Interview ab. Einzelheiten aus dieser Zeit mögen einem späteren Berichte vorbehalten bleiben.

Geburtstagsfeier im Kreise der Rupe-Schüler

Der 75. Geburtstag von Prof. RUPE war am 23. November 1941 begangen worden. Aus diesem Grunde verlegten die RUPE-Schüler, die sich mit der «Vereinigung ehemaliger Chemiestudierender der Universität Basel» zusammengeschlossen hatten, des Jubilars 80. Geburtstagsfeier auf den nämlichen Tag des Jahres 1946. Als Schauplatz der Zusammenkunft, welche an die schönen Zeiten der beliebten einstigen Laborfeste erinnern sollte, war das vor Basels Toren anmutig gelegene Schloß Binningen auserkoren worden.

Aus allen Teilen des Landes strömte die große Schar der Freunde und Schüler von Prof. RUPE zusammen. Inmitten der Alten, der weniger Alten und der Jungen unser Professor RUPE mit seiner ganzen Familie.

Dr. DOBLER, Präsident der Vereinigung der «Ehemaligen» überbrachte deren Glückwünsche, insbesondere diejenigen der RUPE-Schüler, unter denen sich Dr. RONUS, der erste Assistent aus der «Eisfabrik», und cand. chem. THOMMEN, der letzte Doktorand von Prof. RUPE, befanden. Dr. DOBLER hob hervor, daß dieser Massenaufmarsch — es mögen gegen achtzig Teilnehmer gewesen sein — für den Jubilar ein Zeichen der alten Treue zum ehemaligen Lehrmeister sei, aber auch der Ausdruck für die Liebe zur Universität, an der noch das freie Wort gilt, endlich Beweis für das Zusammengehörigkeitsgefühl, das uns alle in treuer Freundschaft verbindet.

Zahlreiche Kundgebungen von Kollegen, die durch die gleichzeitig stattfindende Feier des *Dies academicus* am Erscheinen verhindert waren, so von den Professoren FICHTER und KUHN, von ehemaligen

Schülern usw., kamen zur Verlesung. Besondere Freude bereitete aber die Anwesenheit von Prof. REICHSTEIN, der unlängst zum Ordinarius für organische Chemie ernannt worden war.

Herzliche Worte richtete Dr. MARTIN ISELIN an den Gefeierten. Wir entnehmen seiner Ansprache die folgenden Ausführungen:

«Am 9. Oktober haben Sie das schöne und nicht alltägliche Fest des 80. Geburtstages feiern dürfen. Es hat in Ihrem Leben Zeiten gegeben, wo auch Ihre Schüler sich Sorgen um Ihre Gesundheit machen mußten, und wir freuen uns darum doppelt, Sie heute in dieser Frische unter uns zu sehen.

Heute, im Zeichen Ihres 80. Geburtstages, darf vielleicht verstärkt das menschliche Verhältnis zu Worte kommen, das Ihre Schüler auch nach Jahren noch an Sie kettet. Sie haben die Traditionen der klassischen organischen Chemie Ihres Lehrers ADOLF v. BAEYER an der hiesigen Anstalt fortgesetzt; wir Schüler konnten bei Ihnen schöne und besonders in synthetisch-präparativer Hinsicht interessante Arbeiten machen. Daß Sie eine Vorliebe für Naturstoffe hatten und den wohlriechenden Terpenen und Kampfern vor den etwas halsstarrigen Benzolen mit ihren sperrigen Doppelbindungen den Vorzug gaben, bot uns nicht wenige experimentelle Möglichkeiten. Sie lehrten uns, in die Tiefe der chemischen Erscheinung zu dringen, in solider Kleinarbeit zu beobachten, aufzubauen und die Resultate zu kontrollieren. Wir wurden in der kleinen Sphäre unserer Arbeit Spezialisten.

Mit einigen wenigen Ausnahmen sind wir später im Berufsleben immer Spezialisten geworden. Für die Erfassung des ungeheuren Wachstums allein unserer Wissenschaft in die Breite und in die Tiefe reicht unsere Aufnahmefähigkeit nicht aus. Unser Gehirn sollte dafür eine um einige 10 000 Jahre längere eugenetische Aufwärtsentwicklung hinter sich haben!

Aus Ihrem langen, der Lehrtätigkeit und der Forschung gewidmeten Leben kennen Sie, sehr verehrter Herr Professor, das Problem der Enge und der Weite der Wissenschaft. Aber Sie kennen auch das Serum, das Lehrer und Schüler, Wissenschaftler und Betriebschemiker gegen die Schäden des Spezialistentums, das Verkümmern durch einseitige Arbeit schützt: mannigfaltige Interessen und geistige Liebhabereien. Sie besitzen dieses Heilmittel und die Gabe, die lebendigen Interessen an der Vielgestaltigkeit der Naturwissenschaft und des Lebens überhaupt auf Ihre Schüler zu übertragen. Ihr lebhafter Geist, verbunden mit einer starken Intuition, machten Ihnen die Diskussion vieler allgemein-naturwissenschaftlicher Fragen leicht und für andere faßlich.

Manche Ihrer Schüler haben vielleicht neben der Wissenschaft den «*musischen*» RUPE am intensivsten in Erinnerung, der sich privat oder im Chemiker-Orchester dokumentierte; wieder andere den «*fröhlichen*» RUPE, der bei einem Glas Wein oder beim Zvieri-Tee mit der Jugend jung sein konnte.

LIEBIG hat 1850 an WÖHLER geschrieben: 'Die Beschäftigung mit den jungen Leuten, die mir sonst eine Freude war, ist mir eine wahre Pein. Eine Frage oder Antwort macht mich ganz elend.'

Ich glaube, keiner von uns Schülern hat je vom jungen oder vom alten RUPE diesen Eindruck bekommen.»

Mit herzlichen Worten dankte der Jubilar der «Vereinigung ehemaliger Chemiestudierender der Universität Basel», welche die Generationen von Chemikern, von Freunden und einstigen Schülern zusammenfaßt, für dieses wohlgelungene Laborfest. Am Ende seiner akademischen Laufbahn angelangt, hielt Prof. RUPE noch einmal Rückschau und stellte mit Befriedigung fest, daß die von ihm schon seit langer Zeit erwünschte bessere Durchdringung der naturwissenschaftlichen Disziplin durch die humanistischen Fächer zur Zeit deutlich und erfreulich wahrzunehmen ist.

Im Rahmen der einst so beliebten Laborfeste fehlte es nicht an den traditionellen eigenen Produktionen. So spielte das Chemiker-Streichorchester, geleitet und am Klavier begleitet von Dr. K. ENGEL, klassische Musik. Auf Filmstreifen, die Dr. ZICKENDRAHT gedreht hatte, wurden die Einweihung des neuen Kollegiengebäudes und der Umzug der Akademikerschaft am *Dies academicus* 1938 zur Schau gebracht. Das Schönste an der ganzen Feier aber war das zwanglose Beisammensein mit dem geschätzten ehemaligen Lehrer und den gleichgesinnten Kollegen.

A. Ebert

Chronique Chronik Cronaca

Nationale Vereinigung Schweiz. Hochschuldozenten. Der Vorort dieser Vereinigung ist für 1946/47 die Universität Fribourg. Der neue Vorstand besteht aus Prof. E. BLUM als Präsident, Dr. Ed. FUETER als Sekretär (Kreuzbühlstraße 15, Zürich 7) und den Mitgliedern Prof. E. BRASEY, Prof. G. CASTELLA, Prof. O. GIGON, Prof. HORNSTEIN und Prof. ISELE.

Schweiz. Hochschulztg. 215 (1945/46)

Arbeitsbeschaffung. Gestützt auf das «Reglement für Förderung der wissenschaftlichen Forschung durch Arbeitsbeschaffung des Bundes» hat das Eidgenössische Militärdepartement das Recht, nach Begutachtung durch eine Kommission direkt an Hochschulen oder Hochschullehrer Forschungsaufträge zu erteilen. Vorläufig werden in erster Linie Projekte der angewandten Wissenschaft berücksichtigt und auch diese nur, sofern bei ihnen eine volkswirtschaftlich bedeutsame Arbeitsbeschaffung vorauszusehen ist. Es sind aber auch Stipendien für Mathematiker und Physiker vorgesehen, womit ein erster Schritt in Richtung auf reine Wissenschaft getan wäre.

Schweiz. Hochschulztg. 228 u. 266 (1945/46)

Universität in Norwegen. Norwegen wird in Bergen eine zweite Universität erhalten, nachdem sich die Universität in Oslo immer mehr als unzureichend für die Aufnahme aller Studenten des Landes erwiesen hat. Die Universität Bergen soll namentlich die mathematisch-naturwissenschaftlichen Fächer pflegen.

NZZ, Nr. 1961 (1946)

Schweiz. Chemische Gesellschaft. Für die am 1. April 1946 beginnende zweijährige Amtsperiode wurde der Vorstand wie folgt bestellt: Prof. H. GOLDSTEIN (Universität Lausanne) als Präsident, Prof. W. KUHN als Vizepräsident, Prof. P. KARRER und Prof. L. CHARDONNENS als Beisitzer. Rechnungsrevisoren sind Prof. H. ERLIENMEYER und Dr. R. VIOLLIER; Suppleant Prof. F. FICHTER. Prof. E. BRINER und Prof. P. KARRER wurden als Delegierte in den «Conseil de la Chimie Suisse» bestätigt.

Helv. chim. acta 29, 754 (1946)

Relations avec l'étranger. A une question posée par un conseiller national, le Conseil fédéral répond qu'il met en doute l'opportunité de la création d'attachés scientifiques.

Leurs tâches s'accompliraient dans un cadre très général, vu la diversité et la complexité des problèmes scientifiques, et doivent pouvoir être assumées par le personnel des légations. De l'avis du Conseil fédéral, le moyen le meilleur d'atteindre le but proposé consisterait en ce que les milieux scientifiques multiplient les contacts directs entre savants, soit par l'envoi de nos hommes de sciences à des congrès internationaux, soit par échange de professeurs, soit enfin par un rapprochement entre les grandes associations scientifiques de notre pays et celles de l'étranger.

Rev. Univ. Suisse 278 (1945/46)

Gesellschaft deutscher Chemiker. In Göttingen wurde unter der Bezeichnung «Gesellschaft deutscher Chemiker in der britischen Zone» eine Vereinigung als Nachfolgeorganisation der früheren «Deutschen Chemischen Gesellschaft» und des «Vereins deutscher Chemiker» gegründet. Der Präsident der Vereinigung ist Professor KARL ZIEGLER vom Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr.

Nat.-Ztg. Nr. 583 (1946)

Prof. Dr. Arthur Stoll in Arlesheim-Basel vollendete dieser Tage sein 60. Lebensjahr. Prof. STOLL, der durch seine grundlegenden Arbeiten über Chlorophyll, Fermente und Alkaloide bekannt geworden ist, gehört als Vizepräsident und Delegierter des Verwaltungsrates der Leitung der Sandoz AG., Basel, an.

Die ETH hat Prof. STOLL die Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften ehrenhalber verliehen in Anerkennung seiner vielgestaltigen Bemühungen um die wissenschaftliche Vertiefung der technischen Arbeit.

Dr. Hans Hagenbach †. In Basel starb in seinem 75. Altersjahre Dr. H. HAGENBACH-VON DER MÜHLL. Nach kurzem Aufenthalte bei N. O. WITT in Charlottenburg trat Dr. HAGENBACH bei der Firma J. R. Geigy AG., Basel, als Chemiker ein, welchem Unternehmen er zuletzt noch als Mitglied des Verwaltungsrates seine reichen Erfahrungen zur Verfügung stellte.

Dr. Oscar Schmid †. Am 21. Dezember 1946 verstarb in Zürich Dr. phil. OSCAR SCHMID, der langjährige Direktor und spätere Vizepräsident des Aufsichtsrates der Akkumulatorenfabrik Oerlikon.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes
Communications de l'Association professionnelle suisse des Chimistes
Comunicazioni dell'Associazione professionale svizzera dei Chimici

Präsident/Président : P.-D. Dr. H. Mohler, Stadtchemiker,
Zürich

Vize-Präsident/Vice-Président: Dr. A. Ferrero, 1, Avenue de
Miremont, Genève

Kassier/Caissier: W. Burri, Blochmonterstraße 3, Basel

Sekretär/Secrétaire: Dr. Franz Moser, Hausen-Brugg
Stellenvermittlung/Service de placement: Dr. E. Scheurer,
8, Rue de l'ancien Stand, Montreux

Beitritts-Anmeldungen und Adressen-Änderungen sind an den Sekretär zu richten. Jahresbeitrag Fr. 12.—, Studenten Fr. 8.—, Firmenmitglieder Fr. 20.—. Abonnementsbestellungen von Nichtmitgliedern auf die CHIMIA sind an den Kassier erbeten.

Les demandes d'admission et avis de changement d'adresse sont à envoyer au Secrétaire. Cotisation annuelle fr. 12.—, étudiants fr. 8.—, membres collectifs fr. 20.—. Les demandes d'abonnement à CHIMIA, pour les non-membres, sont à adresser au Caissier.

Protokoll

der außerordentlichen Generalversammlung
am Samstag, den 19. Oktober 1946, 14 Uhr,
im Restaurant «Rialto» in Basel.

Traktandum: Reorganisation des Verbandsorganes.

Anwesend: 7 Vorstandsmitglieder, 43 ordentliche Mitglieder.
14.00 Uhr: Eröffnung der Sitzung durch den Präsidenten.

Reorganisation des Verbandsorganes

Anlässlich des Kurses über optische Methoden, durchgeführt vom S.Ch.V. am 19./20. Oktober 1946 in Basel, ergriff der Vorstand des S.Ch.V. die Gelegenheit, eine a. o. GV einzuberufen.

Der Präsident gab einen Überblick über die Gesamtentwicklung der Schweizerischen Chemiker-Zeitung und verlas dann die in der am Morgen vorangegangenen Vorstandssitzung zusammengestellten Anträge zur Schaffung einer neuen, eigenen Zeitung.

Alsdann forderte er die Anwesenden auf, sich zu äußern, ob sie im Prinzip mit der Schaffung eines eigenen Verbandsorganes einverstanden seien. Dieser Antrag wurde einstimmig gutgeheißen. Der Präsident beantragte sodann die Ermächtigung von der a. o. GV, mit einer Druckerei und einer Annoncen-Agentur einen Vertrag abschließen zu dürfen, welche Kompetenz ihm diese einstimmig erteilte.

Weiter beantragte der Präsident die Bildung einer Redaktions-Kommission und schlug folgende Herren als Redaktions-Mitglieder vor, wobei darauf geachtet wurde, daß Vertreter aller Gebiete der Chemie, gleichgültig ob Mitglieder des Verbandes oder nicht, gewählt werden sollen:

Dr. H. MOHLER, Zürich (Präsident der Red.-Kommission), Dr. A. EBERT, Basel, Prof. Dr. W. FEITKNECHT, Bern, Dr. E. JAAG, Ing.-Chem., Biel, Dr. O. KAISER, Basel, Dr. A. KÜNG, Attisholz, Prof. Dr. H. PALLMANN, Zürich, Dr. Ch. SCHWEIZER, Gersau. Der Präsident ersuchte die Anwesenden, ihre Zustimmung durch Handerheben zu bekunden.

Die Versammlung erklärte sich damit einverstanden; die vorgeschlagenen Herren sind somit einstimmig gewählt.

Auch die folgenden Anträge wurden einstimmig gutgeheißen:

Ein Mitglied dieser Kommission übernimmt die Funktion des geschäftsführenden Redaktors.

Die Redaktions-Kommission ist dem Vorstand unterstellt und arbeitet ein Geschäfts-Reglement aus.

In dieser Kommission müssen mindestens zwei Vorstandsmitglieder vertreten sein, und als Präsident ist ein Vorstandsmitglied zu wählen.

Sofern der Präsident des Verbandes nicht gleichzeitig Präsident der Redaktions-Kommission ist, ist er zu jeder

Sitzung der Redaktions-Kommission einzuladen. Der Präsident ist ex officio Mitglied der Kommission.

Der Vorstand des Verbandes hat die Kompetenz, die Redaktions-Kommission zu erweitern. Es sind auch Nichtmitglieder wählbar.

Der Vorstand legt die Richtlinien fest, nach welchen die Redaktion zu arbeiten hat.

Der Präsident erwähnt, daß als geschäftsführender Redaktor Dr. EBERT vorgesehen ist. Er würde es begrüßen, wenn ihm die Teilnehmer der Versammlung weitere Anträge betreffend die Mitglieder der Redaktions-Kommission schriftlich zukommen lassen würden.

Zum Schlusse fordert der Präsident die Anwesenden zur Diskussion auf:

Dr. JAAG, Biel, schlägt vor, in der Redaktions-Kommission noch einen Organiker zu berücksichtigen. Der Präsident entgegnet, daß ein solcher vorgesehen sei und sich Dr. FERRERO bereiterklärt habe, bei den welschen Kollegen Umschau zu halten.

BÖTCHER, Meggen, fragt an, ob jedes Mitglied einzeln beim Verlag Rascher das Abonnement kündigen müsse. Der Präsident erklärt, daß dies der Vorstand des Verbandes erledigen werde.

Im weiteren wurde die Frage aufgeworfen, ob das Organ dann nicht auf einem allzu wissenschaftlichen Niveau aufgebaut werde. Der Präsident schließt diese Befürchtung aus; die neue Zeitschrift soll eher ein Ersatz für die eingegangene deutsche «Zeitschrift für Angewandte Chemie» sein.

Das Organ soll monatlich erscheinen, jedoch nicht auf den Tag genau. Später sollen die Exemplare eventuell auf 24 Hefte jährlich erhöht werden.

Für Nichtmitglieder muß das Abonnement im Preis etwas höher zu stehen kommen, als für Mitglieder.

Dr. SCHWEIZER, Gersau, macht die Anregung, daß Referate möglichst aus der Technik stammen sollten, gewissermaßen als Ersatz für Fortbildungskurse.

Dr. KNAPP, Spiez, schlägt vor, die Referate zu signieren. Der Präsident stimmt diesem Antrag zu.

Der Präsident beschließt die Sitzung um 15.00 Uhr mit der Bitte, Anregungen und allfällige Reklamationen betreffend die Zeitschrift immer der Redaktions-Kommission bekanntzugeben.

Der Aktuar i. V.: Dr. P. L a n z

Voranzeige

o. GV: 22. Februar 1947 in Winterthur.

Vormittags: Werkbesichtigung bei Gebr. Sulzer AG.

Nachmittags: Geschäftliche Sitzung.

Kurs über optische Methoden

durchgeführt vom Schweizerischen Chemiker-Verband
am 19. und 20. Oktober 1946, in Basel

Prof. Dr. P. Huber, *Fortschritte der Atomphysik*

Die alten Griechen verstanden unter einem Atom einen bei allen Stoffen gleichmäßig beschaffenen Grundkörper. Erst die Chemiker des 19. Jahrhunderts schufen die heutige Auffassung, nach welcher die Atome für jedes Element spezifisch sind. Das Vorhandensein der Atome läßt sich durch die BROWNSCHE Bewegung oder mit dem Zählrohr nachweisen. Erst die Erkenntnis RUTHERFORDS, daß die Radioaktivität auf Kernzerfallsreaktionen beruhe, führte zu Feststellungen über die Zusammensetzung der Atome. Durch Beschuß von dünnen Metallfolien mit radioaktiven Teilchen kam er zu Resultaten, aus denen er schloß, daß das Atom aus einem positiv geladenen Kern, der auch seine Masse verkörpere, und einer nahezu masselosen Hülle von negativ geladenen Elektronen bestehe. Die Verhältnisse in dieser Atomhülle wurden von NIELS BOHR und BALMER studiert, die feststellten, daß die Elektronen scharfen Energiebedingungen unterliegen, und daß das Atom auf Veränderungen dieser Bedingungen mit optisch wahrnehmbaren Erscheinungen (Lichtausstrahlung) reagiert. Über die Natur der Elektronen war man sich lange nicht einig, heute spricht man ihnen nach DE BROGLIE und SCHROEDINGER Teilchen- und Wellennatur zu. Beweise für die Wellennatur der Elektronen liefern z. B. die mit ihnen erzielbaren Brechungs- und Interferenzerscheinungen wie die DEBYE-SCHERRER-Ringe und das Elektronenmikroskop.

1919 führte RUTHERFORD in Cambridge die ersten Kernreaktionen durch, indem er Stickstoffatome mit α -Strahlen beschoß und aus ihnen andere Atome erhielt. Diese Reaktionen gestatteten, nun auch Schlüsse auf die Struktur des Atomkernes zu ziehen. Das wichtigste Problem bei den Kernreaktionen war die Aufbringung der Energie, die zur Annäherung der gleichgeladenen Kerne nötig war, d. h. die Beschleunigung der Kerne. Als Beschleunigungsmittel dienen der Kaskadengenerator, das Cyclotron, das Betatron und der lineare Beschleuniger. Mit diesen Apparaten lassen sich heute Spannungen von Milliarden Volt erzeugen.

Die Kernuntersuchungen zeigten, daß der Atomkern aus kleinen Partikeln, den Nukleonen, besteht. Diesen Protonen und Neutronen muß eine Masse zugeordnet werden. Die zwischen den Nukleonen auftretenden Kernkräfte bestimmen die Stabilität des Kerns: Da ihre Abstossungskräfte von der Entfernung unbeeinflusst bleiben, die Anziehungskräfte aber mit der Entfernung abnehmen, ist die Dimension eines stabilen Kerns begrenzt. Da diese von der Nukleonenzahl, und von dieser wiederum Elektronenzahl und Ordnungszahl abhängen, ist damit auch die Zahl der möglichen Elemente beschränkt.

Bei den Kernumsetzungen werden große Energiemengen frei. Nach EINSTEIN ist Masse = konzentrierte Energie, und der bei jeder Kernreaktion auftretende Massenverlust äußert sich als Energie der Reaktionsprodukte. Die Nutzbarmachung dieser Energie ist ein wichtiges Arbeitsgebiet der Atomphysiker.

Die Einleitung von Kernreaktionen ist schwierig. Es gibt viele chemische Reaktionen, die erst bei hoher Temperatur ablaufen. Es wäre nie gelungen, diese einzuleiten, wenn nicht andere Reaktionen bekannt wären, die schon bei niederen Temperaturen erfolgen, und mit denen man die ersteren zünden kann. Bei den Atomkernen hingegen gibt es zum Glück keine Reaktionen, die unter normalen Verhältnissen zustandekommen. Alle Kerne sind in der Natur positiv geladen und können wegen ihrer Abstossungskräfte nicht in Wirkungsdistanz gelangen. Einzig die ungeladenen Neutronen könnten Umsetzungen hervorrufen. Da sie erst bei Kernreaktionen entstehen, sind sie auf der Erde nicht frei vorhanden.

1939 wurde die künstliche Uranspaltung entdeckt. Wenn man Uran mit Neutronen beschießt, so entstehen einerseits radioaktive Bruchstücke und andererseits weitere Neutronen. Das Uran hat als größtes Atom einen sehr großen Kern. Wenn dieser von einem Neutron getroffen wird, so gerät er in Schwingungen, die, wenn sie stark genug sind, zum Kernzerfall führen. HAHN und STRASSMANN leiteten in Berlin die erste Uranspaltung ein. Sechs Wochen später bewies JOLIOU in Paris, daß beim Uranzerfall aus einem Uranatom außer zwei radioaktiven Partikeln drei Neutronen entstehen, die mit großer Energie ausgestoßen werden. Wegen dieser Vermehrung der Neutronenzahl besteht die Möglichkeit, eine Kettenreaktion einzuleiten.

Dann stellte man aber fest, daß nur ein bestimmtes Uran-Isotop, das U 235, den idealen Zerfall gibt. Das andere Isotop, U 238, zerfällt sukzessive in U 239, Neptunium und Plutonium. Im natürlichen Uran ist das U 235 nur zu 0,3 % vorhanden, und die Kettenreaktion kann wegen der großen Menge an passivem U 238, das als Schlacke wirkt, nicht ablaufen. Es stellte sich nun die Frage, ob eine Unschädlichmachung des U 238 möglich sei. Diese Möglichkeit besteht. Die Unschädlichmachung des U 238 kann dadurch geschehen, daß man das U 235 im Massenspektrographen isoliert, wie dies bei der Fabrikation des Ausgangsmaterials für die Atombomben praktiziert wird, oder durch Verlangsamung der ausgestoßenen Neutronen, da das U 238 nur mit schnelleren, das U 235 hingegen nur mit langsamen Neutronen reagiert. Als Verlangsamer, Moderator, dienen schweres Wasser, Helium oder Graphit.

Auf dem Prinzip des Graphitmoderators beruht der Uranofen, der die beste Ausnutzungsmöglichkeit der Uranenergie darstellt. Dieser «pile» besteht aus einer mächtigen Graphitkugel, in der netzartig Gitter von Uranmetallblöcken eingebaut sind. Wenn die Zerfallsreaktion einmal eingeleitet ist, schreitet sie von einem Block zum andern fort, wobei die Neutronen fortwährend gebremst werden. Um ein lawinenartiges Anwachsen der Reaktion zu vermeiden, wird der Zerfall von Zeit zu Zeit durch Einschleiben von Cadmiumblechen abgestoppt. Die Betätigung dieser Sicherung erfolgt vollautomatisch: sie wird durch einen Apparat gesteuert, der die gebildete Neutronenzahl kontrolliert und bei ihrem Anwachsen zu einem kritischen Wert den Sicherungsmechanismus in Funktion setzt.

Seit dem 2. September 1942 läuft in den *Hamford Engineer Works in Pasco near Washington* ein solcher

Uranofen, dessen jährliche Energieproduktion derjenigen der schweizerischen Kraftwerke entspricht. Die Verwertung der Energie erfolgt auf dem gewohnten Wege durch Dampferzeugung. Die Hauptvorteile der Uranöfen sind die nebenproduktfreie (rauchlose) Erzeugung von großer Energiemenge auf kleinem Raum und die Tatsache, daß kaum ein Brennstoffnachschub notwendig ist.

Außerdem liefert der Uranzerfall neue Elemente (Neptunium und Plutonium), ferner Neutronen, mit denen andere Kernreaktionen eingeleitet werden können, und künstlich radioaktive Elemente. In den Vereinigten Staaten sind heute schon sehr viele künstlich radioaktive Elemente im Handel. Sie besitzen eine große Bedeutung in biologischen Untersuchungen, wo sie als «etikettierte Atome» in Stoffwechseluntersuchungen verwendet werden. Ihr Standort im Körper läßt sich dank ihrer Radioaktivität jederzeit leicht nachweisen, im übrigen verhalten sie sich aber wie die normalen Elemente.

Die vermehrte Beschäftigung der Wissenschaftler mit riesigen Energiemengen läßt oft Angstgefühle aufkommen. Da muß man sich nur vergegenwärtigen, daß wir längstens aus Kernumsetzungen im größten Maßstab Nutzen ziehen, ohne uns deswegen zu ängstigen: Die Sonnenenergie ist nämlich das Produkt von Kernreaktionen und nicht, wie man lange annahm, von Kohlenverbrennungsvorgängen. Im letzteren Fall wäre die Sonne in sechstausend Jahren abgebrannt gewesen. In der Sonne, in der eine Temperatur von 28 Millionen Grad herrschen muß, spielt sich eine Reihe von Kernreaktionen ab, deren Bilanz

$$4\text{H} \rightarrow \text{He} + 2\text{e} + \text{Energie durch Massenverlust}$$

ist. Als Zwischenprodukte entstehen C, N und O.

Erst in einigen Millionen Jahren wird aller Wasserstoff der Sonne zerfallen sein. Entgegen der früher geäußerten Meinung kühlt sich die Sonne nicht ab, sondern wird immer wärmer: es wird immer mehr Wasserstoff in Helium umgewandelt, das für Wärme weniger durchdringlich ist. Dadurch steigt die Innentemperatur der Sonne und mit ihr die Reaktionsgeschwindigkeit fortwährend.

Das Ende der Menschheit wird also nicht der Kältetod sein, sondern Verbrennung, wenn nicht, wie der Vortragende abschließend bemerkte, rechtzeitig eine Abwanderung der Bevölkerung auf sicherere Himmelskörper erfolgt.

Viktor Ebert

Prof. Dr. E. Miescher, *Atom- und Molekülspektren*

Das Licht ist eine elektromagnetische Erscheinung, seine Quellen sind bewegte elektrische Ladungen, und es verschwindet wieder, wo es auf Ladungen trifft, die seine Energie übernehmen können. Im optischen Spektralbereich ist die Ladung der Elektronen der Ursprung der Strahlung, und die Struktur der Spektren spiegelt den Aufbau der Elektronensysteme wieder, welche den größten Raumteil der Materie erfüllen.

In der gasförmigen Materie sind die Moleküle voneinander unabhängig. In den einatomigen Molekülen ist das Elektronensystem infolge des beherrschenden Einflusses des Atomkerns punktsymmetrisch, für zweiatomige Moleküle gilt entsprechend eine axiale Symmetrie mit der

Kernverbindungsline als Achse, in mehratomigen Molekülen bilden die Kerne ein Gerüst, dem sich die Elektronen anschmiegen.

Prototyp der Atomspektren sind die Wasserstoffserien (BALMER, Basel 1885). Seit BOHRs grundlegender Deutung erkennt man in den Serienspektren das punktsymmetrische Kraftfeld um den Atomkern, das im Wasserstoff proportional dem reziproken Abstandsquadrat, in höheren Atomen infolge der Gegenwart von inneren Elektronenschalen in komplizierterer Art auf das Valenzelektron wirkt. Viel-elektronensysteme, wie sie die Atome mit zahlreichen Valenzelektronen besitzen, z. B. Eisenatome, haben Komplexspektren, in welchen der Seriencharakter durch die Wechselwirkung zwischen den Elektronen verdeckt wird. Die systematische Erforschung der Atomspektren hat alle Übergangsfälle zu Tage gebracht.

Charakteristisch für Molekülspektren sind Banden und Bandensysteme, aus denen die Geometrie und die Kräfte im Kerngerüst herausgelesen werden können.

Autoreferat

Dr. E. Ganz, *Ultrarot-Spektroskopie*

Nachdem die Entwicklung der erforderlichen Spektralapparate und Strahlungsempfänger eine rasche und relativ einfache Aufnahme ultraroter Absorptionsspektren ermöglicht hat, ist die Ultrarot-Spektroskopie in den letzten Jahren zu einer wertvollen Methode für die Analyse organischer Substanzen geworden.

Die spektrale Zerlegung der ultraroten (Wärme-) Strahlung erfolgt durch Prismen aus LiF, NaCl oder KBr, die bis zu Wellenlängen von etwa $5,5\mu$, 16μ bzw. 25μ durchlässig sind. Zur Messung der Strahlungsintensität werden Thermoelemente oder elektrische Widerstandsthermometer (Bolometer) höchster Empfindlichkeit (10^{-8} Watt) und geringer Trägheit (10^{-2} Sekunden) verwendet. Damit wird die automatische Registrierung der Absorptionsspektren mit großer Auflösung möglich.

Die Proben werden meistens unverdünnt durch Lösungsmittel untersucht, da jedes Lösungsmittel im ultraroten Spektralgebiet selbst auch Absorptionsbanden zeigt (geeignetste Lösungsmittel CCl_4 , CS_2). Flüssige Substanzen werden in Absorptionströge gebracht, die von Kristallplatten aus denselben Substanzen wie die Prismen gebildet werden. Feste Körper können oft im Hochvakuum als nahezu homogene Schichten auf ebensolche Platten aufgedampft werden. Wegen der starken Absorption im Ultrarot wird mit Schichtdicken von der Größenordnung 0,1 bis 0,01 mm gearbeitet; der Substanzbedarf ist deshalb gering (einige mg).

Die Ursache für die Entstehung der Ultrarot-Absorptionsspektren liegt darin, daß die Frequenzen der im Molekül gegeneinander schwingenden Atome im Frequenzbereich der ultraroten Strahlung liegen ($2-25\mu$). Die Absorptionsbande einer einzelnen Bindung befindet sich bei um so kürzerer Wellenlänge, je leichter die Atome sind und je stärker die Bindung ist (z. B. C—H ca. $3,4\mu$; C=O ca. $5,8\mu$; C—O ca. $9,6\mu$; C—Cl ca. $13,5\mu$). Aus dem Fehlen oder Vorhandensein solcher charakteristischer Banden lassen sich deshalb Schlüsse auf die Struktur des Moleküls ziehen. Die genaue Lage der Banden hängt nun aber noch vom gesamten Aufbau des Mole-

küls ab, und es hat sich gezeigt, daß zwei sich auch nur etwas in der Struktur unterscheidende Moleküle verschiedene Absorptionsspektren ergeben. Das Ultrarot-Spektrum scheint die charakteristischste Eigenschaft eines organischen Körpers zu sein.

Für *quantitative Bestimmungen* (bis zu sechs Komponenten nebeneinander) werden die Intensitäten ausgewählter Banden gemessen und mit Eichkurven ausgewertet, die mit Gemischen bekannter Zusammensetzung ermittelt wurden. Der Zeitaufwand beträgt meistens nur einen kleinen Bruchteil der üblichen chemischen Methoden. Die Möglichkeiten der Ultrarot-Spektroskopie wurden an Beispielen (Treibstoffen, Kunstharzen, Steroiden) demonstriert.
Autoreferat

P.-D. Dr. H. Mohler, *Photometrie, Kolorimetrie, Nephelometrie*

Das Licht läßt sich mit subjektiven und objektiven Methoden messen, beide sind für den Chemiker von Bedeutung. Bei den subjektiven oder visuellen Methoden nimmt das Auge Lichtreize auf und leitet sie zu dem Gehirn, wo die Empfindungen entstehen. Das Meßprinzip aller subjektiven photometrischen Methoden beruht auf der Einstellung von Feldern auf gleiche Helligkeit. Man erzeugt zwei Lichtbündel, in das eine bringt man die zu messende Substanz, das andere schwächt man meßbar, bis beide Gesichtshälften gleich hell sind.

Die Photometer werden nach der Art ihrer Lichtschwächung (Abstandsänderung der Lichtquelle, Blenden, Sektor, Polarisierung, Absorption) unterschieden. Das Auge

läßt sich durch objektive Einrichtungen ersetzen, wobei folgende Verfahren in Frage stehen: thermoelektrische, lichtelektrische, photographische, kinetische Untersuchungen photochemischer Umsetzungen und Fluoreszenzmessungen.

In der vom Chemiker angewandten *Kolorimetrie* wird aus der Farbintensität einer Lösung auf die Konzentration der gelösten Substanz geschlossen. Die Trübungsmessung oder *Nephelometrie* arbeitet nach dem gleichen Prinzip, nur daß statt der Farbe das Trübungsvermögen maßgebend ist. In der *Spektralphotometrie* bestimmt man die Extinktion als Funktion der Wellenlänge; auch hier arbeitet man mit subjektiven und objektiven Methoden.

Wie die übrigen optischen Methoden erlangt ebenfalls die *Emissionsspektroskopie* für das analytisch-chemische Laboratorium immer mehr Bedeutung. Man kennt heute mehr als 25000 spektrale Hauptlinien. Diese Vielheit war für den Chemiker lange Zeit verwirrend. Mit zunehmender Verdünnung der einzelnen Proben wird die Anzahl der Linien immer kleiner, bis schließlich nur noch die besonders empfindlichen, sogenannten letzten Linien verbleiben, deren Zahl rund 1000 beträgt. In der Regel arbeitet man mit einem Zusatzelement, das neben den zu bestimmenden Elementen zusätzliche Spektrallinien liefert, und bestimmt die Intensitätsverhältnisse von Linienpaaren. In der amerikanischen Stahlindustrie sind die Methoden so weit entwickelt, daß z.B. hochlegierte Stähle und Chromnickellegierungen bei fertiger Probe in ungefähr einer Minute analysiert werden.

Autoreferat

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Basler Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 28. November 1946

Prof. Dr. H. v. Halban, *Die Bedeutung der Lichtabsorption für die Erforschung der Elektrolyte*

Der Vortragende hatte vor vier Jahren in der Zürcher Chemischen Gesellschaft über Untersuchungen auf diesem Gebiet berichtet, die er seit 1922 mit seinen Mitarbeitern durchgeführt hat. Diese Untersuchungen wurden inzwischen von F. HITZIG weitergeführt. Über den 1942 gehaltenen Vortrag findet sich ein Bericht in der Schweizer Chemiker-Zeitung **25**, 302, 1942.

Die seinerzeit vertretene Ansicht, daß die Gelbfärbung, welche auftritt, wenn man einer farblosen Lösung von Pikrinsäure in Dioxan etwas Wasser zusetzt, auf der Bildung von nichtdissoziierten Hydroxoniumpikrat (assoziiertes Ionenpaar) beruht, legte den Gedanken nahe, daß in einem Lösungsmittel, in dem Wasser nur wenig löslich ist, der Effekt stärker sein müßte, weil bei gleicher Wasserkonzentration die Aktivität des Wassers viel größer sein muß. So enthält eine mit Wasser gesättigte Lösung in Äther bei 20° nur 1,26% Wasser. Die Aktivität des

Wassers ist aber nur wenig geringer als die von reinem Wasser! Tatsächlich ist der «Ionisationsgrad» der Pikrinsäure, den man auf Grund der Lichtabsorption abschätzen kann, in einer solchen Lösung etwa 22%, in einer Lösung in Dioxan dagegen, die 2% Wasser enthält, nur etwa 1%! Dem entspricht auch das Verhältnis der bei Zusatz von Wasser einerseits, Acetonitril andererseits (in gleicher Konzentration) in Äther und in Dioxan auftretende Effekte: Das Verhältnis der mit Wasser einerseits und mit Acetonitril andererseits entstehenden Ionisationsgrade beträgt in Äther 140, in Dioxan etwa 5!

Die Untersuchung von Lösungen in Nitromethan ergab zunächst, daß in diesem Lösungsmittel die Pikrinsäure praktisch völlig undissoziiert ist. Nach der klassischen Theorie der elektrolytischen Dissoziation war das durchaus nicht zu erwarten gewesen, da dieses Lösungsmittel sich durch eine besonders große Dielektrizitätskonstante auszeichnet und Salze darin weitgehend dissoziiert sind. Dagegen steht dieses Ergebnis im Einklang mit der Theorie von BRÖNSTED, weil die Protonenaffinität von Nitromethan sehr klein ist.

Der Effekt von Wasser, mit dem Nitromethan besser als Äther aber auch nicht vollständig mischbar ist, ist

größer als in Dioxan, aber kleiner als in Äther, wie zu erwarten war.

Schließlich teilte der Vortragende auch die Ergebnisse der Ermittlung der Dissoziationskonstante starker Säuren mit Hilfe der sehr empfindlichen photoelektrischen Methode der Messung der Lichtabsorption (Untersuchungen von M. SEILER und J. BRÜLL) mit. Es konnten die Dissoziationskonstanten der Pikrinsäure, Trichloressigsäure und der Jodsäure relativ genau bestimmt werden. Für die

Dissoziationskonstante der Salpetersäure in verdünnter wässriger Lösung konnte wenigstens ein Mindestwert angegeben werden: diese Konstante ist sicher größer als 20. Nach früheren Untersuchungen des Vortragenden bezieht sich diese Konstante nicht auf das Gleichgewicht zwischen den Ionen und (homöopolaren) nichtdissoziierten Molekülen, sondern auf das Gleichgewicht zwischen den freien und assoziierten Ionen.

Autoreferat

Extraits Referate Relazioni

Analytische Chemie / Chimie analytique

Zur quantitativen Bestimmung von Wolfram, Molybdän und Vanadium für sich und neben Eisen mit 8-Oxychinolin. R. NIERIKER, W. D. TREADWELL, Helv. chim. Acta **29**, 1472—83 (1946).

Bei der Analyse legierter Stähle lassen sich Wolframat, Molybdat und Vanadat sowie Eisen(III)-ion gemeinsam als Oxychinolate ausfällen und hierauf bromometrisch titrieren. Um die Oxychinolate bei einer Temperatur, bei der noch kein MoO_3 sich verflüchtigt (480°C), in die entsprechenden Oxyde überzuführen, muß das Oxychinolin zuerst durch saure oder basische Zersetzung verflüchtigt werden. Ferner werden Trennungen und Einzelbestimmungen in der Reihe Wolframat, Molybdat, Vanadat und Eisen(III)-ion beschrieben unter Ausnützung der Löslichkeitsunterschiede der Oxynate in 2n HCl , ihrer gravimetrischen und bromometrischen Bestimmung und der partiellen Reduktion der Lösungen im Cadmiumreduktor.

H. Forster

Volumetrische Bestimmung von Magnesium in Magnesiumcarbonat-Erzen. R. W. LORING, Ind. eng. Chem., anal. Ed. **18**, 542—4 (1946).

Der größte Teil des Calciums wird als Sulfat entfernt, das Magnesium mit überschüssiger, eingestellter Alkalilösung als Hydroxyd gefällt und der Alkaliüberschuß mit Säure zurücktritiert. Bei Verwendung von Methylrot als Indikator braucht die verwendete $0,5\text{n NaOH}$ nicht carbonatfrei zu sein. Die gewöhnlich vorkommenden Verunreinigungen wie Eisen und Aluminium werden als unlösliche Hydroxyde beim Methylrot-Endpunkt und Mangan durch Oxydation mit Alkaliperoxyd zu unlöslichem Dioxyd entfernt.

H. Forster

Trennung von Säuren durch chromatographische Adsorption ihrer p-Phenylphenacinester. J. G. KIRCHNER, N. A. PRATER, A. J. HAAGEN-SMIT, Ind. eng. Chem., anal. Ed. **18**, 31—32 (1946).

p-Phenylphenacinester der Fettsäuren zeigen eine blaue Fluoreszenz im U.-V.-Licht. Diese Derivate werden in Benzol-Petroläther gelöst von Kieselsäure adsorbiert. Dadurch können wenigstens bei den niederen Gliedern solche mit einer Differenz von nur 2 CH_2 -Gruppen quantitativ getrennt werden. Die höheren Fettsäuren werden schlechter als die niederen adsorbiert.

H. Forster

Zusammensetzung von Cellulose-Estern. Verwendung von Gleichungen und Nomogrammen. Ch. R. FORDYCE, L. B. GENUNG, M. A. PILE, Ind. eng. Chem., anal. Ed. **18**, 547—50 (1946).

Es werden Formeln und Nomogramme abgeleitet zur Bestimmung der Zahl der Ester- und Hydroxylgruppen pro Anhydrocellulose-Einheit aus der prozentualen Zusammensetzung der Ester und umgekehrt. Beispiele werden gegeben für Cellulose-Acetate, -Propionate, -Butyrate, -Acetatpropionate, -Acetatbutyrate.

H. Forster

Quantitative Bestimmung einiger Stabilisatoren in Polymeren durch U.-V.-Absorption. F. W. BANES, L. T. EKY, Ind. eng. Chem., anal. Ed. **18**, 535—8 (1946).

Die Bestimmung von Stabilisatoren in Polymeren gelingt sehr genau durch Messung von U.-V.-Extinktionskoeffizienten. Zur Berechnung dient ein Maximum mit 2 anliegenden Minima. Die durch das Polymere und andere Substanzen verursachte «Hintergrundabsorption» wird nach einem von N. WRIGHT für die Infrarot-Spektroskopie ausgearbeiteten mathematischen Verfahren berücksichtigt, ohne direkt gemessen zu werden. Die beschriebene Methode soll rascher und zuverlässiger als zum Vergleich herangezogene chemische Methoden sein.

H. Forster

Dosage de l'étain par la Chloramine T. C. G. MACRIS, Ann. Chim. anal. **28**, 165—6 (1946).

Il y a à peu près vingt ans que la chloramine T (p-toluènesulfochloramine) a été proposée pour remplacer l'iode en titrimétrie. Dans la présente étude on propose le dosage volumétrique de l'étain avec la solution $0,1\text{ n}$ de chloramine en utilisant comme indicateur le rouge de méthyle ou le méthylorange. Les résultats obtenus par cette méthode sont pratiquement identiques à ceux obtenus par iodométrie.

Ch. Schweizer

Allgemeine chemische Technik Technique chimique générale

Eine verallgemeinerte van-der-Waalsche Gleichung für reale Gase. G.-J. SU, Ch. H. CHANG, Ind. eng. Chem., ind. Ed. **38**, 800—2 (1946).

Bei Verfahren, welche mit niedern oder hohen Drucken arbeiten, ist die Kenntnis der Kompressibilität von Gasen und Dämpfen wichtig für die Planung und das Funktionie-

ren der Apparatur. In dieser und den beiden folgenden Arbeiten werden deshalb von chinesischen Forschern die Beziehungen zwischen Druck, Volumen und Temperatur behandelt. In der vorliegenden ersten Arbeit wird die Einfügung zweier Konstanten in die VAN-DER-WAALSsche Zustandsgleichung vorgeschlagen. Dadurch wird eine Genauigkeit erzielt, daß die durchschnittliche Abweichung von den experimentell ermittelten Daten von 17 Gasen bis zur kritischen Dichte weniger als 3 % beträgt.

Ch. Schweizer

Verallgemeinerte Zustandsgleichung für reale Gase. G.-J. SU, Ch.-H. CHANG, Ind. eng. Chem., ind. Ed. **38**, 802—3 (1946).

Hier wird eine Zustandsgleichung angegeben, die im Gegensatz zu der in vorstehender Arbeit angegebenen drei Konstanten enthält. Dadurch erstreckt sich die Gültigkeit der Gleichung bis zu etwa der doppelten kritischen Dichte, und die durchschnittliche Abweichung beträgt nur noch 2 %.

Ch. Schweizer

Abänderung des Gesetzes übereinstimmender Zustände realer Gase. G.-J. SU, Ind. eng. Chem., ind. Ed. **38**, 803—6 (1946).

Es wird der Ersatz des bisherigen Begriffes «kritisches Volumen» durch den des «ideal kritischen Volumens» vorgeschlagen. An zahlreichen Beispielen wird gezeigt, daß durch Einführung dieses Begriffes die experimentell ermittelten Daten durchschnittlich nur noch um 1 % von den berechneten Werten abweichen.

Ch. Schweizer

Beschleunigung der Klärung unstabiler Emulsionen. H. P. MEISSNER, B. CHERTOW, Ind. eng. Chem., ind. Ed. **38**, 856—9 (1946).

Bei der Lösung von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten, bei der Wasserdampfdestillation und bei andern Verfahren können vorübergehende Trübungen entstehen. Die Bildung solcher Emulsionen beruht auf der Abwesenheit oberflächenaktiver Stabilisatoren. Zur Beschleunigung der Klärung kann die Emulsion mit dem ein- bis vierfachen Volumen einer dispersen Phase geschüttelt und dann ruhig stehen gelassen werden, worauf die ursprüngliche Trübung rasch verschwindet.

Ch. Schweizer

Moderne hochwirksame Trocken-Zerkleinerungsmaschinen. C. E. BERRY, Ind. eng. Chem., ind. Ed. **38**, 672—8 (1946).

Mit modernen Zerkleinerungsmaschinen, wie man sie für Kunststoffe braucht, ist es gelungen, Teilchen von nur noch 20 μ und weniger zu erzielen. Es werden ein «Mikro-Atomizer» und eine «Raymond Vertical Mill» beschrieben, welche zum Typ des Ultrarotors gehören, sowie «Micro-nizer», «Reductionizer» und «Eagle Mill» genannte Maschinen besprochen, welche komprimierte Luft oder gespannten Wasserdampf zum Zerkleinern fester Substanzen benötigen.

Ch. Schweizer

Anorganische Industrien Industries inorganiques

Versuche mit Basenaustauschmassen. E. JAAG, Textil-Rdsch. **1**, 99—105 (1946).

Das geeignetste Verfahren zur Wasserenthärtung ist in den meisten Fällen das Basenaustauschverfahren. Um die

Eigenschaften von Basenaustauschmassen etwas näher kennenzulernen und ihre Wirkung beurteilen zu können, wurde eine Apparatur für Laboratoriumsversuche zusammengestellt und damit eine Reihe von Versuchen vorgenommen. Die erzielten Ergebnisse stimmten mit den praktischen Erfahrungen gut überein.

Ch. Schweizer

Aktive Kohle aus chlorierter Kohle. S. BOYK, H. B. HASS, Ind. eng. Chem., ind. Ed. **38**, 745—8 (1946).

Chlorierte Kohle ergibt eine ausgezeichnete gasadsorbierende Kohle. Bituminöse Kohle von verschiedenen Größen wurden bei verschiedenen Temperaturen chloriert. Dabei bildete sich als Hauptprodukt aktive Kohle neben kleinen Mengen von chlorierten Kohlenwasserstoffen. Diese Kohle wurde dann mit einer kleinen Menge hydrolysierter Stärke (Bindesubstanz) zu Kugeln geformt, welche in Abwesenheit von Luft bei 500° C gebrannt wurden. Hierauf werden die Kugeln zerkleinert, das erhaltene Pulver gesiebt und dann bei 800° C mittels Dampf aktiviert.

Ch. Schweizer

Allgemeine organische Industrien Industries organiques générales

«Napalm». L. F. FIESER, G. C. HARRIS, E. B. HERSHBERG, M. MORGANA, F. C. NOVELLO, S. T. PUTNAM, Ind. eng. Chem., ind. Ed. **38**, 768—73 (1946).

Als «Napalm» wird in der amerikanischen Militärsprache eine Aluminiumseife bezeichnet, die zum Verdicken von in Flammenwerfern und Brandbomben mit viel Erfolg verwendetem Gasolin gebraucht wurde. Es wird der Werdegang dieses Kampfstoffes von den ersten Versuchen bis zur praktischen Anwendung beschrieben. Für die friedensmäßige Verwendung von Brandstoffen wurde bisher erst ein Versuch zum Ausebnen abgeholzter Wälder gemacht.

Ch. Schweizer

Isomerisierung von n-Butan mit Aluminiumbromid als Katalysator. A. G. OBLAD, M. H. GORIN, Ind. eng. Chem., ind. Ed. **38**, 822—8.

In letzter Zeit hat die Isomerisierung von n-Butan mit Aluminiumchlorid als Katalysator Bedeutung für die Gewinnung von iso-Butan bekommen, welches seinerseits für die Gewinnung von Flugzeugtreibstoff sehr gesucht ist. Der Grad der Isomerisierung, gemessen an der Konzentration an n-Butan, hängt bei einer gegebenen Temperatur von der Konzentration an Aluminiumbromid, von der Sauerstoffkonzentration und der Größe der Oberfläche ab. Die Vorgänge bei dieser Reaktion werden eingehend besprochen.

Ch. Schweizer

Der Einfluß von Seife auf die gegenseitige Löslichkeit organischer Flüssigkeiten. S. R. PALIT, J. W. MCBAIN, Ind. eng. Chem., ind. Ed. **38**, 741—4 (1946).

Seife erhöht bekanntlich die gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten. Dies wurde bisher namentlich an Systemen gezeigt, von denen die eine Komponente Wasser war. Seife ermöglicht aber auch die gegenseitige Löslichkeit organischer Flüssigkeiten ineinander, wie die von Glykolen in Kohlenwasserstoffen oder in dem Kohlenwasserstofflösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff. Die Seife selbst

wird in dem Gemisch leicht löslich, auch wenn sie nur in einer oder beiden Komponenten allein nur wenig löslich ist. Es werden Diagramme und Daten für die Mischbarkeit von Propylenglykol und Benzol mit Seifen angegeben. Ähnlich verhalten sich Methanol und Cyclohexan. Von den Seifen sind Kalium- und Natriumstearat am wirksamsten, indem sie die Mischbarkeit sogar mehr erhöhen als Natriumoleat. 12 % Natriumoleat machen Benzol und Propylenglykol bei Zimmertemperatur in allen Verhältnissen mischbar.

Ch. Schweizer

Farbstoff-, Textil- und Zellstoffindustrie Industries des matières colorantes, des textiles et de la cellulose

Neuer Lichtechtheitsmaßstab, herausgegeben von der American Association of Textile Chemists and Colourists. J. Soc. Dyer & Col. 61, 237; Ref. Textil-Rdsch. 1, 153 (1946).

Es wird ein neues Prinzip angewandt, Wollfasern mit einem lichtechten Farbstoff (Eriochromazurol B) eingefärbt zu mischen mit solchen, die mit dem äußerst lichtechten Indigosolblau AGG eingefärbt wurden. Durch Mischen der Fasern in verschiedenen Proportionen werden sieben Lichtechtheitsstufen erhalten. Die niedrigste Stufe (Standard L 2) besteht aus einer 0,4 %igen Färbung von Eriochromazurol B, die höchste Stufe (Standard L 8) aus einer Mischung von 5 % Fasern, gefärbt mit Eriochromazurol B, und 95 % Fasern, gefärbt mit 3 % Indigosolblau AGG.

Fungizide Wirkung von Diphenolen als Mehлтаubekämpfungsmittel bei Baumwollerzeugnissen. P. B. MARSH, M. L. BUTLER, Ind. eng. Chem., ind. Ed. 38, 701—5 (1946).

Die fungizide Wirkung einer Reihe von Diphenolen und verwandten Verbindungen wurde im biologischen Versuch festgestellt. Durch Substitution der Wasserstoffatome in p-Stellung zur Hydroxylgruppe durch zwei Chlor- oder zwei Bromatome wurde gegenüber den nicht halogenierten Diphenolen eine erhöhte Wirksamkeit erzielt. Die stärkste Wirkung auf die Gewichtseinheit Baumwollerzeugnisse hatte das 2,2'-Methylen-di-4-chlorphenol.

Ch. Schweizer

Der chemische Aufbau des Holzes. A. v. WACEK, Experientia 2, 171—80 (1946).

Während man ursprünglich das Holz als einheitliche Substanz betrachtete, nahm man später an, daß es aus drei Hauptbestandteilen, der Cellulose, den Hemicellulosen (Holzpolyosen) und dem Lignin bestehe. Cellulose und Holzpolyosen wurden auch unter dem Begriff Holocellulose zusammengefaßt, die im Gegensatz zu Lignin zu Zuckern abgebaut werden kann. Die Länge der Traubenzuckerketten ist nach Staudinger je nach dem Alter der Pflanzen verschieden. Bei jungen Pflanzen enthalten die Cellulosemoleküle 900—1600 Traubenzuckermoleküle, während man bei alten Pflanzen einen Polymerisationsgrad von 2000—3000 findet. Die Holzpolyosen enthalten nur 150—200 Zuckermoleküle, die zum größten Teil nicht Traubenzucker sind. Außerdem hat Cellulose ein kristallines

Gefüge, nicht aber die Holzpolyosen. Noch nicht aufgeklärt ist die Konstitution des Ligninanteils. Dieser scheint mit den Kohlehydraten des Holzes zumindest teilweise in chemischer Bindung zu stehen. Das geht nicht nur aus der unterschiedlichen Reaktionsfähigkeit von Cellulose und Lignin im Holzverband gegenüber den isolierten Bestandteilen hervor, sondern auch aus dem öfters beobachteten Auftreten von Lignin-Kohlehydrat-Komplexen. Man könnte sich also vorstellen, daß das Holz eine Verbindung von faserbildenden Kohlehydraten mit dem amorphen Lignin ist. Damit würde sich die moderne Forschung auf weitem Umweg wieder an die ursprüngliche Vorstellung von einer einheitlichen chemischen Holzsubstanz anschließen.

Messung der Kettenlänge von nitrirten Cellulosebestandteilen des Holzes. R. L. MITCHELL, Ind. eng. Chem., ind. Ed. 38, 843—50 (1946).

Die Cellulosebestandteile des Holzes wurden als Nitrate in unveränderter Form erhalten, als dies bis jetzt je möglich war. Das Verfahren beruht darauf, daß die Cellulose möglichst rasch und vollkommen mit einem wasserfreien $\text{HNO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-P}_2\text{O}_5$ -Nitriergemisch nitriert wird, bevor man das Lignin herauslöst. Durch weitere Einwirkung von Salpetersäure wird dann auch das Lignin angegriffen, so daß es nach und nach aus dem Holzverband durch Waschen mit Methanol oder Kochen mit Wasser herausgelöst werden kann. Die isolierten Cellulosenitrate wurden fraktioniert, um einen Anhaltspunkt über die Verteilung der Kettenlängen im Holz zu gewinnen. Es wurden ungefähr 30 % Hemicellulose mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 70 und 70 % α -Cellulose mit Kettenlängen von etwa 2000—2500 Zuckermolekülen gefunden. Dies entspricht einer Zusammensetzung des Holzes von etwa 50 % α -Cellulose, 20 % Hemicellulose und 30 % Lignin. Es wurde auch die progressive Reinigung und der Abbau der Holzcellulose bei der Gewinnung von Cellulosemasse und von Viskose studiert.

Ch. Schweizer

Entfernung von Kohlenstoff aus heißen Laugen. A. J. LUETGEN, K. S. WHISLER, H. D. BAUMANN, Ind. eng. Chem., ind. Ed. 38, 832—4 (1946).

Da beim Kochprozeß kein Kohlenstoff in die Papiermasse gelangen darf, weil er den Glanz der Papiermasse und eventuell des fertigen Papiers beeinträchtigt, so müssen auch die letzten Teilchen aus der wiedergewonnenen Lauge entfernt werden. Dazu eignen sich mit Anthrazit beschickte Filter, welche auch die feinsten suspendierten Teilchen zurückhalten und gegen heiße, konzentrierte Laugen genügend widerstandsfähig sind.

Ch. Schweizer

Enzympräparate aus cellulosezersetzenden Bakterien. G. FAHRAEUS, Experientia 2, 413—4 (1946).

Die celluloseabbauende Wirkung wurde bisher namentlich an Avertebraten, Pilzen und einigen anaeroben Bakterien studiert. Jetzt konnten auch aus der aeroben Bakteriengattung *Cytophaga* Trockenpräparate und zellfreie Enzymlösungen hergestellt werden, die sowohl Lichenin als auch Cellophan (umgefällte Cellulose) angreifen. Mit beiden Substraten wurde ein Optimum bei $\text{pH } 7,0$ gefunden, was mit dem Zuwachsoptimum der Bakterien überein-

stimmt, jedoch von den Optimalwerten früher bekannter Lichenase- und Cellulosepräparate aus Pilzen und Avertebraten abweicht. Mg-Ionen wirken aktivierend bei der Licheninspaltung.

Ch. Schweizer

Arzneimittel, Gifte, Kosmetika und Riechstoffe
Produits pharmaceutiques, substances toxiques,
produits cosmétiques et parfums

Versuchsanlage für das Tankverfahren zur Gewinnung von Penicillin. J. J. STEFFANIAK, F. B. GAILEY, C. S. BROWN, M. J. JOHNSON, Ind. eng. Chem., ind. Ed. **38**, 666—71 (1946).

Der penicillinerzeugende, sauerstoffbedürftige Schimmelpilz *Penicillium notatum* wurde zuerst auf Nährlösungen in Oberflächenkulturen gewonnen. Ein anderes Verfahren ist das Kleieverfahren, bei dem der Pilz unter kräftiger Belüftung in rotierenden Gefäßen auf feuchter Kleie gezüchtet wird. Nach der Ausarbeitung der «Corn steep liquor»-Laktose-Nährlösung (J. Bact. **51**, 79; 1946) und der Isolierung von verbesserten penicillinerzeugenden Stämmen (RAPER, Ann. N. Y. Acad. Sci., im Druck) wurde das Tankverfahren entwickelt, bei dem die ganze Nährlösung kräftig gelüftet wird, so daß das Wachstum nicht nur an der Oberfläche stattfindet. Die optimalen Bedingungen wurden an einer Einrichtung ausprobiert, die aus 100 Gallonen (368,5 l) fassenden Gärtanks, Anstelltank, Luftfiltern und Rührwerken besteht. Über chemische Veränderungen während der Tankgärung (J. Bact. **50**, 517; 1945) und über den Einfluß der Konzentration der Nährlösung (Arch. Biochem. **9**, 387; 1946) wurde bereits berichtet. Jetzt wird die Apparatur, das Verfahren und der Einfluß von Lüften, Rühren und des Materials beschrieben; Aluminium und «Allengheny»-Metall erwiesen sich als ungiftig, während Eisen die Entwicklung des Schimmelpilzes etwas hemmt. Angaben über die Verwendung verschiedener penicillinerzeugender Stämme und ihre Kultur und Aufbewahrung werden an andern Ort (J. Bact. **52**; im Druck) gemacht werden.

Ch. Schweizer

Molke und andere Naturstoffe als Substrate für Penicillien bei der Penicillinherstellung. A. WETTSTEIN, Experientia **2**, 407—8 (1946).

Molke ergibt mit gewissen Salzen zusammen einen geeigneten Nährboden für *Penicillium notatum*. Außerdem werden einige Naturstoffe aufgezählt, welche ausgesprochene Wuchsstoffeigenschaften aufweisen. Diese wurden in 2%iger Rohrzuckerlösung unter Zusatz von Salzen verwendet. Ihre Wirkung reicht aber im allgemeinen nicht an die heute im großen verwendeten «Corn steep liquor» heran.

Ch. Schweizer

Schweiß- und wasserresistente Schutzmittel gegen Sonnenbrand. A. C. GIESE, J. M. WELLS, J. amer. pharm. Ass. **35**, 208—12 (1946).

Ein ideales Schutzmittel gegen Sonnenbrand sollte dünn aufgetragen die Haut schützen, leicht anwendbar sein, schnell trocknen, kein klebriges oder fettiges Gefühl hinterlassen, der Feuchtigkeit widerstehen, sich nicht zersetzen, die Haut nicht reizen und mit Wasser und Seife abwaschbar sein. Von etwa 100 Präparaten erwiesen sich fast alle jene am geeignetsten, welche Homomenthyl-salizylat und

außerdem in einigen Fällen auch p-Aminobenzoat als Strahlenfilter und Titandioxyd als Pigment enthielten. Alle eingangs erwähnten Bedingungen wurden aber von keinem Präparat erfüllt. Die Herstellung einiger Präparate wird ausführlich beschrieben.

Ch. Schweizer

Kautschuk- und Kunststoffe
Caoutchouc et autres matières synthétiques

Die mechanischen Eigenschaften des Kautschuks. K. H. MEYER, J. A. VAN DER WYK, Experientia **2**, 117—126 (1946).

Alle Theorien über das besondere mechanische Verhalten von Substanzen mit gummiartigen Eigenschaften fußen auf der Annahme, daß diese Produkte aus sehr langen, beweglichen Molekülketten bestehen. Jedes Glied einer Kette ist mit zwei benachbarten durch Bindungen verbunden, wie sie in typisch festen Substanzen vorkommen, während es mit den übrigen Nachbarn Bindungen besitzt, wie sie zwischen Partikeln von Flüssigkeiten vorherrschen. So ergibt sich für die gummiartigen Substanzen ein Aggregatzustand, der zwischen fest und flüssig liegt. Er wird als gummiartig (état gommoidal) bezeichnet. Das Studium des Kautschuks ergab keine allgemein gültige quantitative Beziehung, was zum Teil auf die Komplexität des Materials zurückzuführen ist. Jedes Stück Kautschuk ist in der Tat ein von den andern verschiedenes Individuum. Es kann sich von den andern durch das mittlere Molekulargewicht, die Verteilung der Molekulargewichte, den Vulkanisationsgrad, die mechanische Behandlung während der Fabrikation usw. unterscheiden.

Ch. Schweizer

Polymere aus Dimethylstyrol und Vinylfettsäureestern mit Butadien. P. O. POWERS, Ind. eng. Chem., ind. Ed. **38**, 837—9 (1946).

Produkte, welche dem natürlichen Kautschuk sehr nahe kommen, werden durch Emulsionspolymerisierung von Butadien mit α , p -Dimethylstyrol erhalten. Ihre Festigkeit ist der mit Styrol erhaltenen Erzeugnisse überlegen. Etwas weniger feste Produkte ergibt Butadien mit aus pflanzlichen Ölen erhaltenen Vinylfettsäureestern. Polymere aus Butadien, Vinylfettsäureestern und einer Monovinylverbindung erniedrigen die Festigkeit, erhöhen also die Plastizität.

Ch. Schweizer

Landwirtschaft, Gärungsgewerbe, Lebensmittel und Hygiene / Agriculture, fermentations, denrées alimentaires et hygiène

Über die Kinetik der Pektinase. G. WEITNAUER, Helv. chim. Acta **29**, 1382—99 (1946).

Die Pektinase, welche die glucosidische Bindung der Pektinmakromolekel sprengt, wobei der Methylester der Galakturonsäure als Endprodukt zurückbleibt, ist bekanntlich das wirksame Enzym der bei der Herstellung von Fruchtsäften verwendeten Klär- und Filtrationsfermentpräparate. In dieser Arbeit werden aus dem viscosimetrisch erfaßten enzymatischen Pektinabbau quantitative Rückschlüsse auf den Pektinabbau gezogen. Es wurde eine Reaktionskonstante K ermittelt, die der Enzymmenge proportional ist und auch eine mathematisch zu formulie-

rende Beziehung zur Substratkonzentration hat. Die pektolytische Kraft von Pektinasepräparaten ergibt sich aus der Formel:

$$P_f = \frac{K}{\text{mg Enzympräparat}} \times 1000$$

Das Optimum von Pektinasepräparaten liegt zwischen p_H 3,5—5,0. Bei 40° wird die Pektinase bereits stark geschädigt. Es wird eine Methode beschrieben, die es erlaubt, die Aktivität von irgendwelchen Enzympräparaten, auch bei unbekannter Kinetik, bezogen auf ein Standardpräparat, quantitativ zu bestimmen. Ferner wird eine Methode vorgeschlagen, mit welcher bei bekanntem Reinheitsgrad irgendeines Enzympräparates das Molekulargewicht des Enzymes oder bei bekanntem Molekulargewicht der absolute Reinheitsgrad des Präparates bestimmt werden kann.

Ch. Schweizer

«Staywood» ... *Hitzestabilisiertes Holz*. A. J. STAMM, H. K. BURR, A. A. KLINE, Ind. eng. Chem., ind. Ed. 38, 630—4 (1946).

Durch Erhitzen von Holz unter geschmolzenem Metall (120—320° C) wird eine Stabilisierung des Holzes erreicht. Dabei wird die Hygroskopizität herabgesetzt und die Haltbarkeit erhöht. Dagegen verliert es an Festigkeit, wenn die Hygroskopizität und die Widerstandsfähigkeit gegen Schwund 50 % überschreiten.

Ch. Schweizer

Schimmelpilz als Beigabe bei der Verzuckerung von Getreidemaischen durch Malz. N. M. ERB, F. M. HILDEBRANDT, Ind. eng. Chem., ind. Ed. 38, 792—4 (1946).

Vorteilhafter als das Amyloverfahren, bei dem alles Malz durch amylaseerzeugende Schimmelpilze ersetzt wird, soll ein Verfahren sein, bei dem $\frac{1}{3}$ des Malzes beibehalten wird. Die Ausbeute soll dadurch um etwa 10 % erhöht werden.

Ch. Schweizer

Klärung von säurehydrolysierten Maische oder von vergorener Flüssigkeit bei der Gewinnung von 2,3-Butandiol aus Mais. A. J. STROHMAIER, C. L. LOVELL, Ind. eng. Chem., ind. Ed. 38, 721—4 (1946).

Gegenwärtig ist Butadien eines der Hauptprodukte zur Gewinnung von synthetischem Kautschuk. Dieses Gas wurde bisher technisch entweder aus Alkohol einerseits oder Butan oder Butylen (Petroleumraffinerieprodukte) andererseits gewonnen. Gegenwärtig befindet sich ein drittes Verfahren im Versuchsstadium, bei dem unter Umgehung der Alkoholstufe ein Zwischenprodukt zur Butadiengewinnung, das 2,3-Butandiol durch Vergärung von mit Säure hydrolysiertem Getreide oder von andern gärbaren Substanzen erhalten wird. Nach der Vergärung erfolgt eine Extraktion mit n-Butanol. Dieser Extraktion muß eine Klärung vorangehen, um eine heftige Schaumbildung zu verhindern. Dies kann man durch Filtrieren und Zentrifugieren erreichen, wobei p_H und Temperatur eine Rolle spielen. Durch Zugabe geringer Mengen von Bentonit wird der Kläreffekt noch verbessert. Man kann auch die unvergorene, durch Säurehydrolyse erhaltene Maismaische klären, indem man sie mit 1—2 Vol.-Proz. verschiedener halogener Kohlenwasserstoffe behandelt.

Ch. Schweizer

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Wilhelm C. Röntgen von FRIEDRICH DESSAUER, 2. Auflage, 219 Seiten, Verlag Otto Walter A.-G. Olten 1946, Fr. 7.80 geb.

Das Buch, das nach acht Monaten die zweite Auflage erlebte, trägt den Untertitel «Die Offenbarung einer Nacht», denn am 8. November 1945 jährte sich zum fünfzigsten Male die Nacht, da WILHELM C. RÖNTGEN die X-Strahlen entdeckte. Über die Ereignisse in der Nacht vom 8. November 1895 bestand keine Klarheit. Mit Ahnung des Kommenden hatte RÖNTGEN seiner Frau bei der Übergabe des Manuskripts an LEHMANN gesagt: «So, nun kann der Teufel losgehen!» Und wie DESSAUER festhält, ging der Teufel wirklich los! DESSAUER, der durch RÖNTGENS Entdeckung in seiner eigenen Laufbahn bestimmt wurde und am Aufbau der Radiologie von Anfang an mitwirkte, schildert — teils aus eigener Erinnerung — Leben und Charakter RÖNTGENS und gibt in sorgfältiger und gründlicher Studie die Rekonstruktion der Vorgänge bei der Entdeckung. Dies bedingte eine umfassende Darstellung der Physik der Gasentladung und der Bildung von Gasionen, die nicht nur zum Verständnis für die Entdeckung

RÖNTGENS grundlegend sind, sondern auch in der Elektrophentheorie der Chemie größtes Interesse beanspruchen. Darüber hinaus werden bisher unbekannte Züge aus dem Leben RÖNTGENS mitgeteilt und der Wortlaut seiner ersten, in Form und Inhalt klassischen Mitteilung «Über eine neue Art von Strahlen» ist neben zahlreichen Briefen und schönen Illustrationen wiedergegeben. In wenig mehr als zwei Wochen anstrengender Arbeit hatte RÖNTGEN zu einer solchen Klärung der neuen Phänomene beigetragen, «daß bis zum Jahre 1912 nichts Wesentliches mehr dazugefügt werden konnte, trotzdem Hunderte von Forschern aller Länder sich darum mühten». Sehr eingehend wird die enge Verbundenheit RÖNTGENS mit der Schweiz behandelt. Durch viele Anregungen waren in der neuen Auflage zahlreiche Verbesserungen möglich, und eine wichtige Bereicherung erfuhr sie durch einen Bericht über RÖNTGENS letzte Tage.

Man ist von der Darstellung DESSAUERS tiefst beeindruckt. «Nur zum schweigenden, lauschenden Forscher spricht die natürliche Offenbarung. Schier alles wahrhaft Große kommt ja in der Stille zu uns.» Aber wenn der Forscher dadurch berühmt wird, spürt er, daß der Alltag

der Feind der Ehrfurcht ist, und so zog RÖNTGEN sich in die Einsamkeit zurück. «Der Naturforscher begegnet Gott in der Ebene der geschaffenen Natur, deren Gesetze, Schöpfergedanken er zu erkennen, nach-zu-denken sucht. ... Der einsam gewordene RÖNTGEN, der Gott in der natürlichen Offenbarung als dem *Gesetzgeber* begegnet ist, sucht den menschlichen näheren Zugang, den *historischen*: Er nimmt die Bibel oft zur Hand, liest die Evangelien. Aber noch näher will die Menschenseele zu Gott drängen — sie sucht den *gegenwärtigen* Gott, die Begegnung des Gebetes, der Gnade. ... Mit Händedruck und letztem dankbaren Lächeln ist RÖNTGEN verschieden.» H. Mohler

Einführung in die experimentelle chemische Physiologie.

Prof. Dr. phil. et med. I. ABELIN, 253 Seiten, Verlag A. Francke AG., Bern 1944, Fr. 12.— geb.

Der Ordinarius für physiologische Chemie und Direktor des medizinisch-chemischen Instituts der Universität Bern strebt in diesem Praktikum die Vereinigung von Theorie und Praxis auf dem Gebiet der chemischen Physiologie an, wie sie auf den ältern Gebieten der Chemie und Physik bereits zu einem erheblichen Teil verwirklicht ist.

Im allgemeinen Teil werden zuerst Indikatoren und Puffersysteme, dann Adsorption, Diffusion und Kolloide behandelt. Der spezielle Teil beginnt mit Experimenten über Kohlehydrate, Fette, Lipide und Eiweißstoffe. Dann werden an Kartoffeln, Milch und Muskelfleisch die Unterschiede unserer tierischen und pflanzlichen Nahrungsmittel erörtert. Ausführlich wird dann die für den Mediziner wichtige Blut- und Harnanalyse (auch quantitative Methoden) sowie kurz die Untersuchung der Galle behandelt. Den Abschluß bilden die chemischen Methoden zum Nachweis von Wirkstoffen und Spurenelementen.

Die experimentellen Anleitungen sind durch kurze theoretische Zusammenfassungen eingeleitet, die natürlich nicht ein Lehrbuch ersetzen wollen. Ältere, weniger geeignete Verfahren wurden durch neue, einfachere oder zuverlässigere ersetzt. Auf solche mit komplizierten, heute nicht erhältlichen Apparaturen wurde verzichtet.

Das Buch ist nicht nur als Praktikum des Physiologiestudenten, sondern auch als Nachschlagewerkchen bei der Untersuchung physiologischer Objekte und Substanzen im analytischen Laboratorium des Chemikers zu empfehlen.

C. h. Schweizer

Economie Wirtschaft Economia

Steigende Kupferpreise. Auf dem internationalen Markte zielten die Kupferpreise an. So werden in New York statt 18,5 Cents pro Pfund nunmehr 19,5 Cents gezahlt. Die amerikanischen Industriellen wehren sich energisch gegen die Beibehaltung des Einfuhrzollses, der 4,5 Cents pro Pfund beträgt.

Die chilenische Kupferausfuhr stieg im vergangenen Jahre auf 29 000 t im Werte von 43,5 Mill. Pesos. Hiervon entfielen 9800 t auf Electrolytkupfer, was einem Wert von 14,5 Mill. Pesos entspricht.

Vom Zinnmarkt. Die internationale Zinn-Kommission schätzt die Welt-Zinnproduktion auf rund 94 000 t, den mutmaßlichen Verbrauch auf 190 000 t pro Jahr. Mit der verstärkten Ausbeutung der siamesischen Zinngruben wird gerechnet, wobei ein Verkaufspreis von 246 Pfund 12 Sh. pro Tonne veranschlagt wird. Während dieser Preis ungefähr dem Vorkriegspreis entspricht, werden auf dem Londoner Markt wesentlich höhere Preise gezahlt, die sich um 340 Pfund pro Tonne bewegen und eher noch anziehen dürften.

Die Bleiverknappung. Nach amerikanischen Meldungen hat die Aufhebung der Preiskontrolle auf Blei den Bleimangel verschlimmert. Der Preis für mexikanisches Blei ist in den USA (einschließlich Zollgebühren) auf 12,55 Cents pro Pfund gestiegen.

Der Weltbleiverbrauch wird für 1947 auf 1,055 Mill. t veranschlagt, während die Produktion nach Ansicht des Bleisyndikates wesentlich unter dieser Menge bleiben dürfte.

Sinkende Silberpreise. Die zunehmende amerikanische Silbergewinnung und günstige Angebote aus Rußland haben den Preis für Silbermetall gesenkt. Da außerdem aus Indien und aus Spanien große Mengen Silber auf den Markt geworfen werden, ist die Preisbildung absolut ungewiß.

Spekulationen auf dem Platin-Markte. Starke russische Platinangebote haben einen kräftigen Druck auf die Preise ausgeübt. Während Mitte des letzten Monats noch ein Preis von 72 Dollar pro Unze auf dem New Yorker Markte bezahlt wurde, werden seither Verkäufe zu 62 bis 65 Dollar gemeldet.

Palladium, dessen Gesteungskosten nicht wesentlich von denjenigen des Platins abweichen, wird mit 5 Sh. pro Unze gehandelt. Man will hieraus folgern, daß die hohen Platinpreise größtenteils einen spekulativen Charakter besitzen.

Die Quecksilbervorräte. Aus London kommt die überraschende Meldung, daß die italienischen und die spanischen Quecksilberproduzenten die Wiederherstellung des Kartells «Mercurio-Europeo» in die Wege zu leiten suchen. Dieses Kartell war bekanntlich vor dem Kriege scharf kritisiert worden. — Ob eine Preissenkung für Quecksilber auf dem Londoner Markte mit dieser Meldung im Zusammenhang steht, läßt sich einstweilen nicht beurteilen.

Die starken Quecksilberreserven, welche während des Krieges in Italien und in Deutschland angesammelt wurden, haben dazu geführt, daß in der amerikanischen Besetzungszone in Deutschland große Vorräte an Quecksilber vorhanden sind. (Man spricht von 70 000 Flaschen!) Ein Teil dieser Vorräte ist kürzlich nach den USA versandt worden.

Die Goldproduktion in Transvaal war Ausgang des letzten Jahres rückläufig. Sie betrug im November nur noch 968 879 Unzen, während in den vorangehenden Monaten jeweils über eine Million Unzen gewonnen wurde.

Die französischen Uraniumvorkommen in der Nähe von Limoges werden in Paris als sehr bedeutend angesehen.

Nach «Chemical and Engineering News» glaubt man in Amerika, daß Frankreich das wichtigste Land für die Uraniumgewinnung der Welt werden könne.

Nickel wird seit einigen Monaten auf der ganzen Welt stark gefragt. In Fachkreisen wird die Vermutung ausgesprochen, daß die Nachfrage noch zunehmen werde.

Sinkende Häute- und Lederpreise. Ein Zeichen für die Besserung der Versorgung mit Leder ist das Sinken der Preise von Rohhäuten und Leder. So wurde z. B. die Senkung der Preise für alle Kategorien auf dem Markt von Chicago um 1 bis 5 Cents gemeldet. Auch in Indien und in London sind die Preise herabgesetzt worden. Die brasilianischen Behörden haben die Ausfuhr von Kuhhäuten freigegeben und in der Türkei werden die Vorbereitungen für eine starke Ausfuhr getroffen.

Der italienische Hanfmarkt. Wie aus Mailand gemeldet wird, können die Bestellungen aus dem Inlande und vom Ausland her durch die vorhandenen Vorräte nicht gedeckt werden. Die Produzenten halten mit der Abgabe zurück, da sie die zugebilligte Preiserhöhung von 12 % als ungenügend erachten.

Wolle und Baumwolle. Im amerikanischen Senat ist die Frage aufgeworfen worden, ob die Zollgebühr auf Wolle nicht erhöht werden sollte. Auf diese Weise soll der Absatz der amerikanischen Wolle gefördert werden.

Der ägyptische Finanzminister hat mitgeteilt, daß die Regierungskäufe von Baumwolle vorderhand eingestellt werden, damit die Baumwolle-Erzeuger ihre Vorräte noch zu höheren Preisen absetzen können. Eine französische Einkaufsdelegation, welche 12000 Ballen Baumwolle einkaufen soll, ist in Ägypten eingetroffen.

Die Baumwoll-Ernte in den USA belief sich nach den Angaben des Landwirtschafts-Departementes im Jahre 1946 auf 8,482 Mill. Ballen gegenüber rund 9 Mill. Ballen im Vorjahre. Die Preise zeigen steigende Tendenz.

Rohseide. Bei den letzten Auktionen von japanischer Rohseide in New York haben die Preise um durchschnittlich 15 %

nachgelassen. Sie liegen je nach Qualität zwischen 6 und 9,65 Dollar pro Pfund. — Auch die italienische Seide gibt preislich etwas nach. — Die japanische Seidenindustrie will die Rohseidenproduktion im Laufe der nächsten fünf Jahre von 155 000 Ballen auf 247 000 Ballen steigern. Hiervon sollen bis zu 190 000 Ballen ausgeführt werden. — In Texas ist mit Erfolg die Seidenraupenzucht eingeführt worden. Zugleich wurden neue Fabriken zur Verarbeitung der Seide errichtet.

Kautschuk. Die Kautschukerzeugung in Mexiko belief sich bisher auf nur 150 t pro Jahr bei einem Verbrauch von rund 4000 t. Im Jahre 1941 wurden in der Nähe von Veracruz Gummibäume angepflanzt. Sie liefern jetzt einen Ertrag von 450 kg pro Hektare, doch hofft man die Ausbeute bis auf 1400 kg steigern zu können.

Die englische Regierung hat seit Beginn des Jahres ihre Vorräte an natürlichem Kautschuk dem Privathandel überlassen. Der Preis liegt etwa in der Mitte zwischen dem offiziellen Kurs und dem mutmaßlichen Zukunftspreis auf dem freien Markte. Die ersten Lieferungen von Naturkautschuk aus dem Fernen Osten dürften etwa gegen Mitte April in England eintreffen.

Die amerikanische Petroleumindustrie. Nachdem schon im Jahre 1945 der Petroleumpreis von 1,25 auf 1,6 Dollar angestiegen war, zog er ausgangs letzten Jahres weiterhin auf 1,7 Dollar an. Diese Erhöhung wird auf die höheren Gesteinpreise zurückgeführt, sowie auf die sinkende Ausbeute der Petroleumquellen. Im Rückgang der Ausbeute ist auch das Interesse der USA an den Petroleumvorkommen im Mittleren Orient sowie in Brasilien zu erkennen.

Chiles Salpeterausfuhr. Nach den letzten vorliegenden Meldungen hat Chile im Monat September des verflossenen Jahres 78 681 t Salpeter im Werte von 10 Millionen Goldpesos exportiert. Die hauptsächlichsten Bezüger waren die Tschechoslowakei, Holland und Schweden.

A. Ebert

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

(Nach den Mitteilungen des Eidgenössischen Amtes für geistiges Eigentum) — Erste Hälfte Oktober 1946

Kl. 19 c, Nr. 244572. 9. Mai 1942. — Verfahren zur Herstellung eines wollähnlichen Garnes und nach dem Verfahren hergestelltes Garn. — Lonza Elektrizitätswerke und chemische Fabriken Aktiengesellschaft (Gampel), Basel.

Kl. 24 a, Nr. 244579. 3. März 1944. — Verfahren zur Herstellung eines wasserlöslichen sulfonierten Kondensationsproduktes. — J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 28 c, n° 244591. 8 mai 1944. — Procédé et installation pour la conservation du lait, du lait écrémé et de la crème. — Jacques-Nicolas Wiser, Paris. — «Priorité: France, 21 mai 1943.»

Kl. 34 b, Nr. 244595. 5. August 1943. — Verfahren zur Konservierung von vitaminhaltigen Futterpräparaten. — Mr.

Wilhelm Fux, Wien. — «Priorität: Deutsches Reich, 24. August 1942.»

Cl. 36 n, n° 244598. 14 octobre 1943. — Procédé de préparation d'acide tungstique. — Brevets Aéro-Mécaniques S.A., Genève.

Kl. 36 o, Nr. 244599. 27. März 1944. — Verfahren zur Herstellung von Tetrahydrobrenzschleimsäure. — Henkel & Cie. GmbH., Düsseldorf-Holthausen. — «Priorität: Deutsches Reich, 25. Februar 1943.»

Kl. 36 q, Nr. 244600. 5. September 1945. — Verfahren zur Darstellung von β -Alanin. — F. Hoffmann-La Roche & Co^o Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 37 a, Nr. 244601. 27. Februar 1945. — Verfahren zur Herstellung eines Trisazofarbstoffes. — CIBA Aktiengesellschaft, Basel.

- Kl. 37 a, Nr. 244602. 16. Mai 1945. — Verfahren zur Herstellung eines Polyazofarbstoffes. — J. R. Geigy AG., Basel.
- Kl. 37 a, Nr. 244603. 12. Juli 1945. — Verfahren zur Herstellung eines Azofarbstoffes. — CIBA Aktiengesellschaft, Basel.
- Kl. 37 d, Nr. 244604. 21. Oktober 1943. — Verfahren zur Herstellung eines Farbstoffes. — Oskar Matter, Vitznau.
- Cl. 38 c, n° 244605. 21 mai 1943. — Procédé de préparation de produits à base d'huiles, susceptibles de former avec l'eau des émulsions stables. — Les Usines de Melle, Saint-Léger-lès-Melle (Deux-Sèvres, France). — «Priorité: France, 3 août 1942.»
- Kl. 39 b, Nr. 244606. 29. August 1944. — Verfahren zur Herstellung von Schießpulver mit großer Verbrennungsgeschwindigkeit. — Nitrochemie Industrie-Anlagen Aktiengesellschaft, Budapest. — «Priorität: Ungarn, 27. April 1942.»
- Kl. 41, Nr. 244607. 6. März 1944. — Verfahren zur Herstellung von flüssigen bis pastenförmigen Massen aus sekundärem Celluloseacetat. — Deutsche Celluloid-Fabrik Aktiengesellschaft, Eilenburg. — «Priorität: Deutsches Reich, 22. Februar 1943.»
- Kl. 41, Nr. 244608. 8. März 1944. — Verfahren zur Herstellung von im Polymerisationsgemisch ungelöst bleibenden Polymerisaten oder Mischpolymerisaten ungesättigter Verbindungen. — Röhm & Haas GmbH., Darmstadt. — «Priorität: Deutsches Reich, 3. März 1943.»
- Kl. 41, Nr. 244609. 8. März 1944. — Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus Cellulose-Estern. — Deutsche Celluloid-Fabrik Aktiengesellschaft, Eilenburg. — «Priorität: Deutsches Reich, 9. Dezember 1942.»
- Kl. 116 h, Nr. 244717. 21. März 1942. — Verfahren zur Herstellung eines Abkömmlings eines cyclischen Sulfamids. — Deutsche Hydrierwerke Aktiengesellschaft, Rodleben bei Dessau-Roßlau. — «Priorität: Deutsches Reich, 28. Juni 1941.»
- Kl. 116 h, Nr. 244718. 7. Februar 1945. — Verfahren zur Herstellung eines Salzes eines p-Aminobenzolsulfonamid-derivates. — J. R. Geigy AG., Basel.
- Kl. 116 h, Nr. 244719. 30. August 1945. — Verfahren zur Herstellung von 1-Methyl-2-(p-oxy-phenyl)-3-äthyl-6-oxy-inden. — F. Hoffmann-La Roche & Co Aktiengesellschaft, Basel. — «Priorität: Schweden, 20. November 1944.»
- Kl. 24 a, Nr. 244819. 9. Januar 1946. — Schlichtemittel. — Friedrich Huber, Küsnacht (Zürich).
- Kl. 24 b, Nr. 244820. 21. Januar 1946. — Anordnung zur Erzeugung einer beständigen Kräuselung von endlosen Fäden. — Heberlein & Co. AG., Wattwil.
- Cl. 36 n, n° 244834. 12 mars 1945. — Procédé de fabrication de bioxyde de manganèse dépolarisant. — Compagnie de Produits Chimiques et Electrometallurgiques Alais, Frogès & Camargue, Paris. — «Priorité: France, 6 mars 1944.»
- Kl. 36 o, Nr. 244835. 26. Februar 1943. — Verfahren zur Herstellung von aromatischen Säurechloriden. — A.C.N.A. Aziende Colori Nazionali Affini, Mailand. — «Priorität: Italien, 18. März 1942.»
- Cl. 36 p, n° 244836. 12 mars 1945. — Procédé de préparation simultanée de mélamine et d'isomélamine. — Produits Chimiques de Ribécourt, Paris. — «Priorité: France, 14 avril 1944.»
- Kl. 36 q, Nr. 244837. 6. September 1945. — Verfahren zur Herstellung von primären Aminen. — F. Hoffmann-La Roche & Co Aktiengesellschaft, Basel.
- Kl. 37 b, Nr. 244838. 8. Januar 1942. — Verfahren zur Herstellung eines Küpenfarbstoffes. — CIBA Aktiengesellschaft, Basel.
- Cl. 41, n° 244842. 2 septembre 1939. — Procédé pour la préparation de polyamides synthétiques linéaires. — E. I. Du Pont de Nemours and Company, Wilmington (Delaware, E.-U. d'Am.).
- Cl. 41, n° 244843. 3 febbraio 1944. — Procedimento per la fabbricazione di fogli almeno semitrasparenti a base di resine poliviniliche, per sostituire il vetro, la carta da disegno semitrasparente, le tele per imballi impermeabili, ecc. — Dr Federico Werner, Milano. — «Priorità: Italia, 26 maggio 1943.»
- Kl. 41, Nr. 244844. 25. April 1944. — Verfahren zum Regenerieren von Altgummiabfällen, insbesondere aus synthetischen Kautschuken, und Einrichtung zu dessen Durchführung. — Ernst Frölich GmbH., Osterode (Harz).
- Cl. 41, n° 244845. 15 février 1945. — Procédé pour la coagulation de dispersions aqueuses de caoutchouc ou de matières analogues et appareil pour la mise en œuvre de ce procédé. — Dunlop Rubber Company Limited, Londres N.W. 1. — «Priorité: Grande-Bretagne, 15 février 1944.»
- Cl. 41, n° 244846. 25 mai 1945. — Matière plastique diffusant la lumière et procédé de préparation de cette matière. — Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, 21 rue Jean-coujon, Paris 8. — «Priorité: France, 19 juin 1944.»
- Kl. 42, Nr. 244847. 19. Dezember 1944. — Verfahren zur Herstellung von körnigem, wasserarmem Kalksalpeter. — Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Aktiengesellschaft (Gampel), Basel.
- Kl. 116 h, Nr. 244952. 18. Dezember 1942. — Verfahren zur Darstellung eines acylierten, aliphatischen Aminocarbonsäureamids. — J. R. Geigy AG., Basel.
- Kl. 116 h, Nr. 244953. 21. März 1945. — Verfahren zur Gewinnung von reinem Primulasaponin. — Spolek pro chemickou a hutní výrobu, Verein für chemische und metallurgische Produktion, Praha (Tschechoslowakei). — «Priorität: Deutsches Reich, 21. April 1944.»
- Kl. 116 h, Nr. 244954. 30. Juli 1943. — Verfahren zur Herstellung eines basischen Esters. — J. R. Geigy AG., Basel.

Zusatzpatente

- Kl. 36 o, Nr. 244765 (232597). 21. November 1945. — Verfahren zur Herstellung eines Küpenfarbstoffzwischenproduktes. — CIBA Aktiengesellschaft, Basel.
- Kl. 36 o, Nr. 244766—67 (239000). 12. Mai 1943. — Verfahren zur Herstellung eines Schwefelsäure-Esters. — J. R. Geigy AG., Basel.
- Kl. 36 p, Nr. 244768 (236388). 14. Dezember 1942. — Verfahren zur Herstellung von cyclischen Amidinen der ω -Aminocarbonsäuren. — Bata AG., Zlín (Tschechoslowakei). — «Priorität: Deutsches Reich, 16. Dezember 1941.»

Übersicht über die Chemie und Physik der Pektinstoffe und Besprechung der neueren Literatur 1937—1946

(18. Mitteilung über Pektinstoffe)

Von H. Pallmann und H. Deuel

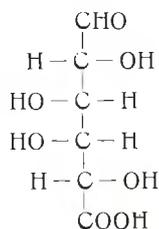
Agrikulturchemisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

Inhaltsübersicht

1. Definition und Nomenklatur
2. Pektinstoffe in der Pflanze. Der Begriff «Protopektin»
3. Extraktion und Reinigung
4. Konstitution, Charakterisierung und Analyse
5. Stabilität des Pektinmakromoleküls
 - a) gegenüber Säuren
 - b) gegenüber Basen
 - c) gegenüber Oxydationsmitteln
6. Einige Eigenschaften der Pektine
 - a) Löslichkeit, Salzbildung, Koagulation
 - b) Dissoziation
 - c) Viskosität
 - d) Strömungsdoppelbrechung
 - e) Gelierung
7. Pektinenzyme
 - a) Pektinasen
 - b) Pektasen
8. Pektin-Derivate
9. Praktische Bedeutung der Pektinstoffe

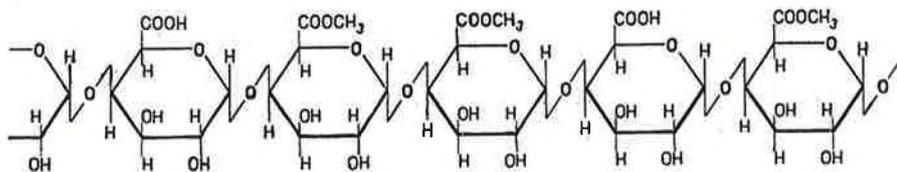
1. Definition und Nomenklatur

Die *Pektinstoffe* stellen eine Gruppe hochmolekularer, im Pflanzenreich weit verbreiteter Verbindungen dar, die den Polysacchariden nahestehen und zu den *Polyuroniden* gehören. Charakteristisch für alle Pektinstoffe ist die aus einer großen Anzahl von *d-Galakturonsäure*-Molekülen aufgebaute *Polygalakturonsäure*. Verschiedene, wasserlösliche Pektinstoffe, die hochpolymeren *Pektine*, besitzen die typische Eigenschaft, unter geeigneten Bedingungen mit Wasser, Zucker und Säure thermo-reversible *Nebenvalenzgele* zu bilden. Diesem Verhalten verdanken die Pektinstoffe ihren Namen (*πηκτός* = erstarrt, BRACONNOT¹) und ihre wirtschaftliche Bedeutung.



d-Galakturonsäure

(Grundbaustein der Pektinstoffe; von SUAREZ² und EHRLICH³ unabhängig voneinander entdeckt)



Teil eines Pektinmakromoleküls

Methanol als Bestandteil der Pektine wurde von VON FELLEBERG⁴ entdeckt. Pektin = partieller Methylester der Polygalakturonsäure

¹ Ann. chim. phys. 2, 28, 173 (1825).

² Ch. Z. 41, 87 (1917).

³ Ch. Z. 41, 197 (1917).

⁴ Mitt. Lebensmitt. Hyg. 5, 172 (1914); Biocl. Z. 85, 118 (1918).

Die verwirrende *Nomenklatur* der älteren Literatur ist verständlich, da die Konstitution noch unbekannt war und man nicht wußte, daß, wie allgemein bei hochpolymeren Verbindungen, geringfügige Verän-

derungen des Molekulargewichtes und Substitutionsgrades deutliche Unterschiede in den Eigenschaften bewirken können. Die folgende Einteilung der Pektinstoffe⁵ hat sich bewährt:

Tabelle 1 Nomenklatur der Pektinstoffe

Bezeichnung	Salz	Charakterisierung
Pektinsäure (pectic acid)	Pektat (pectate)	Unveresterte Polygalakturonsäure (höchstens 0,8 % Methoxylgruppen)
Pektin (pectinic acid, pectin)	Pektinat (pectinate)	Partiell (oder total) mit Methanol veresterte Polygalakturonsäure
Protopektin (protopectin)	—	Wasserunlösliche, im pflanzlichen Gewebe in unbekannter Weise verankert. Bildet durch Hydrolyse Pektin

Bei diesen Bezeichnungen setzt man meist ein hohes, nicht genau definiertes Molekulargewicht voraus, das für das Auftreten der charakteristischen «kolloiden» Eigenschaften nötig ist. Bei Pektinstoffen geringen Polymerisationsgrades (z. B. unter 50) spricht man von abgebauten Präparaten. — Für die *Pektinenzyme* besteht noch keine einheitliche Nomenklatur. Folgende Bezeichnungen sollen hier verwendet werden:

- Pektase*, auch Pektin-Demethoxylase und Pektin-Esterase genannt, verseift Pektin und Protopektin unter Methanolabspaltung. (Entdeckt von FREMY⁶ in *Daucus Carota*.)
- Pektinase*, auch Pektolase und Polygalakturonase genannt, hydrolysiert die glykosidischen Bindungen der Pektinstoffe. (Entdeckt von BOURQUELOT und HERISSEY⁷ in keimender Gerste.)
- Protopektinase*, deren Angriffsweise unbekannt ist, verwandelt Protopektin in Pektin.

In einem kurzen Sammelreferat über neuere Untersuchungen kann die umfangreiche Pektinliteratur (mehr als 3000 botanische, chemische, medizinische und technische Arbeiten und viele hundert Patent-

schriften) nicht besprochen werden. Besonders über die älteren Arbeiten existieren viele Zusammenfassungen⁸.

2. Pektinstoffe in der Pflanze. Der Begriff Protopektin

Pektinstoffe sind wohl bei allen Phanerogamen anzutreffen. Die Angaben über das Vorkommen bei Kryptogamen sind noch genau zu prüfen. Die *wachstumsfähigen Gewebe höherer Pflanzen* sind reich an Pektin. Vor allem finden sich die Pektinstoffe in der *Mittellamelle* (als unlösliches Ca-salz) und in innigem Kontakt mit der Cellulose in der *primären Zellmembran* (als Protopektin). In die Sekundärmembran wird wenig Pektin eingelagert. Neben dem Kollenchym sind hauptsächlich die *parenchymatischen Gewebe vieler Früchte und Wurzeln* (auch vieler Stengel und Blätter) stark pektinhaltig. Die unlöslichen Pektinstoffe der Zellmembran, die z. B. mit Rutheniumrot anfärbbar sind, sind fast stets isotrop. Pektine treten, z. B. in Fruchtsäften, auch in *gelöster Form* auf. Die Pektinstoffe der Pflanze, selbst in einem einzelnen Gewebe, sind meist recht uneinheitlich. Vor allem von jungen Geweben wird Pektin gebildet⁹; über die Bildungsweise ist nichts bekannt. Oft wird angenommen, daß das Spurenelement Bor

⁵ Nomenclature of pectic substances, Chem. Eng. News

⁶ J. pharm. chim. 2, 26, 368 (1840). [22, 105 (1944).

⁷ C. r. 127, 191 (1898).

⁸ Über Pektinstoffe: BONNER, Bot. Review 2, 475 (1936); 12, 535 (1946); EHRLICH, Hdb. biol. Arbeitsmeth. ABDERHALDEN I, 11, 1503 (1936); RIPA, Pektinstoffe, Braunschweig 1937; NORMAN, Biochem. cellulose, polyuronides, etc., Oxford 1937; HENGLEIN, Fortschr. Chem. Phys. Techn. makromol. Stoffe 2, 1 (1942); HIRST, Soc. 70 (1942); K. H. MEYER,

Natural and synthetic high polymers, New York 1942; CHEFTEL, Utilisation ind. des fruits, etc., Paris 1943; MORRIS, Fruit preservation, London 1946; BOCK, Ch. Z. 65, 461 (1941). Über Pektinenzyme: EHRLICH, Hdb. biol. Arbeitsmeth. IV, 2, 2405 (1936); KERTESZ, Erg. Enzymforsch. 5, 233 (1936); BOCK und MEHLITZ, Meth. Fermentforsch. BAMANN-MYRBAECK 239, 1914, 2865 (1941); TAUBER, Enzyme technology, New York 1943.

⁹ WIRTH, Ber. Schweiz. Bot. Ges. 56, 175 (1946).

dabei von Bedeutung ist. Ältere, verholzte Gewebe sind relativ arm an Pektin; für einen Übergang in Lignin liegt jedoch bisher kein Anhaltspunkt vor. Aber auch aus Holz¹⁰ läßt sich Pektin isolieren. FREY-WYSSLING führt die anisotrope Schwindung des Holzes weitgehend auf die Entquellung der pektinreichen Mittellamellen zurück.

Eine der wichtigsten *Funktionen des Pektins in der Pflanze* ist wahrscheinlich, als Kittsubstanz zwischen den Zellen für einen Zusammenhalt des Gewebes zu sorgen. Enzymatischer oder chemischer Pektinabbau bedingt in vielen Fällen einen Gewebeerfall in einzelne Zellen. Vielleicht spielen die Pektinstoffe auch eine Rolle für den Wasserhaushalt, den Kationenaustausch und die Regulation des p_H . REICHSTEIN und Mitarbeiter¹¹ haben im Pektin einen Vorläufer des Vitamins C vermutet.

Die Pektinstoffe erleiden in der Pflanze verschiedenste Veränderungen, hauptsächlich wohl auf enzymatischem Wege. Viel untersucht wurde bei reifen und lagernden Früchten der Übergang von Protopektin in lösliches Pektin. Äthylen vermag diese Transformation zu beschleunigen. Im Boden und Stallmist sowie durch phytopathogene Pilze und die Darmflora von Mensch und Tier werden die Pektinstoffe rasch zerstört. Ein Abbau der Pektinstoffe ist bei der Verarbeitung vieler pflanzlicher Rohstoffe von großer Bedeutung.

Als Rohmaterialien für die industrielle Pektinergewinnung werden bisher vor allem *Apfeltrester, Schalen von Zitrusfrüchten* (Albedo) und *Zuckerrübenschnitzel* verwendet.

Für die Extraktion hochpolymeren Pektins ist die Kenntnis der Verankerung im Gewebe als sog. *Protopektin* (nach TSCHIRCH; ältere, noch oft gebrauchte Bezeichnung Pektose stammt von FREMY) wichtig. Erst durch einen Hydrolysevorgang wird aus Protopektin Pektin gebildet. Während der letzten Jahre sind keine wesentlichen Fortschritte zur Aufklärung des Protopektins gemacht worden. Es stehen sich noch die gleichen Anschauungen wie früher gegenüber. — BONNER¹² meint, daß Protopektin einfach aus besonders langen Pektinmakromolekülen besteht und deshalb unlöslich ist. Durch Säuren und wohl auch Enzyme soll Aufspaltung in kürzere, wasserlösliche Bruchstücke eintreten. Durch Pektinase läßt sich zwar das Protopektin angreifen, bisher aber nur unter Bildung sehr stark abgebauten Pektins¹³. — Zur Diskussion steht die Frage, durch welche Bindungen

die Pektinmakromoleküle zu einem nur begrenzt quellbaren, dreidimensionalen Netz im Gewebe verknüpft sind. Es kommen vor allem hetero- und homöopolare Hauptvalenzbindungen in Frage. WHISTLER, MARTIN und HARRIS¹⁴ und auch HENGLEIN¹⁵ vertreten die alte, oft diskutierte Ansicht, daß die Vernetzung durch Salzbrücken polyvalenter Kationen (Ca) zwischen Carboxylen verschiedener Kettenmoleküle verursacht wird¹⁶. Daß bei manchen Pflanzen die Pektinstoffe teils oder völlig in einer solchen Form vorliegen, soll nicht geleugnet werden. Für die technisch wichtigen Pektinstoffe im Apfeltrester, Zitrusalbedo usw. erscheint die Anschauung heteropolarer Bindungen ungenügend. Selbst nach Kationenentfernung (durch Waschen mit HCl-Alkohol und Alkohol oder durch Elektrodialyse) entstehen keine löslichen Pektine. Gute Lösungsmittel für Pektin und selbst Ca-Pektinat lösen Protopektin nicht¹⁷. Übrigens sind Ca-Pektinate hochveresterter Pektine wasserlöslich. — Nach PALLMANN, WEBER und DEUEL¹⁸ erfolgt die Verankerung u. a. durch Bindungen, die ähnliche Stabilität wie die Methyl estergruppen besitzen. Sie erwägen folgende Möglichkeiten:

1. Mechanische Vernetzung (Verfilzung) der fadenförmigen Makromolekel des Pektins untereinander.
2. Mechanische Verfilzung der Pektinmolekel mit andern Hochpolymeren der Zellwand (Cellulose, Hemicellulosen, Lignin).
3. Esterbindungen zwischen den Carboxylen des Pektins mit alkoholischen Hydroxylen anderer Zellwandkonstituenten (Cellulose, Hemicellulose, Lignin).
4. Laktinbindungen innerhalb der verknäuelten Pektinmolekel.
5. Salzbindungen zwischen Carboxylen des Pektins und basischen Gruppen der Eiweiße.
6. Mehrwertige Ionenbrücken (Mg, Ca, Fe) zwischen Carboxylen der verknäuelten Pektinmolekel oder zwischen verschiedenen Pektinhauptvalenzketten.
7. Nebervalenzbindungen (lose Sorptionen, H-Brücken, Hydratationsüberschneidungen, Molkohäsion usw.) zwischen Pektinmolekeln untereinander oder mit den übrigen Zellwandstoffen.

Bei der schonenden sauren und alkalischen Protopektin-Hydrolyse tritt stets eine gewisse Pektinverseifung ein. Isoliertes Pektin wird unter den gleichen Bedingungen demethoxiliert, aber nicht degradiert. Bereits durch eine sehr geringe, analytisch schwer nachweisbare Menge an homöopolaren Bindungen ist

¹⁰ LÜDTKE, Holz 5, 338 (1942); FREY-WYSSLING, Holz 3, 349 (1940); 6, 197 (1943).

¹¹ Helv. 16, 561 (1933); 18, 608 (1935).

¹² Jahrb. wiss. Bot. 82, 377 (1936).

¹³ COLIN und CHAUDUN, C. r. 202, 973 (1936).

¹⁴ J. Res. Nat. Bur. Stand. 24, 555 (1940).

¹⁵ J. makromol. Ch. 3, 1, 121 (1943).

¹⁶ BOCK, Theorie und Praxis der Pektinergewinnung, Karlsruhe 1943. Diese Arbeit, die die Salztheorie durch umfangreiches Material stützen soll, war uns noch nicht zugänglich.

¹⁷ FREMY, Ann. chim. phys. 3, 24, 5 (1848); s. auch OLSEN, Science 86, 468 (1937).

¹⁸ Schweiz. Landw. Monatsh. 22, 306 (1944).

eine Verankerung möglich. Vorläufig läßt sich wenig darüber aussagen, ob Bindungen (Ester?) zwischen Pektinmolekülen untereinander oder mit anderen Zellwandbestandteilen (Cellulose, Hemicellulose, Lignin) bestehen. Nach LÜDTKE und FELSER¹⁹ scheinen die Carboxyle der Zellwand nicht nur mit Methanol verestert zu sein. (Bilanz der Carboxyle u. a. nach der Ca-Acetat-Methode.) Auch K. H. MEYER²⁰ nimmt wegen der bedeutenden Aktivierungsenergie der Protopektin-Transformation Sprengungen von Hauptvalenzen an.

Sehr interessant sind in diesem Zusammenhang die *Ballastsubstanzen* isolierter Pektine. Oft wurde gezeigt, daß die Äquivalentgewichte der durch Verseifung erhaltenen Pektinsäuren meist bedeutend höher als der theoretische Wert von 176 sind. Berechnungen zeigen, daß die extrem gereinigten Präparate von ONO²¹ sehr nahe bei 176 liegende Äquivalentgewichte aufweisen. SPEISER, EDDY und HILLS²² und HILLS und SPEISER²³ zeigten, daß bei der Säureverseifung, nicht aber bei der Pektaseverseifung, eine Entfernung des Ballastes eintritt. Die Aktivierungsenergie dieses Prozesses spricht für eine Esterbindung. Auch HIRST und JONES²⁴, LÜDTKE und FELSER²⁵ und SAEVERBORN²⁶ nehmen an, daß die Ballaststoffe (Arabinose, Galaktose) teils hauptvalenzmäßig als Seitenketten gebunden sind. Vielleicht kann der festgebundene Ballast als Rest der Protopektinverankerung gedeutet werden und als Modell für das Protopektin dienen. Diese Anschauung nähert sich übrigens wieder etwas derjenigen EHRLICH'S. Definitionsgemäß wird jedoch heute meist selbst der gebundene «Ballast» nicht zum Pektinmakromolekül gerechnet.

3. Extraktion und Reinigung

Die Isolierungsmethode — es gibt deren sehr viele — hängt u. a. vom Pflanzenmaterial, der angestrebten Ausbeute und den gewünschten Eigenschaften des Pektins ab. Gelöstes Pektin ist natürlich leicht vom Pflanzenmaterial abzutrennen. Auch unlösliche Pektate und Pektinate können unter Erwärmung bei

Gegenwart von Ammonoxalat, -citrat, -fluorid usw. in Lösung gebracht werden²⁷.

Durch *Alkalibehandlung* geht, wie schon BRACONNOT zeigte, Protopektin direkt in Pektat über. BAIER und WILSON²⁸ erzielten unter Zusatz von Natriumpyrophosphat bei Zimmertemperatur sehr hochpolymeres Pektat. Durch Einwirkung von Alkali und Ammoniak unter schonenden Bedingungen tritt kaum Verkürzung der Makromoleküle ein.

Gewöhnlich wird für die Pektinengewinnung bei *saurer Reaktion* hydrolysiert, meist bei Temperaturen über 70° C²⁹. Schon ANDRLIK³⁰ hat gezeigt, daß bei stark saurer Reaktion bei Zimmertemperatur Pektin löslich wird. Unter 50° C tritt bei p_H unter 1 (z. B. 0,1 bis 1 n HCl) Protopektinhydrolyse ohne Abbau ein³¹. — Wertvoll erscheint die Verwendung von *Na-hexametaphosphat* und *-tetraphosphat*³². Es genügen 1—5% Polyphosphat bezogen auf das trockene Pflanzenmaterial für den Aufschluß (z. B. bei p_H 2—4, 80—90° C, 5—60 Minuten). Dieses Vorgehen eignet sich besonders für die Gewinnung elektrolytempfindlicher, schwach veresteter Pektine, und OWENS, MCCREADY und MACLAY³³ und MOTTERN und HILLS³⁴ kombinieren es mit einer *Pektase-Verseifung*. (Verseifung *in situ* mit der eigenen Pektase bei Zitruschalen vor der Extraktion oder mit zugesetzter Tomatenpektase bei Apfeltrester im Extrakt.) Aus Ca-haltigem Pflanzenmaterial wird auch durch Zusatz anderer Komplexbildner die Ausbeute erhöht. MATTSON³⁵ verwendete Phytin, das sich für das Weichkochen von Erbsen als wesentlich erwies. (Die Ca-ionen gehen vom Pektin an das Phytin über.)

Aus in äthylenhaltiger Luft gelagerten Früchten, deren Pektinstoffe etwas degradiert sind, hat die Isolierung schonend zu erfolgen³⁶. — In lignifizierten Geweben sind die Pektinstoffe besonders fest verankert und kaum ohne Abbau freizulegen. Eine oxydative Ligninentfernung durch Chlor, Chlordioxyd oder Chlorit erscheint nötig³⁷. ANDERSON extrahiert dann mit Wasser, verdünnter Säure und 5prozentigem Ammoniak.

Die Abtrennung des Pektins aus den Extrakten erfolgt durch Zerstäubungstrocknung, Ausflockung mit Alkohol oder Salzen polyvalenter Kationen. Für

¹⁹ Bioch. Z. **294**, 390 (1937).

²⁰ Loc. cit.

²¹ Bull. School Agr. For. Taihoku Imp. Univ. **1**, 1 (1940).

²² J. Physical Chem. **49**, 563 (1945).

²³ Science **103**, 166 (1946).

²⁴ Soc. **496** (1938); 452 und 454 (1939).

²⁵ A. **549**, 1 (1941).

²⁶ Acid Polyuronides, Uppsala 1945.

²⁷ PRIMOT, C. r. **213**, 503 (1941).

²⁸ Ind. Eng. Chem. **33**, 287 (1941).

²⁹ Beispiele s.: MYERS und BAKER, Delaware Agr. Exp. Stat. Bull. **160** (1929); **168** (1931); HINTON, Fruit Pectins,

London 1939; MOSIMANN, Mitt. Lebensmitt. Hyg. **36**, 284 (1945).

³⁰ ANDRLIK, C 1895 I, 833.

³¹ MALSCH, Bioch. Z. **309**, 283 (1941).

³² SOOKNE und HARRIS, J. Res. Nat. Bur. Stand. **26**, 65 (1941); BAKER und WOODMANSEE, Fruit Prod. J. **23**, 164

³³ Ind. Eng. Chem. **36**, 936 (1944). [(1944).

³⁴ Ind. Eng. Chem. **38**, 1153 (1946).

³⁵ Acta agr. Suecana **2**, 185 (1946).

³⁶ HEID, Fruit Prod. J. **21**, 100 (1941).

³⁷ LÜDTKE und FELSER, Cell.-chem. **21**, 86 (1943); ANDERSON, J. Biol. Chem. **165**, 233 (1946).

schwach veresterte Pektine empfehlen MCCREADY, OWENS, SHEPARD und MACLAY³⁸ die billige Ausfällung mit Mineralsäure, die auch für alkalisch extrahierte Pektate angewandt wird.

Häufige Verunreinigungen von Pektinpräparaten sind Stärke, Hemicellulosen, Gerb- und Farbstoffe, Kieselgur und Salze. Elektrolyte und Hemicellulosen können z. T. durch Waschen mit saurem Alkohol entfernt werden. Die Stärkeentfernung gelingt durch Diastase³⁹. Pektinlösungen können durch Aktivkohle, Kieselgur, Elektrodialyse, Ionenaustauscher oder wiederholte Umfällung gereinigt werden. Eine Bleichung ist durch Brom⁴⁰ oder schonender durch Chlordioxyd oder Chlorit⁴¹ zu erzielen.

4. Konstitution, Charakterisierung und Analyse

Die Konstitution des Pektins als *partieller Methyl-ester der Polygalakturonsäure* kann als gesichert gelten. (Polygalakturonsäure $(C_6H_8O_6)_n$; Äquivalentgewicht 176,12; 40,91 % C und 4,58 % H.) BERTRAND und MALLEVRE⁴² und SMOLENSKI⁴³ vermuteten bereits einen hochmolekularen Bau für Pektin. Als erste haben MEYER und MARK⁴⁴ die Formel für die Polygalakturonsäurekette im Gegensatz zu den damals anerkannten Ringstrukturen angegeben. Das Verhalten von Pektinfäden (Röntgendiagramm, Doppelbrechung)⁴⁵ und die Endgruppenbestimmungen von Methylierungsprodukten⁴⁶ sprachen auch für Fadenmoleküle. Die polymeranalogen Umsetzungen (vor allem HNO_3 -Ester) von HENGLEIN und SCHNEIDER⁴⁷ stützten die Anschauung vom Kettenmolekül in eindringlicher Weise (Molekulargewicht $M = 20000 - 200000$), ebenfalls Messungen mit der Ultrazentrifuge von SVEDBERG und GRALEN⁴⁸ ($M = 25000 - 50000$) und SAEVERBORN⁴⁹ ($M = 40000 - 400000$). Die Präparate erwiesen sich stets als polydispers. Besonders hochpolymer waren die freien Pektine des Apfels und der Zitronenschale, nach BAKER und KNEELAND⁵⁰ Preiselbeerpektin. — Durch erschöpfende Methylierung und Analyse der Hydrolyseprodukte konnte die Pyranose-Konfiguration für die Galak-

turonsäure und die α -glykosidische Verknüpfung zwischen den C-Atomen 1 und 4 sichergestellt werden⁵¹. Dies steht auch mit der starken Rechtsdrehung und der Stabilität gegenüber Säuren im Einklang. Durch Behandlung mit Methanol-HCl ist ein Übergang in die Furanose-Form möglich. — Durch die Analyse von Röntgendiagrammen konnte die Konfiguration der Makromoleküle weiter präzisiert werden⁵². Die Identitätsperiode von 13,1 Å längs der Faserachse entspricht 3 Galakturonsäure-Bausteinen. Die Kette ist also weniger gestreckt als bei Cellulose. — Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Nitropektinfasern veröffentlichten ERIKSSON und SAEVERBORN⁵³.

Die Betrachtung des Pektins als heteropolares Linearkolloid (oder hochpolymere Säure) erklärt seine Eigenschaften weitgehend (Viskosität, Geliervermögen, Film- und Faserbildung, elektrolytische Dissoziation, Reaktionsvermögen usw.). Unterschiede in den Eigenschaften von Pektinen verschiedener Pflanzen müssen teils auf Differenzen der Konstitution zurückgeführt werden («Ballast», durch Hauptvalenzen gebunden). Es steht fest, daß sich z. B. Rüben- und Flachspektin durch den Gehalt an Acetylgruppen auszeichnen. Trotz hohen Molekulargewichtes besitzen diese Pektine eine schlechte Gelierkraft⁵⁴. Nach KERTESZ⁵⁵ wurde in Deutschland (1939/45) Rübenpektine geringer Gelfähigkeit bei geringer Ausbeute gewonnen. — Auch Pektin aus dem Mark von *Helianthus annuus*⁵⁶ scheint von Fruchtpektin verschieden zu sein. — Bei dem von GHOSE und KRISHNA⁵⁷ entdeckten «Pektin» aus Tamarindensamen handelt es sich nach verschiedenen indischen Autoren nicht um ein Polyuronid.

Zur eindeutigen *Charakterisierung* eines Pektinpräparates sind folgende Angaben nötig:⁵⁸

1. *Reinheitsgrad* (Menge und Art des Ballastes).
2. *Molekulargewicht und Polydispersität*.
3. *Veresterungsgrad und Verteilung der Methyl-estergruppen*.

(Anstelle des Veresterungsgrades wird oft auch der Methoxylgehalt oder das Äquivalentgewicht angegeben.)

³⁸ Ind. Eng. Chem. **38**, 1254 (1946).

³⁹ BAKER, Delaware Agr. Exp. Stat. Bull. **204** (1936).

⁴⁰ NANJI und CHINYOY, Biochem. J. **28**, 456 (1934).

⁴¹ PALLMANN und DEUEL, Experientia **1**, 89 (1945).

⁴² C. r. **119**, 1012 (1894).

⁴³ C. **1924** II, 316.

⁴⁴ Aufbau der hochmolekularen Naturstoffe, Leipzig 1930.

⁴⁵ VAN ITERSUN und Mitarbeiter, Chem. Weekblad **30**, 2 (1933).

⁴⁶ MORELL, BAUR und LINK, J. Biol. Chem. **105**, 1 (1934).

⁴⁷ B. **69**, 309 (1936).

⁴⁸ Nature **142**, 261 (1938).

⁴⁹ Koll. Z. **90**, 41 (1940), 1945 loc. cit.

⁵⁰ Ind. Eng. Chem. **28**, 373 (1936).

⁵¹ HIRST und JONES, loc. cit.; BEAVEN, JONES und SMITH,

Chem. a. Ind. **17**, 363 (1939); LUCKETT und SMITH, Soc. **1106**, 1114, 1506 (1940).

⁵² ASTBURY, Nature **155**, 667 (1945); WUHRMANN und PILNIK, Experientia **1**, 330 (1945); PALMER und Mitarbeiter, Ann. Soc. **67**, 883, 1865, 2122 (1945); J. appl. Phys. **17**, 405 (1946).

⁵³ Acta agr. Suecana **2**, 233 (1946).

⁵⁴ BENNISON und NORRIS, Biochem. J. **33**, 1443 (1939); SAEVERBORN, 1945, loc. cit.

⁵⁵ German pectin industry during world war II, London

⁵⁶ COLIN und LEMOYNE, C. r. **211**, 44 (1940). | 1945.

⁵⁷ Nature **152**, 24 (1943); VAUQUELIN extrahierte als erster Pektin aus den Hülsen der Tamarinde. Ann. chim. **5**, 92 (1790).

⁵⁸ SCHNEIDER und BOCK, Z. angew. Ch. **51** 94 (1938); DEUEL, Ber. schweiz. Bot. Ges. **53**, 219 (1943); HILLS und SPEISER, loc. cit.

Enthält ein Pektin x Äquivalente unveresterte Carboxyle und y Äquivalente veresterte Carboxyle (leicht zu bestimmen durch Titration, Methoxylbestimmungen, Decarboxylierung, Ca-Pektat-Methode), so gilt:

$$\text{Gehalt an Reinpektin} = (176x + 190y) \text{ g}$$

$$\text{Veresterungsgrad} = \frac{100 \cdot y}{x + y} \text{ o/o}$$

Das Molekulargewicht ist schwierig genau zu bestimmen (Ultrazentrifuge, osmotischer Druck, Viskosität, Aldehyd-Endgruppen). Für die Polydispersität und die Verteilung der Estergruppen bestehen keine brauchbaren Methoden. Wegen der Variabilität der Kettenlänge und der verschiedenen Verteilung der Methoxylgruppen auf den Fadenmolekülen werden in einem Pektinpräparat kaum zwei Makromoleküle untereinander identisch sein. Wegen der Schwierigkeit der genauen Charakterisierung eines Pektinpräparates ist bisher aus den Analysenzahlen die Eignung als Geliermittel nicht exakt ablesbar.

Leider kann hier auf die qualitative und quantitative Pektinanalyse sowie die wichtige Herstellung und Bewertung von Gelen nicht eingegangen werden⁵⁹. Die Decarboxylierungsmethode wurde von WHISTLER, MARTIN und HARRIS⁶⁰ und MCCREADY, SWENSON und MACLAY⁶¹ verbessert. JANSEN, WAISBROT und RHEZ⁶² und HILLS, OGG und SPEISER⁶³ beschäftigen sich mit der Methoxylbestimmung, DEUEL⁶⁴ bestimmte die freien und veresterten Carboxyle auf titrimetrischem Wege. Von SCHNEIDER und BOCK⁶⁵ wird zur Abschätzung des Molekulargewichtes die Viskosität von Nitropektin in Aceton vorgeschlagen; DEUEL und WEBER⁶⁶ ziehen dazu Lösungen von Natriumpektat in verdünnter Natronlauge vor. — Die optische Aktivität wurde bisher nur selten zur Analyse und Beurteilung von Pektinstoffen verwendet.

$[\alpha]_D$ beträgt für d-Galakturonsäure + 50,9 bis + 51,9°, für hochpolymere Pektinsäure jedoch + 280 bis + 290°.

5. Stabilität des Pektinmakromoleküls

a) Gegenüber Säuren

Bei Reaktion in wässriger Lösung lassen sich die *Sprengung der glykosidischen Bindungen* und die *Abspaltung von Methanol* weitgehend durch die Gleichung für Reaktionen erster Ordnung beschreiben. Eingehend hat WEBER⁶⁷ die Einwirkungen von Säuren studiert. Schon SAUER und SANZENBACHER⁶⁸ konnten viskosimetrisch erst oberhalb 60° C einen deutlichen *Abbau* feststellen. MERRILL und WEEKS⁶⁹ bestimmten aus ihren Degradationsversuchen zwischen 70 und 100° C eine Aktivierungsenergie von rund 28000 cal/Mol und schließen daher auf eine Sprengung von Hauptvalenzen. WEBER hat aus Endgruppenbestimmungen bei p_H 2,8 eine Aktivierungsenergie von 24900 und bei p_H 1 von 23800 ermittelt. Die Stabilität der glykosidischen Bindungen ist ähnlich wie bei Stärke und Cellulose. — Die durch H-Ionen katalysierte *Verseifung* wurde von DEUEL⁷⁰, WEBER⁶⁷, SPEISER, EDDY und HILLS⁷¹ und MERRILL und WEEKS⁷² verfolgt. Der Einfluß von Salzen auf diese Hydrolyse läßt sich nicht allein durch p_H -Verschiebungen erklären. Die Aktivierungsenergie von 17400 cal/Mol nach SPEISER, EDDY und HILLS ist deutlich geringer als die der Degradation. Dagegen wird durch Erhöhung der H-Ionenaktivität die Verseifung stärker beschleunigt. Verseifung und Abbau sind zwei voneinander unabhängige Reaktionen. Man kann z. B. bei p_H unter 1 und Temperaturen unter 50° C verseifen (und Protopektin in Pektin überführen) ohne nennenswerten Kettenabbau.

Tabelle 2 *Abbau und Verseifung von Pektin in saurer Lösung*

1prozentige Pektinlösungen. Hydrolysekonstante $\times 10^3$ /Stunde (WEBER, 1944)							
	55° C		70° C		90° C		
	Abbau	Verseifung	Abbau	Verseifung	Abbau	Verseifung	
$p_H = 2,8$	0,060	0,206	0,326	1,27	2,39	6,80	
$p_H = 1$	0,242	4,53	1,07	31,5	8,44	125	

⁵⁹ DEUEL, Analyse der Pektinstoffe, in: *Traité de chimie végétale*, Paris, Editeur A. BRUNEL. Erscheint demnächst. Auch Angaben über Pektin Gehalt von Früchten und Zusammensetzung von Pektinpräparaten.

⁶⁰ J. Res. Nat. Bur. Stand. **24**, 13 (1940).

⁶¹ Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **18**, 290 (1946).

⁶² Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **16**, 523 (1944).

⁶³ Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **17**, 507 (1945).

⁶⁴ loc. cit. 1943.

⁶⁵ loc. cit. 1938.

⁶⁶ Helv. **28**, 1089 (1945).

⁶⁷ Diss. Zürich, 1944.

⁶⁸ Koll. Z. **79**, 55 (1937).

⁶⁹ Am. Soc. **67**, 2244 (1945).

⁷⁰ loc. cit. 1943.

⁷¹ loc. cit. 1945.

⁷² J. Physical Chem. **50**, 75 (1946).

Besonders bei 100° C und darüber und in stark sauren Lösungen (n HCl oder H₂SO₄ und konzentrierter) treten noch andere Reaktionen auf. Dies geht schon daraus hervor, daß zwischen Jodzahl (Aldehyd) und Viskosität keine eindeutige Funktion besteht. Es gelingt auch nicht, durch saure Hydrolyse aus Pektinsäure Galakturonsäure in befriedigender Ausbeute zu gewinnen. Beim Erhitzen von Pektin in 12 -(19)-prozentiger HCl bei etwa 140° C tritt bekanntlich in 8 (2) Stunden vollständige Decarboxylierung ein. Das gebildete Furfurol wird jedoch in bedeutend geringerer Menge als bei Pentosen gebildet. — Nach REICHSTEIN und OPPENAUER⁷³ wird beim Erhitzen mit H₂SO₄ im Autoklav auf 150° C u. a. Reduktinsäure gebildet. — Abgebaute Pektine zeigen beim Erhitzen mit und ohne Aminosäuren rasche Braunfärbung⁷⁴. Leicht läßt sich Pektin auch bei Gegenwart von Säure alkohololytisch abbauen.

b) *Gegenüber Basen*

Durch verdünntes Alkali wird Pektin in wässriger Lösung bei Zimmertemperatur bedeutend rascher als in saurem Milieu verseift. Nach DEUEL⁷⁵ läßt sich diese Demethoxylierung nicht als Reaktion zweiter Ordnung beschreiben. Die «Verseifungskonstante» *V'* ist von den Konzentrationsverhältnissen abhängig. Während der Verseifung nimmt die negative Aufladung des Makromoleküls zu, die Hydroxyl-ionen können sich den restlichen Estergruppen schwerer nähern, und daher nimmt *V'* mit der Zeit ab. Durch die Fixierung vieler reaktionsfähiger und dissoziationsfähiger Gruppen in *einem* Kettenmolekül herrschen andere kinetische Verhältnisse und andere interionische Kräfte als bei niedermolekularen Verbindungen. Bei Neutralsalzzusatz wird die Abstoßung der Hydroxyl-ionen vermindert und daher die alkalische Verseifung (NaOH, NH₄OH) beschleunigt⁷⁶. Viskositätsverminderungen sind bei milden Bedingungen nur auf die Verseifung zurückzuführen. Bei Erhitzen mit verdünntem Alkali tritt rascher Abbau ein. Die Reaktionsverhältnisse sind hier sehr unübersichtlich.

⁷³ Helv. 16, 988 (1933); 17, 390 (1934).

⁷⁴ SEAYER und KERTESZ, Am. Soc. 68, 2178 (1946).

⁷⁵ loc. cit. 1943.

⁷⁶ MCCREADY, OWENS und MACLAY, Food Ind. 16, 794 (1944); LINEWEAVER, Am. Soc. 67, 1292 (1945).

⁷⁷ loc. cit.

⁷⁸ Landw. Versuchsstat. 127, 67 (1937).

⁷⁹ DEUEL, 1943, loc. cit.

⁸⁰ Nature 156, 785 (1945).

⁸¹ NORMAN und NORRIS, Biochem. J. 24, 402 (1930); VAN ROBERTSON, ROPES und BAUER, Biochem. J. 35, 903 (1941); KERTESZ, Plant Physiol. 18, 308 (1943); DEUEL, Helv. 26, 2002 (1943).

⁸² DWIGHT und KERSTEN, J. Physical Chem. 42, 1167 (1938).

Tabelle 3 *Verseifung von Pektin mit Natronlauge*

Bei Beginn pro Liter		
Lauge:	12,00 Milliäquivalent	
Na-Pektinat:	4,60 Milliäquivalent COONa + 14,00 Milliäquivalent COOCH ₃ (DEUEL, 1943)	
<i>Verseifungsdauer</i>	18° C	65° C
<i>Minuten</i>	« <i>Verseifungskonstante</i> »	
2	9,8	58
10	6,7	39
30	4,2	19
60	3,7	12

c) *Gegenüber Oxydationsmitteln*

Der oxydative Abbau ist ein bedeutend komplizierterer Vorgang als der hydrolytische. Meist wurde die Degradation nur durch die Viskositätsabnahme charakterisiert. Die Methoxylgruppen sollen nach NANJII und CHINOY⁷⁷ das Pektin vor Oxydationen schützen. Versuche mit Halogenen und Chlordioxyd finden sich in der folgenden Tabelle.

Tabelle 4 *Oxydativer Abbau von Pektin*

20° C, 72 Stunden, 0,20prozentige wässrige Pektinlösungen. Oxydationsmittel 0,01 molar. (PALLMANN und DEUEL, 1945)⁷⁷

<i>Oxydationsmittel</i>	<i>Abnahme der spezifischen Viskosität (%)</i>
Chlor	86,2
Brom	69,3
Jod	0,0
Chlordioxyd	0,0

Saure Permanganatlösung bei Zimmertemperatur oxydiert langsam, alkalische bedingt jedoch nach VON SCHEELE und Mitarbeiter⁷⁸ einen raschen Pektinzerfall. Interessant ist der sehr rasche Pektinabbau durch Perjodsäure⁷⁹. Die Glykolspaltung wird hier im Gegensatz zu vielen Kohlehydraten von einer rasch erfolgenden Sekundärreaktion begleitet. Auch BROWN und Mitarbeiter⁸⁰ betonen, daß sich Perjodsäure zur Endgruppenbestimmung bei Pektin nicht eignet. — Erwähnt sei noch die leichte Oxydierbarkeit des Pektins durch H₂O₂, besonders bei Zusatz von Ferrosalz (Fenton-Reagens), Ascorbinsäure, Hydrazin usw.⁸¹. Dem Abbau des Pektins durch Röntgenstrahlen⁸² dürfte ein ähnlicher Reaktionsmechanismus zugrunde liegen. (Reaktionsketten unter Bildung freier Radikale.)

Schluß des Artikels in Heft 3

Contribution à l'étude des caractéristiques du caoutchouc synthétique américain du type GR-S, et notamment des produits vulcanisés qui en dérivent

Par Bruno Baldi-de Reyff, Turin

Un caoutchouc synthétique américain, analogue au Buna S, est récemment apparu sur le marché européen sous la dénomination de «GR-S», ce qui signifie *Government Rubber dérivé du Styrolène*. Il présente un immense avantage sur le Buna S: celui d'éviter au fabricant les ennuyeuses manipulations concernant la dégradation thermique (*thermischer Abbau*), bien connues comme indispensables pour obtenir des mélanges qui puissent être travaillés dans les mélangeurs à cylindres et soient capables d'incorporer sans trop de difficultés des charges telles que des noirs de fumée actifs ou inactifs (*carbon black* et *lamp black*), des poudres colloïdales renforçantes (*clay*, *kaolin*, *whiting* ou *treated whiting*), des plastifiants, etc. Le caoutchouc GR-S se laisse travailler assez bien tel quel et il incorpore sans trop de difficultés les charges renforçantes et les plastifiants. En outre, son degré de plastification est constant et l'on n'a pas à craindre, durant le stockage, le regrettable phénomène de la résinification (*Harzung*) des mélanges non vulcanisés.

Cette nouvelle matière première de l'industrie caoutchoutière moderne est livrée en blocs d'environ $70 \times 38 \times 13$ cm, pesant environ 35 kg; elle ne sent pas aussi mauvais que le produit correspondant allemand, elle est assez souple et présente à l'intérieur de légères porosités dues probablement au procédé de plastification opéré par les producteurs mêmes. Pendant le malaxage, il se dégage une odeur assez pénétrante qui n'est pas mauvaise, mais plutôt gênante. La masse présente à l'origine une plasticité courante de 1000° Defo, c'est-à-dire une valeur moyenne qui indique que le produit peut être travaillé sans être soumis précédemment à des opérations de plastification.

La plasticité assez élevée du GR-S, en comparaison du Buna S, est due probablement à l'introduction, dans le cycle de polymérisation du produit, de certaines substances qui agissent en quelque sorte comme des «régulateurs» (*Reguliermittel*), c'est-à-dire permettent de mettre en train, de régler et de bloquer le processus de polymérisation d'une manière précise et scientifiquement dosée. Au cours de plusieurs recherches, nous avons aussi remarqué de nombreux symptômes qui nous ont mené à la conclusion que le GR-S, bien que chimiquement semblable au Buna S pour ce qui concerne la composition du monomère, doit être différent dans la structure du copolymère. Cela pourrait aussi expliquer l'existence des propriétés que le GR-S possède sous une forme quelque peu différente de celles du Buna S.

L'extrait acétonique du GR-S est très élevé: il est d'environ 14%. Dans cet extrait acétonique, nous avons relevé la présence d'un stabilisateur dont nous n'avons pas pu caractériser, avec les moyens dont nous disposons actuellement (fluorescence, analyse colorimétrique), la famille chimique à laquelle il appartient. Les substances saponifiables de l'extrait acétonique ne paraissent pas différer sensiblement de celles contenues dans le Buna S.

Le GR-S ne présente pas de difficultés spéciales dans la confection des mélanges. Il adhère assez bien aux cylindres du malaxeur, il absorbe avec une facilité relative les charges qui se dispersent régulièrement dans la masse, ce qui n'était pas toujours le cas pour le Buna S à cause de grumeaux qui se formaient souvent au cours de la dégradation thermique et qui ne disparaissaient pas pendant le malaxage.

Il n'en n'est pas de même pour le calandrage et le boudinage. Les mélanges qu'on n'a pas additionnés convenablement de plastifiants ou bien de charges, présentent souvent des difficultés pratiques dans la fabrication de feuilles ou de boudins à surface lisse. Cependant, on a établi avec succès des mélanges qui répondent à de telles exigences. Pendant nos nombreuses expériences, nous avons aussi constaté qu'il est souvent nécessaire d'employer des tours de mains inaccoutumés et même contraires aux principes en vigueur pour le caoutchouc végétal, afin d'obtenir les résultats requis. Une nouvelle technique de l'emploi des plastifiants et des charges aide à la tâche et permet de fabriquer des produits parfaitement lisses. Par exemple, il est très recommandé d'introduire les plastifiants sous forme de «master batch» 1:1 avec le GR-S et ayant reposé au moins une semaine; les noirs actifs et inactifs ne doivent pas être introduits directement dans le GR-S à l'état pulvérulent, mais après imprégnation dans des agents mouillants. Ces dernières considérations sont très importantes parce que leur application permet d'obtenir des mélanges souples et non pas rigides, pouvant être calandrés et boudinés sans difficultés. La température des cylindres de la calandre et du corps de la boudineuse ne doit pas être élevée: $40-45^\circ$ suffisent, car des températures plus élevées sont nuisibles.

Enfin, il faut se rappeler que les premiers arrivages de GR-S n'ont pas été accompagnés de cette série d'ingrédients qui ont été mis au point comme compléments indispensables du GR-S. Nous signalons par exemple: le Naphtolène R-100 qui n'a rien à voir avec le Naphtolène ZD allemand, et qui de-

mande, pour être employé correctement, une addition supplémentaire de soufre dans les mélanges; les noirs de carbone au four, spécialement étudiés pour cette application; les pâtes plastifiantes et renforçantes étudiées particulièrement pour chaque emploi. Dans des cas spéciaux, où il est indispensable d'avoir des plasticités très élevées et où, pour diverses raisons, on ne désire pas introduire des plastifiants, on peut soumettre le GR-S à un traitement de plastification thermique ultérieur, analogue à celui appliqué au Buna S. Avec des traitements en étuve sur du GR-S 1000⁰ Defo, tiré en feuille mince, on est parvenu à obtenir une plasticité de 250⁰ Defo moyennant un échauffement à 135⁰ pendant 90'. Si l'on cherche à pousser la plastification, soit en élevant la température soit en prolongeant la durée de l'opération, indépendamment l'une de l'autre ou ensemble, on n'atteint pas le résultat désiré: au contraire, on parvient à un durcissement de la masse qui a tout l'air d'une résinification.

Les caractéristiques des vulcanisats de GR-S pur, contenant seulement des ingrédients indispensables à la vulcanisation, ne sont guère intéressantes. On a des valeurs de l'ordre de 150 g/mm² pour la résistance à la traction et de 500 % pour l'allongement à la rupture; on obtenait les mêmes résultats, parfois même inférieurs, avec le Buna S allemand.

Nous profitons de l'occasion pour attirer l'attention sur le fait que les valeurs se référant aux vulcanisats que nous allons exposer ont été obtenues pour des échantillons annulaires, tractionnés à un dynamomètre Shopper, modèle ZMG 250. Souvent, dans la littérature américaine et anglaise, on trouve des chiffres plus élevés; il faut alors tenir compte de ce que, en général, les essais effectués en Amérique ou Angleterre sont exécutés sur des haltères (haute-förmige Prüflinge), ce qui donne des valeurs supérieures à celles obtenues sur des anneaux (Ringe). A ce sujet, une étude très intéressante a été publiée dans la Revue Générale du caoutchouc, n° 7, juillet 1944.

Les valeurs dynamométriques des mélanges de GR-S pur, nous venons de le voir, ne sont guère intéressantes; elles le deviennent lorsque l'on ajoute aux mélanges des charges finement dispersées. Ainsi, une addition de 20 % en volume de carbonate de calcium pour gomme élève la résistance à la traction à 400 g/mm² et l'allongement à la rupture à 680 %; le 20 % en volume de carbonate de magnésium élève la résistance à la traction à 700 g/mm² et l'allongement à la rupture à 750 %; avec le 20 % en volume de noir de fumée inactif (lamp black) on atteint 1200 g/mm² et 750 % d'allongement; enfin, avec 20 % en volume de noir de carbone actif (carbon black), on obtient des résistances à la traction de 2000 g/mm² et des allongements de 700 %.

Par ce court exposé de données relatives à l'in-

fluence des charges sur les caractéristiques dynamométriques des vulcanisats de GR-S, il devient évident que la qualité de ces derniers est presque entièrement attribuable à l'influence exercée sur le GR-S par l'espèce et la quantité des ingrédients incorporés. On remarque ici une différence substantielle avec le caoutchouc naturel: dans ce dernier, l'introduction de charges contribuait à en réduire le prix de revient ou bien, dans des cas déterminés, à lui conférer des caractéristiques spéciales telles que de hautes résistances à l'abrasion (Abreibung), même à température élevée, la rigidité (Sprödigkeit oder Brüchigkeit), une dureté élevée, etc.; avec le GR-S, l'emploi de charges choisies est indispensable pour obtenir des produits durables et de bonne qualité.

Cette différence entre le caoutchouc naturel et le caoutchouc synthétique, qui avait déjà été entrevue lors de l'apparition dans les fabriques du Buna S allemand, se confirme et s'établit en règle avec l'apparition sur le marché des produits américains. Nous n'hésitons pas à croire que désormais les préjugés que l'on avait envers le caoutchouc synthétique doivent être vaincus par une étude approfondie des procédés technologiques, afin de profiter complètement de ce que le marché nous livre de neuf. Heureusement que beaucoup d'industries ont compris cela et ont aussi compris que le caoutchouc synthétique ne sera pas de sitôt mis de côté par de très problématiques ravitaillements en caoutchouc d'hévéa. Beaucoup d'industries ne considèrent plus le caoutchouc synthétique comme une bête noire, mais comme un produit nouveau, aux caractéristiques bien déterminées, auquel il faut dédier des techniciens spécialisés, des machines particulièrement conçues, des procédés originaux, des ingrédients fabriqués et préparés spécialement pour un emploi déterminé.

Le GR-S présente quelques difficultés quant à la vulcanisation. Les accélérateurs les plus employés, tels que l'hexaméthylène-tétramine, la diphenylguanidine, le mercaptobenzothiazol, le thiurame, ont en général une action moins efficace que dans les mélanges de Buna S et de caoutchouc naturel. Même en présence d'excès de soufre, l'hexa et la diphenylguanidine demandent des temps de vulcanisation variant entre 60' et 90' à 3 atm. (nous citons ces temps de vulcanisation en nous référant à des essais de 4 mm d'épaisseur, ce qui signifie que pour des objets épais ou lourds, ces temps devront être convenablement augmentés); le mercapto, même en présence d'acide stéarique et d'excès de soufre, requiert un temps de vulcanisation d'environ 40' à 60' à 3 atm.; le thiurame vulcanise vite, mais si le dosage de cet ingrédient n'est pas méticuleusement ajusté, dans chaque cas, et si le pourcentage de soufre n'est pas réglé au 0,1 % près, les allongements à la rupture laissent beaucoup à désirer et les dangers de

grillage des mélanges sont très nombreux. Cela nous fait conclure qu'avec un seul accélérateur, on ne peut obtenir des mélanges de GR-S convenablement vulcanisables.

Lorsque l'on emploie deux accélérateurs combinés, on approche de la solution: en effet, nous signalons que l'on obtient des vulcanisations presque parfaites avec des mélanges de mercapto-thiurame, diphenylguanidine-thiurame, diphenylguanidine-disulfure de mercapto, diphenylguanidine-mercapto.

De nombreuses recherches systématiques sur le comportement des accélérateurs des mélanges de GR-S ont apporté des résultats vraiment intéressants, soit au point de vue des caractéristiques dynamométriques soit à celui de la vitesse de vulcanisation et de l'élimination du danger de «grillage».

Nous citons ici quelques caractéristiques concernant l'action des accélérateurs employés seuls (et non pas en combinaison) dans un mélange standard composé de:

GR-S	100	p.
ZnO	5	p.
Acide stéarique	1,5	p.
Noir de fumée	36	p.

pour le mercaptobenzothiazol, le pourcentage optimum est 1 % (sur le GR-S) et 3 % de soufre (vulcanisation 40' à 3 atm.);

pour le thiurame, le pourcentage optimum est 0,125 % (sur le GR-S) et 2 % de soufre (vulcanisation 20' à 3 atm.);

pour la diphenylguanidine, le pourcentage optimum est 2,5 % (sur le GR-S) et 3 % de soufre (vulcanisation 60' à 3 atm.);

pour le disulfure de mercaptobenzothiazol, le pourcentage optimum est 1,5 % (sur le GR-S) et 1,25 % de soufre (vulcanisation 40' à 3 atm.).

Voici maintenant quelques caractéristiques concernant l'action des accélérateurs combinés dans le même mélange standard que nous venons de citer:

pour le mélange diphenylguanidine 4 p. — mercaptobenzothiazol 6 p., le pourcentage optimum est 1 % (sur le GR-S) avec 2,5 % de soufre (vulcanisation 10' à 3 atm.);

pour le mélange diphenylguanidine 9 p. — disulfure de tétraméthylthiurame 1 p., le pourcentage optimum est 1 % (sur le GR-S) avec 3 % de soufre (vulcanisation 12' à 3 atm.);

pour le mélange mercaptobenzothiazol 7,5 p. — disulfure de tétraméthylthiurame 2,5 p., le pourcentage optimum est 1 % (sur le GR-S) avec 3 % de soufre; il permet de vulcaniser en 5' à 3 atm. et en des temps relativement courts, même à 122°.

L'emploi de l'acide stéarique est à conseiller, parce qu'il facilite bien la dispersion des ingrédients, mais des essais répétés nous ont démontré qu'il n'a pas une action nettement définie, comme c'est le cas dans les mélanges de caoutchouc naturel accélérés au mercapto.

Un phénomène déjà bien connu dans les mélanges

de Buna S se répète dans le GR-S: au delà de l'optimum de vulcanisation, la dureté continue à monter. Il s'agit évidemment d'un phénomène bien connu de résinification, qu'il faut cependant considérer à cause des conséquences qu'il entraîne.

Le comportement du GR-S au vieillissement artificiel, en thermostat à 78°, en présence d'un léger courant d'air, est assez caractéristique. La présence d'antioxydants du genre de l'aldolalphanaphthylamine n'améliore guère la résistance à la traction et l'allongement à la rupture après le vieillissement artificiel. Cela paraît nous confirmer qu'un maintien de vulcanisats de GR-S à la chaleur, même modérée, produit une résinification qui influence les caractéristiques de résistance à la traction, d'allongement, de dureté et d'élasticité.

Nous pensons que quelques chiffres pourront intéresser et éclairer encore mieux sur le comportement des vulcanisats de GR-S au vieillissement artificiel. Nous avons soumis au traitement de vieillissement des rondelles de 4 mm d'épaisseur, de compositions différentes, et nous avons obtenus les résultats suivants:

Des mélanges chargés de 20 % en volume de carbon black, présentant 24 h. après la vulcanisation une résistance à la traction de 2200 g/mm² et un allongement de 580 %, ont donné, après 3 jours à 78°, 2600 g/mm² et 500 %, après 10 jours à 78°, 2300 g/mm² et 390 %.

Des mélanges chargés de 20 % en volume de noir de fumée, présentant 24 h. après la vulcanisation une résistance à la traction de 1300 g/mm² et un allongement de 800 %, ont donné, après 3 jours à 78°, 1400 g/mm² et 400 %, après 10 jours à 78°, 1300 g/mm² et 300 %; cela en absence d'aldolalphanaphthylamine. La présence de cet ingrédient n'a pas amélioré la résistance au vieillissement de ce mélange chargé au noir de fumée inactif.

Des mélanges chargés de 20 % en volume de carbonate de calcium, présentant 24 h. après la vulcanisation une résistance à la traction de 300 g/mm² et un allongement de 500 %, ont donné, après 3 jours à 78°, 290 g/mm² et 350 %, après 10 jours à 78°, 250 g/mm² et 230 % d'allongement.

Des mélanges chargés de 20 % en volume de carbonate de magnésium, présentant 24 h. après la vulcanisation une résistance à la traction de 700 g/mm² et 700 % d'allongement à la rupture, ont donné, après 3 jours à 78°, 500 g/mm² et 400 %, après 10 jours à 78°, 450 g/mm² et 350 %.

Les données que nous venons d'exposer se réfèrent, comme nous l'avons dit, à des mélanges sans aldolalphanaphthylamine. La présence de cet ingrédient ne modifie pas l'augmentation de la rigidité des vulcanisats ensuite du vieillissement. On aura aussi remarqué que l'effet du vieillissement touche seulement les valeurs d'allongement, tandis que celles de la résistance à la traction ne se modifient presque pas. Quand il s'agit par contre de caoutchouc naturel, la détérioration due au vieillissement

provoque aussi un abaissement, parfois même très sensible, de la résistance à la traction.

Comme anti-vieillissants, il faudra donc diriger l'attention vers des produits qui empêchent la ré-sinification (qui est une cyclisation des macro-molécules) plutôt que l'oxydation proprement dite. Il sera possible d'empêcher ce phénomène, qui pourrait, en certains cas, être gênant, en faisant usage de produits étudiés spécialement.

Nous avons aussi fixé notre attention sur l'action de certains solvants sur le GR-S chargé ou pur. Le benzène et le sulfure de carbone font gonfler très sensiblement les vulcanisats de GR-S; la benzine (essence pour moteur à combustion) un peu moins; l'acétone peu; l'alcool, les huiles minérales et les huiles végétales, insensiblement.

Voici quelques chiffres qui rendront plus évidente l'action de divers solvants sur des mélanges de GR-S vulcanisés, chargés ou non. Ces chiffres expriment l'augmentation de volume d'un échantillon après 12 heures d'immersion dans le solvant indiqué, à 18° C.:

GR-S pur, vulcanisé:

Benzène	330	%
Sulfure de carbone	170	%
Benzine	150	%
Acétone	5,5	%
Huile minérale	3,6	%
Alcool	0,36	%, etc.

GR-S chargé de 20 % en volume de carbon black:

Benzène	240	%
Sulfure de carbone	160	%
Benzine	66	%
Acétone	5,4	%
Huile minérale	4,3	%
Alcool	0,44	%

GR-S chargé de 20 % en volume de noir de fumée:

Benzène	220	%
Sulfure de carbone	80	%
Benzine	120	%
Acétone	5,8	%
Huile minérale	3,3	%
Alcool	0,45	%

GR-S chargé de 20 % en volume de carbonate de calcium:

Benzène	300	%
Sulfure de carbone	180	%
Benzine	85	%
Acétone	5,5	%
Huile minérale	3,3	%
Alcool	0,36	%

GR-S chargé de 20 % en volume de carbonate de magnésium:

Benzène	270	%
Sulfure de carbone	68	%
Benzine	85	%
Acétone	3,9	%
Huile minérale	3,6	%
Alcool	0,23	%

Nous désirons encore signaler que les solutions de GR-S n'ont malheureusement pas l'adhésivité de celles du caoutchouc naturel: cela cause quelques ennuis pour la confection d'articles délicats tels que les pneus, les cylindres pour imprimerie, les articles en feuilles, etc. Cependant l'adhésivité est dans tous les cas supérieure à celle des solutions de Buna S; elle peut être augmentée considérablement par l'introduction de résines comme la colophane et la koré-sine, d'huiles de résines, de pine-tar, de goudron, de naphтолène R-100, etc. Il est recommandé de laisser reposer quelques jours les mélanges où l'on a introduit les huiles et les résines, avant de les dissoudre: cela permet au GR-S de gonfler et facilite l'adhésion. En certains cas on peut aussi soumettre le GR-S à une plastification thermique, comme nous l'avons signalé précédemment.

La mastication sur les cylindres d'un mélangeur ou d'un malaxeur, même si elle est très prolongée, n'influence pratiquement pas les caractéristiques du GR-S. Nous avons déterminé très soigneusement la variation de plasticité après 10', 20', 40', 60', 120', 180', 240' 300' de malaxage à cylindres bloqués et refroidis, sans parvenir à constater des changements sensibles à la détermination Defo. Il est inutile d'indiquer les petites variations observées entre une détermination et l'autre, parce qu'elles rentrent dans les limites de tolérance de l'expérience.

En terminant notre exposé, nous constatons qu'il a été peut-être un peu trop court, et, dans son ensemble certains arguments, d'intérêt même très grand, ont été seulement effleurés. Mais certaines applications pratiques sont encore trop récentes pour pouvoir être soumises à la connaissance des spécialistes.

Zusammenfassung

Als Ersatz für den Naturkautschuk erschien während des Krieges in den Vereinigten Staaten von Nordamerika ein synthetischer Kautschuk, der sog. «GR-S» (Government's Rubber with Styrolene). Wie der deutsche Buna-S, ist er chemisch ein Mischpolymerisat aus Butadien und Styrol, weist aber gegenüber dem ersteren bedeutende technologische Verbesserungen auf. Er kann ähnlich wie Naturkautschuk, ohne vorangehenden thermischen Abbau, auf Walzwerken oder in Knetmaschinen mastiziert und mit Füllstoffen und Chemikalien vermischt werden. Für die plastische Formgebung auf Kalander und Spritzmaschine ist ein kräftiger Zusatz von Weichmachern, unter denen vulkanisierbare Öle vom Typus «Naftolen R-100» besonders empfohlen werden, unerlässlich. «GR-S» erhält seine guten Eigenschaften als Vulkanisat erst durch das Beimischen von Füllstoffen, z. B. Ruß, Kreide, Magnesiumcarbonat usw. Die Beschleunigerdosierung muß für den synthetischen Kautschuk bedeutend höher gewählt werden als für Naturkautschuk. Dabei ist es am vorteilhaftesten, mit Beschleunigerkombinationen zu arbeiten, z. B. Mercaptobenzothiazol und Tetramethylthiuramdisulfid, um zu technisch und wirtschaftlich tragbaren Vulkanisationszei-

ten und Temperaturen zu kommen. Äußerst charakteristisch ist das Verhalten des GR-S bei der künstlichen Alterung im luftdurchspülten Thermostaten von 78° C, wo infolge der Verharzung (Vernetzung) dieser Kautschuk sukzessive versprödet. Die Resistenz gegenüber organi-

schen Lösungsmitteln ist mit derjenigen von Naturkautschuk zu vergleichen. Aromate quellen außerordentlich stark, Aliphate etwas weniger. Verhältnismäßig harmlos ist der Einfluß von Aceton, Sprit und Mineralölen. (Letztere quellen allerdings Naturkautschuk sehr stark an.)

Laboratoriumsgeräte und Apparate

Sinterglas-Filtergeräte

Die verschiedenen älteren Filtermaterialien, wie Papier, Gewebe, Asbest, Glaswolle, Sand u. dgl. weisen mancherlei bekannte Nachteile auf. Zur Beseitigung der daherigen Fehlerquellen wurden Filterplatten aus *gesintertem Glaspulver* hergestellt, deren Korngröße sehr genau kontrolliert werden kann. Das sortierte Glaspulver wird in flache Formen eingefüllt und so lange erhitzt, bis der gewünschte Zusammenhang zwischen den einzelnen Körnern eingetreten ist. Die Schichtdicke, die Temperatur und die Zeitdauer der Erhitzung sind Faktoren, deren Beobachtung und Überwachung bedeutende Erfahrungen und eine große Geschicklichkeit voraussetzen.

Nach dem Erkalten der porösen Filterplatten, deren Durchlässigkeit durch die gewählte Korngröße bedingt ist, werden die Platten in die Glasgeräte eingeschmolzen. Die fertigen Geräte werden schließlich in einem Muffelofen langsam auf 600° erhitzt, wobei sich vorhandene Spannungen in der Masse ausgleichen können. Nach einem langandauernden Kühlprozeß sind die Sinterglas-Filtergeräte (im nachfolgenden mit S.F.G. bezeichnet) sehr widerstandsfähig gegenüber plötzlichen Temperatur- und Druckschwankungen.

Besondere Vorzüge der S.F.G. sind deren Durchsichtigkeit, die Möglichkeit, rasch und sauber zu filtrieren, die Unempfindlichkeit gegen kochendes Wasser und heiße Säuren, endlich ihre große Trocknungsgeschwindigkeit.

Praktische Erfahrungen haben nun gezeigt, daß über die Handhabung und die Verwendungsmöglichkeiten der S.F.G. vielfach noch Unklarheit besteht.

Neben der schonenden Behandlung und der sorgfältigen Aufbewahrung der S.F.G. ist von grundlegender Bedeutung, daß neue Geräte zunächst mit heißer Salzsäure, sodann mit destilliertem Wasser (bis zur neutralen Reaktion des Filtrates) durchgewaschen werden, bevor sie zur Verwendung kommen. Auf diese Weise werden etwaige lose Glaspartikel, Staub u. dgl. entfernt. Besonders bei quantitativen Arbeiten ist daher diese Maßregel unerlässlich.

Ein weiterer Punkt, der Beachtung verdient, ist die Druckempfindlichkeit der S.F.G. Selbstredend dürfen Niederschläge nicht unter Anwendung von

Gewalt vom Filter abgehoben werden. Aber auch starke Druckschwankungen halten die S.F.G. nur selten aus. Wenn sie zwar in der Regel einem Druckunterschied von etwa 1 at widerstehen, so können plötzliche Druckstöße beim Absaugen usw. leicht zum Bruche der Filterplatte führen.

Die Reinigung der Filter erfolgt am besten auf mechanischem Wege durch Rückspülung an der Wasserleitung, d. h. durch Herausschwemmen des Niederschlages von der Unterseite des Filters her. Niederschläge, welche auf diese Weise nicht vom Filter entfernt werden können, werden mit den entsprechenden Lösungsmitteln beseitigt. So werden gelöst:

Fette	mit Tetrachlorkohlenstoff
Eiweiß	heißem Ammoniak oder Salzsäure
organische Substanzen	heißer Schwefelsäure, die mit Nitrat versetzt wurde
Kupferoxyd	heißer Salzsäure + Kaliumchlorat
Bariumsulfat	konzentrierter Schwefelsäure
Silberchlorid	Ammoniak oder Natriumthiosulfat

Die Porenweite der S.F.G. wird in Tausendstel-Millimeter (Mikron) gemessen. Für praktische Zwecke werden, wie wir einem Artikel von J. C. P. SMITH in «Industrial Chemist» (Juni 1943) entnehmen, die S.F.G. in die folgenden 7 Gruppen eingeteilt:

Nr. 00	Mittlerer Porendurchmesser	200 — 500 Mikron
Nr. 0	Mittlerer Porendurchmesser	150 — 200 Mikron
Nr. 1	Mittlerer Porendurchmesser	90 — 150 Mikron
Nr. 2	Mittlerer Porendurchmesser	40 — 90 Mikron
Nr. 3	Mittlerer Porendurchmesser	15 — 40 Mikron
Nr. 4	Mittlerer Porendurchmesser	5 — 15 Mikron
Nr. 5 + 3	Mittlerer Porendurchmesser	0,7 — 3 Mikron

Nach ihrem Verwendungszwecke geordnet, dienen die S.F.G. wie folgt:

Nr. 00 vor allem als Unterlage für stückiges Material bei Reaktionen, welche sich in einer gasförmigen oder flüssigen Phase abspielen;

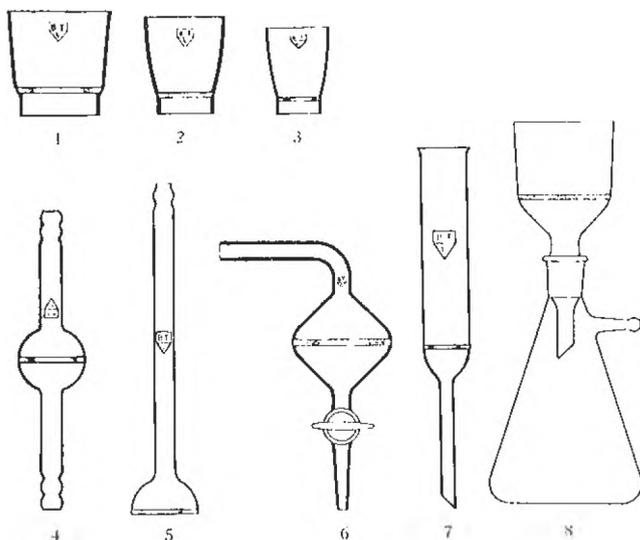
Nr. 0 zur Gasverteilung in Flüssigkeiten bei schwachem Gasdruck;

Nr. 1 zur Filtration von grobkörnigen (kristallinen) Niederschlägen;

Nr. 2 zur Filtration feiner Niederschläge sowie auch zur Gasverteilung in Flüssigkeiten bei einem Druck bis zu 40 mm Quecksilbersäule;

Nr. 3 zur Abscheidung grober Präzipitate oder von mittelfeinen Niederschlägen bei analytischen und präparativen Arbeiten. Dieses S.F.G. findet auch mit Vorteil Verwendung als wirksamer Gasreiniger und zur Gasverteilung bei 70–90 mm Hg;

Nr. 4 zur Abtrennung sehr feiner Niederschläge (wie z. B. BaSO₄, Cuprooxyd u. dgl.). Es dient auch zur Beseitigung von Sedimenten aus starken Säuren und Basen;



Eine Anzahl von Sinterglas-Filtergeräten
(Beschreibung im Text)

Nr. (5 + 3) wird vorteilhafterweise als Bakterienfilter und für die Filtrier-Sterilisation benutzt. Die engporige Filterschicht der Nummer 5 wird hierbei durch das gröbere Filter Nr. 3 vor Verletzungen geschützt.

Die nachfolgenden Beispiele zeigen eine Anzahl von Verwendungsmöglichkeiten von S.F.G., ohne daß damit dieses Gebiet erschöpft wäre.

Sinter-Glasnutschen und Trichter (Abb. 1–3 sowie 8). Sie werden im allgemeinen für die direkte Filtration verwendet. Ist das Gerät mit einem Normschliff versehen, so wird die Sauberkeit und Sterilisationsfähigkeit erhöht. In vielen Fällen werden die S.F.G.-Nummern (5 + 3) direkt auf die Flaschen für sterile Flüssigkeiten aufgesetzt. Diese besitzen am Boden einen Hahn, der das Abfüllen erleichtert.

Immersions- und LeitungsfILTER (Abbildungen 4 + 5). Diese Geräte leisten gute Dienste, wenn große Mengen von Flüssigkeit zu filtrieren sind, welche nur geringe Mengen von Verunreinigungen enthalten. So werden Immersionsfilter verwendet, um die obere Flüssigkeitsschicht aus Klärgefäßen oder bei der Ausfrierkristallisation sauber

abzuzapfen, ohne daß die Flüssigkeit umgegossen werden müßte.

Druckfilter (Abb. 6) verdienen eine weit größere Verbreitung, als es bisher der Fall gewesen ist. Sie sind besonders wertvoll, wenn es sich darum handelt, leichtverdampfbare Flüssigkeiten, auch bei hohen Temperaturen, zu filtrieren, wenn diese feinveteilte Verunreinigungen oder Substanzen enthalten, die leicht auskristallisieren. Diese Geräte können mit einer Druckluftleitung, mit der Handpumpe oder auch mit der Druckflasche (Vorsicht!) in Betrieb gesetzt werden. Es sind Druckfilter bis zu 1,3 Liter Inhalt, welche einen Druck bis zu 1 at aushalten, im Handel erhältlich.

Mikrofilter, ebenso Immersionsfilter der Mikrotyp, haben den Vorteil, daß die zu filtrierende Flüssigkeitsmenge nur gering zu sein braucht, was die nachfolgende Trocknung des Niederschlags erleichtert. Es werden auch besondere Einsatzfilter für Zentrifugengläser hergestellt. Verwendet man diese Einsätze in den üblichen Zentrifugen, so wird ein höherer Filterdruck erzielt als etwa bei der Vakuumfiltration.

Extraktoren und Soxhlet-Apparate (Abb. 7). In diesen Geräten wird der zu extrahierende Stoff auf grobporige Sinterglas-Scheiben (Nr. 0 und 1) gebracht, während eine zweite Scheibe dazu dienen kann, die Flüssigkeit in feine Tropfen zu verteilen. Die Extraktionsflüssigkeit vermag dann das Extraktionsgut von oben nach unten oder auf dem umgekehrten Wege zu durchdringen. Normalisierte Einsatzstücke, welche in die standardisierten Soxhlet-Apparate von 100 und 200 cm³ Inhalt passen, sind erhältlich.

Gaszerzeuger. In diesen Apparaten dienen grobkörnige Sinter-Glasfilter (Nr. 00), wie bereits erwähnt, als Träger für feste Reagenzien. Sie bieten weder der Flüssigkeit noch dem entweichenden Gas nennenswerten Widerstand. S.F.G. für chromatographische Röhren, ebenso Quecksilberventile, wie solche im Anschützmanometer benutzt werden, sind hier zu nennen.

Gas-Verteiler und -Wäscher. Unter Zuhilfenahme des Gasverteilers können Reaktionen zwischen einem Gas und einer Flüssigkeit ausgeführt werden, wobei das Gas beim Einleiten in den Flüssigkeitsbehälter sehr fein verteilt wird.

Demgegenüber wird im Gas-Wäscher das Gas vor der Einbringung in die Flüssigkeit von Staub, Rauch usw. gereinigt.

Die Wirkung der S.F.G. beruht hierbei weniger auf der Durchlässigkeit der Poren als auf der Tatsache, daß die raschbewegten Gas- oder Dampfpartikeln zu einer plötzlichen Richtungsänderung gezwungen werden. Es können daher relativ grobporige Filter benutzt werden, welche größere Gas-

mengen in der Zeiteinheit durchlassen. Außerdem werden die Poren mit einem, die betreffenden Verunreinigungen auflösenden oder absorbierenden Film benetzt, der sich durch den Zufluß reiner Flüssigkeit ständig erneuert.

Dampfmischer. Sollen wäßrige Lösungen mit Dampf erhitzt werden, so leisten die Immersionsfilter gute Dienste. Durch die feine Verteilung der Dampfblasen tritt eine rasche Erhitzung der Flüssigkeit ein, gleichzeitig wird das lästige Geräusch vermieden, das beim Einleiten von Dampf in kalte Flüssigkeiten in der Regel eintritt. So konnte beispielsweise mit einem Gasverteilerrohr von rund 43 mm Durchmesser und einer Gesamtfläche von etwa 97 cm² mit Heißdampf bei 0,7 kg Druck ein Liter Wasser im offenen Becher innert 2,5 Minuten von 13° auf 95° erhitzt werden.

Emulgier-Rührer. Am unteren Ende eines Glasrohres werden Querröhrchen mit Sinterglas-Scheiben angeordnet. Wird dieses Rührwerk in eine Flüssigkeit eingetaucht und in rasche Bewegung versetzt, so bildet eine durch das Innenrohr eingeleitete Flüssigkeit mit der im Gefäße befindlichen eine außerordentlich homogene Emulsion. Die Wirkung der Zentrifugalkraft und die Feinstverteilung durch die Filterporen unterstützten sich hierbei gegenseitig.

Zerbrochene S. F. G.-Stücke dienen noch als wertvolles Füllmaterial für Gasaustauscher und für ähnliche Zwecke. Gepulvertes Sinterglas in den verschiedenen Korngrößen dient als Poliermaterial, an Stelle von Sand für trockene Heißbäder, als Hilfsmittel beim Filtrieren usw.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß das Sinterglas für den Chemiker ein sauberes und dauerhaftes Hilfsmittel darstellt. Es besitzt die Neutralität des Glases, fasert nicht wie organische Filterstoffe, ist von meßbarer Durchlässigkeit und verträgt hohe Temperaturen.

A. Ebert

Die Spritze als Scheidetrichter

Zur Trennung kleiner Flüssigkeitsmengen sind Scheidetrichter recht unpraktisch, selbst wenn man sie in entsprechender Größe vom Glasbläser herstellen läßt. Auch die Verwendung von Pipetten zu diesem Zweck ist nur ein Nothelf. Sehr gut geht aber die Trennung in einer Glasspritze. Die für medizinische Zwecke serienweise hergestellten Injektions-spritzen sind verwendbar, selbstverständlich unter Weglassung der Metallnadel. Eine etwas längere Glasspitze wäre allerdings wünschenswert.

Die Arbeitsweise ergibt sich fast von selbst. Man schüttelt in einer Pulverflasche mit gut schließendem Stopfen oder in einem weithalsigen Wägegläschen, läßt absitzen und nimmt dann die obere Schicht und was von der unteren Schicht mitkommt in die Spritze. Bei senkrecht gehaltener Spritze ist es dann ein leichtes, die untere Schicht zurückfließen zu lassen. Die Trennung ist schärfer als im Scheidetrichter, wo im Hahn ein toter Raum vorhanden ist. Auf diese Weise ist es möglich, kleine Proben mit organischen Lösungsmitteln auszuziehen, oder auch kleine Mengen organischer Flüssigkeiten mit konzentrierter Schwefelsäure auszuschütteln.

E. Herzog

Chronique Chronik Cronaca

Dr. Oscar Schmid †

Am 21. Dezember 1946 verstarb in Zürich, das ihm zur zweiten Heimat geworden war, Dr. OSCAR SCHMID, der langjährige Direktor und spätere Vizepräsident des Aufsichtsrates der Accumulatoren-Fabrik Oerlikon.

OSCAR SCHMID wurde am 23. August 1863 in Bremen geboren. Seine Ausbildung begann mit einer praktischen Tätigkeit in einer Schlosserei und wurde an der T. H. Braunschweig fortgesetzt, wo SCHMID zur technischen Chemie herüberwechselte. Als Chemiker promovierte er 1884 in Freiburg i. Br. Anschließend studierte er Elektrotechnik in Charlottenburg. Darauf arbeitete er als Analytiker in einem Kaliwerk und als Chemiker und Betriebsleiter in einer elektrolytischen Kupferraffinerie, bis er sein definitives Arbeitsgebiet fand.

1889 trat Dr. O. SCHMID in den Dienst der Accumulatoren-

Fabrik Büsche & Müller in Hagen i. W. — In der Schweiz wurden Accumulatoren ursprünglich von der Maschinenfabrik Oerlikon hergestellt. Diese Firma baute das Zweigunternehmen zu einer selbständigen Aktiengesellschaft aus, der Accumulatoren-Fabrik Oerlikon, deren Leitung von 1897 bis 1933 in den Händen von Dr. SCHMID lag. Er gab diesen Posten im Alter von 70 Jahren auf, blieb aber bis an sein Lebensende im Verwaltungsrat.

Dr. SCHMID ist als Techniker an der Entwicklung des Accumulatoren-Baues maßgebend mitbeteiligt gewesen. Es ist dies nicht zum geringsten Teil ein chemisches Problem. «Er (der Accumulator) ist eine chemische Fabrik im kleinen», schrieb der Verblichene in einem 1930 verfaßten Rückblick auf seine Lebenstätigkeit, welcher sehr interessante Aufschlüsse über die Entwicklung der Accumulatoren-Industrie gibt.

E. Herzog

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes
Communications de l'Association professionnelle suisse des Chimistes
Comunicazioni dell'Associazione professionale svizzera dei Chimici

Präsident/Président : P.-D. Dr. H. Mohler, Stadtchemiker,
Zürich
 Vize-Präsident/Vice-Président: Dr. A. Ferrero, 1, Avenue de
Miremont, Genève
 Kassier/Caissier: W. Burri, Blochmünsterstraße 3, Basel
 Sekretär/Secrétaire: Dr. Franz Moser, Hausen-Brugg
 Stellenvermittlung/Service de placement: Dr. E. Scheurer,
8, Rue de l'ancien Stand, Moutreux

Beitritts-Anmeldungen und Adressen-Änderungen sind an den Sekretär zu richten. Jahresbeitrag Fr. 12.—, Studenten Fr. 8.—, Firmenmitglieder Fr. 20.—. Abonnementsbestellungen von Nichtmitgliedern auf die CHIMIA sind an den Kassier erbeten.
 Les demandes d'admission et avis de changement d'adresse sont à envoyer au Secrétaire. Cotisation annuelle fr. 12.—, étudiants fr. 8.—, membres collectifs fr. 20.—. Les demandes d'abonnement à CHIMIA, pour les non-membres, sont à adresser au Caissier.

Generalversammlung 1947

Samstag, den 22. Februar, in Winterthur

- 9.15 Besammlung beim Haupteingang der Gebrüder Sulzer AG., Maschinenfabrik, Zürichstraße 9
 Begrüßung durch die Geschäftsleitung
 Orientierung über Entwicklung und Erzeugnisse der Firma
- 9.45 Werkbesichtigung
- 11.30 Vortrag über «Die Erzeugnisse der Firma Gebrüder Sulzer AG. für die Verfahrenstechnik»
- 12.10 Alle 10 Minuten Abfahrt des Trolleybus ab Hauptbahnhof Winterthur nach Schloß Wülflingen
- 12.45 Gemeinsames Mittagessen im Schloß Wülflingen
- 14.30 Geschäftliche Sitzung im Schloß Wülflingen

Traktanden:

1. Bericht des Präsidenten
2. Bericht des Kassiers und der Revisoren
3. Festsetzung des Jahresbeitrages
4. Bericht über die Stellenvermittlung
5. CHIMIA
6. Reglement für Kommissionen
7. Verschiedenes

Anmeldungen für Werkbesichtigung, Mittagessen und geschäftliche Sitzung bis spätestens 19. Februar an Herrn Dr. F. Moser, Hausen-Brugg.

Neue Mitglieder

Achermann, Dr. Francis F., chimiste cantonal, Neuchâtel
 Zivy & Co., N., Präzisionsinstrumente, Austraße 37, Basel
 Vouga, Claude, chimiste, Biasca
 Kühn, W., Dipl. ing. chem., Länggäßstraße 51, Bern
 Maciak, G., Dipl. ing. chem. ETH, Holzstr. 557, Schönenwerd
 Patry, R. J., Dr ès sc., 1, Avenue Potter, Pinchat-Genève
 Fieroni, Dr. Walter, Rooseveltstraße 4, Binningen BL
 Ergenzinger, Hans, Dipl. ing. chem. ETH, Choindez
 Blank, A., Chemiker TW., Kleindorf 133, Uetikon am See
 Jaworski, J., Dipl. ing. chem. ETH, Erlenstraße 9, Winterthur-Wülflingen
 Heußer, Jean, stud. chem. tech., Allenmoosstraße 95, Zürich
 Massarotti, Aldo, Dipl. ing. chem., Via Cantonale 11, Lugano
 Scheiflin, Karl, Schlößli-gasse 8, Münchenstein BL.

Assemblée générale de 1947

Le samedi 22 février à Winterthur

- 9.15 Rassemblement devant l'entrée principale de la Maison Sulzer frères S.A., Zürichstraße 9
 Bienvenue par la Direction de la société
 Aperçu sur le développement et la production de l'entreprise
- 9.45 Visite des ateliers
- 11.30 Exposé sur «La production Sulzer S.A. pour les méthodes techniques»
- 12.10 Toutes les 10 minutes, de la gare centrale, départ d'un trolleybus pour le Château de Wülflingen
- 12.45 Repas en commun au Château de Wülflingen
- 14.30 Séance administrative au Château de Wülflingen

Ordre du jour:

1. Rapport du président
2. Rapport du caissier et des vérificateurs des comptes
3. Montant de la cotisation annuelle
4. Rapport sur le service de placement
5. CHIMIA
6. Règlement des commissions de travail
7. Propositions individuelles

Les *inscriptions* pour la visite d'usine, le repas en commun et la séance administrative doivent être adressées, avant le 19 février, à Monsieur le Dr F. Moser, Hausen-Brugg.

Brugger, Kurt, Dipl. Chem., Hotel Jakobshof, Wattwil SG
 Bürgin, A., Dr., Chemiker, Leiter der APA, Hermann-Salhi-Ziegler, H., Dr., Niesenstraße 7, Thun | Straße 10, Bern
 Rochat, Raymond, Sanatorium Universitaire, Leysin
 Treadwell, Prof. Dr. W., Vorsteher des Laboratoriums für anorganische Chemie der ETH, Zürich
 Reichstein, Prof. Dr. T., Vorsteher der Anstalt für organische Chemie der Universität Basel
 Karrer, Prof. Dr. P., Vorsteher des chemischen Instituts der Universität Zürich
 Goldstein, Prof. Dr. H., 3, Place du Château, Lausanne
 Forster, Dr. H., Drusbergstraße 15, Zürich

Begründete Einsprachen sind laut Art. 3 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des S.Ch.V. zu richten.

Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich Rektoratsrede 1946

F. Tank, *Technik und Kultur*

In seiner am 16. November 1946 an der ETH gehaltenen Rektoratsrede gab Prof. Dr. F. TANK einen Querschnitt durch die Kulturgeschichte aller Zeiten. Die Technik ist so alt wie die Menschheit selbst, ohne sie wären wir um Jahrtausende zurückgeworfen. Technik und Kultur sind auf das engste miteinander verknüpft. Handwerk und Gewerbeleiß haben zu allen Zeiten die Formen des menschlichen Daseins gestaltend mitbestimmt. Heute ist die Technik zu einer Menschheitsfrage geworden infolge der ihr innewohnenden ungeheuren Macht und der durch sie bewirkten Mechanisierung des Lebens.

Es ist der Stand der Technik, nach welchem die früheren Menschheitsepochen Namen und geschichtliche Einteilung erhalten haben. Wir sprechen von einer Steinzeit, einer Bronzezeit, einer Eisenzeit und anderen mehr. Am Anfang aller Technik stand die in das Dunkel der Urgeschichte zurückreichende künstliche Erzeugung des Feuers. Die Erfindung des Rades in der Steinzeit trug schon alle Kennzeichen einer Neuschöpfung, denn nirgends in der Natur gab es ein Vorbild hierfür. Die Herstellung der Bronze aus 9 Teilen Kupfer und 1 Teil Zinn war eine hochbedeutende metallurgisch-technologische Leistung.

Die älteste Kultur, von welcher wir schriftliche Aufzeichnungen haben, ist die überaus großartige ägyptische. Sie meisterte ganz gewaltige technische Aufgaben.

Die neuere Zeit der Weltgeschichte pflegt man von der Entdeckung Amerikas (1492) an zu zählen. Sie wurde eingeleitet durch drei technische Erfindungen des ausgehenden Mittelalters: magnetischer Kompaß, Schießpulver und Buchdruckerkunst.

Das heraufziehende neue Zeitalter steht in zunehmendem Maße im Zeichen der Naturbeobachtung und der Naturerkenntnis, doch erst das 19. Jahrhundert bringt die Fülle der großen Erfindungen und den gesteigerten Verkehr. Kaum je hat innerhalb weniger Jahrzehnte das äußere Bild des menschlichen Lebens so grundlegende Änderungen erfahren. Als erste Folge ergab sich eine außerordentliche Bevölkerungszunahme Europas, ein ungeheurer Aufschwung Amerikas und eine wachsende Bedeutung des kolonialen Besitzes. Die Gefahr von Gleichgewichtsstörungen größten Ausmaßes konnte nicht ausbleiben.

Doch war in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts ein tiefer und ernster Glaube an die kulturelle Sendung der Technik weit verbreitet. Die Befreiung der Menschheit von Armut und drückender Not schien in greifbare Nähe gerückt: mit dieser Befreiung sollten sich eine Hebung der sittlichen Kräfte und ein erhöhtes Interesse an den Segnungen der Kultur einstellen. 1886 sprach WERNER VON SIEMENS an der Eröffnungssitzung der Gesellschaft der Naturforscher und Ärzte in Berlin «Über das naturwissenschaftliche Zeitalter». Er schilderte die Veränderungen der sozialen Zustände, welche die rasch wachsende Herrschaft der Menschen über die Naturkräfte bringen sollte, er setzte aus-

einander, wie die Last der schweren körperlichen Arbeit beseitigt würde, wie die Lebensbedürfnisse leichter befriedigt und wie ohne gewaltsamen Umsturz bedeutende soziale Ziele erreicht werden könnten. Die Menschen, erfüllt von demütiger Bewunderung der die ganze Schöpfung durchdringenden unfaßbaren Weisheit, würden sich im Zeitalter der Naturwissenschaft einem edleren Denken und Handeln zuwenden. Diese Rede entsprang aufrichtiger Überzeugung. Sie kennzeichnet den hohen Idealismus vieler führender Männer der Technik. Tragisch ist, daß die Zukunft SIEMENS nicht recht gegeben hat. Späteren Generationen wird es vorbehalten sein, den tieferen Sinn dieser Entwicklung zu erfassen.

Technik ist schöpferisches Gestalten. Nie hätten ihre großen Leistungen vollbracht werden können, wenn nicht der Antrieb dazu dem Kern des menschlichen Wesens entstiegen wäre, oft unbekümmert um Opfer und Gefahren. Der technische Fortschritt erscheint oft tausendfältig angezweifelt, gehemmt, ja bedroht. Im Läuterungsprozeß des Kampfes und der harten Prüfung muß sich das Fichte und Dauernde bewähren und von allem Schein und Flüchtigem trennen. RUDOLF DIESEL schrieb wenige Monate vor seinem Tode in düsterer Stimmung: «Die Einführung einer Erfindung ist eine Zeit des Kampfes mit Dummheit und Neid, Trägheit und Bosheit, heinlichem Widerstand und offenem Kampf der Interessen, die entsetzliche Zeit des Kampfes mit Menschen, ein Martyrium, auch wenn man Erfolg hat; alles Schwere, alles Neue muß man allein tun.»

Die Technik schreckt nicht davor zurück, Neuland zu erobern, wo noch keine wissenschaftliche Erkenntnis Fuß gefaßt hat. Vor der Theorie war der Versuch. Die Technik ist älter als die Wissenschaft. Mit dem Aufbau der Kultur erfüllen wir einen höheren Willen, der ohne die Hilfe der Technik nicht zu vollziehen ist. Die Technik ist aber keineswegs nur ein Weg zum wirtschaftlichen Aufstieg oder eine Waffe zu unserer Selbstbehauptung. Sie ist ein Stück von unserem Leben und Dasein. Sie besitzt ihren innern Reichtum und ihren besonderen ethischen Wert. Ohne Willenskraft und Arbeit, ohne Hingabe an das Werk ist nie Großes geschaffen worden. Die Technik erfordert überdies in hohem Maße Sinn für Verantwortung und Gemeinschaft. «In keinem Berufe», sagt der Dichter-Ingenieur MAX EYTH, «ist die Unwahrheit, die Lüge so sicher bestraft zu werden, wie bei uns. Einen Ingenieur, der sich gegen die Wahrheiten der Festigkeitslehre versündigt, zermalmt sein eigener Frevel, ehe er halb begangen ist. Selbst ein technisches Wagnis, das ein moralisch Schuldloser auf falscher Grundlage aufbaut, bricht so sicher in sich zusammen, daß es keine poetische Gerechtigkeit schöner und glatter fertigbrächte. Wir sind unerbittlich an die großen, ewigen Gesetze der Natur gebunden und müssen wahr sein, ob wir wollen oder nicht.»

Im Hang zur Technik offenbart sich nicht nur eine innere schöpferische Kraft, sondern auch ein Drang nach Erlösung von aller Unzuträglichkeit. Dieser Drang heißt die Menschen suchen und erfinden.

Der ungezügelt technische Wunschtraum kann zu schweren Fehlleistungen führen. Das klassische Beispiel hierfür

sind die Bemühungen zur Erfindung eines «perpetuum mobile». Wo aber der phantasiebeschwungte Gedanke den Bahnen der wahren Naturgesetze folgt und der menschliche Wille sich vor dem Willen der Natur erckennend beugt, da vollzieht sich die technische Schöpfung, ein Gedanke wird zu Form, Gestalt und Wirklichkeit. Wo aber der Mensch dem Welterschöpfer selbst sich gleichzustellen versucht, da beginnt die große Tragik. Das wußten schon die Alten. Die griechische Sage berichtet vom Titanen PROMETHEUS, der den Menschen die Technik lehrte und die Kultur brachte. Den Göttern zum Trotz entwendete er aus dem Himmel das Feuer, das wir als das Geheimnis einer großen technischen Erfindung betrachten dürfen, und wurde zur Strafe dafür an das Kaukasusgebirge geschmiedet. Auch die Faust-Tragödie ist hier zu erwähnen. Wenn Faust, der ewig Suchende, den kein Streben und kein Genuß zu befriedigen vermochte, an seinem Lebensende ein ungeheures technisches Werk beginnt, so bedeutet dieser Abschluß eine letzte, in das Monumentale gesteigerte Anstrengung, aus eigener Kraft des Raumes Herr zu werden und die Zeit zu überwinden. Aber diese letzte geläuterte Tat soll dem Wohle der Menschheit dienen. Hier finden sich Anklänge an das PROMETHEUS-Motiv.

Das Wesen eines solchen ins Titanische gesteigerten technischen Menschentypus schildert der Kulturphilosoph WALTER SCHUBART mit den Worten: «Er setzt alle Kraft daran, den Zufall und das Wunder auszuschalten, das Irrationale in faßliche Größen zu zerlegen, die Geheimnisse der Natur zu erbrechen und die Welt zu beherrschen. Darum muß er sie so sehen, daß sie sich meistern läßt: berechenbar, mechanisch, als Rechenexempel, das man löst, als Maschine, die man bedient, als Organisation, die man lenkt, nicht mehr als ein Mysterium, vor dem man schweigt.»

Die Achtung vor dem Geschaffenen ist mit der Technik nicht nur vereinbar, sondern es kommt wesentlich gerade darauf an, den Weg zu einer tieferen inneren Verbundenheit mit der technischen Leistung zu finden. Sinnvoll sagen uns dies die Zeilen in SCHILLERS «Lied von der Glocke»:

«So laßt uns jetzt mit Fleiß betrachten,
Was durch die schwache Kraft entspringt;
Den schlechten Mann muß man verachten,
Der nie bedacht, was er vollbringt.
Das ist's ja, was den Menschen zieret,
Und dazu ward ihm der Verstand,
Daß er im innern Herzen spüret,
Was er erschafft mit seiner Hand.»

Ungezählten Menschen fällt die innere Anteilnahme am Getriebe der modernen Technik mit ihrer Mechanisierung überaus schwer. Sie empfinden sie als äußerlich, seelenlos, ja als kulturfeindlich und zerstörend.

Daß die Technik die Welt umformt, ist durch Tatsachen erwiesen. Nur wenige hundert Generationen trennen uns von den Menschen der Bronzezeit oder von den alten Ägyptern. Doch wie groß sind die Veränderungen! Heute ist die Erde dem Menschen untertan und weithin ist sie bevölkert; aber sie scheint uns klein und eng geworden. Von dieser Entwicklung, deren Entfaltung wir miterleben, ist noch kein Ende abzusehen. Wir müssen aus unserem Gewissen heraus unseren Standort suchen. Für uns heißt die Frage nicht «Technik oder Kultur?», sondern «Technik und Kultur». Die Technik gehört wie Kunst und Wissenschaft, Staatsführung oder Wirtschaftslenkung zu den Ausstrah-

lungen des menschlichen Wesens. Nur die gemeinsame Pflege all dieser Gebiete führt zum Erlblühen einer Kultur.

Das Suchen, Erfinden und Schaffen im Dienste der Technik kann nicht sinnlos sein. Aus dieser Zuversicht heraus wollen wir die Freude an der technischen Tat und den Mut zur Verantwortung schöpfen, aber auch die Ehrfurcht vor den Dingen, die nicht Menschenwerk sind. Rektor Prof. Dr. TANK schloß seinen Vortrag mit den Worten «Durch Technik zur Kultur!»

E. Herzog

Naturforschende Gesellschaft in Basel

Sitzung vom 23. Oktober 1946

A. Zeller, *Über die optimale Zusammensetzung der Nahrung (Versuche an Menschen und Tieren)*

Während des vergangenen Krieges mußte bei der Berechnung der Nahrungsmittelrationen sorgfältig darauf Bedacht genommen werden, daß die minimal erforderlichen Mengen an den einzelnen Nährstoffen nicht unterschritten wurden. Das Minimum an Nährstoffen, welches den Ausbruch einer Mangelkrankheit gerade noch verhindert, gibt gewisse Anhaltspunkte für die richtige Zusammensetzung der menschlichen Nahrung. So genügt z. B. die tägliche Einnahme von 7 mg Nicotinsäureamid (PP-Factor, d. h. Pellagra-Preventing Factor oder Niacin), um den Ausbruch der Pellagra des Menschen zu verhindern. Samen, die zur Hauptsache eine Kost aus Milch und Brot, mit weniger als 7 mg Niacin pro Tag zu sich nehmen, erkranken aber trotzdem nicht an Pellagra. Diese Erscheinung konnte durch Versuche an Ratten aufgeklärt werden. Milch enthält in ihrem Eiweiß verhältnismäßig viel Tryptophan. 400 mg Tryptophan vermögen die wachstumsfördernde, bzw. pellagraverhindernde Wirkung von 1 mg Niacin zu ersetzen. Wenn der Hauptnahrungsbestandteil in seinem Eiweiß wenig Tryptophan enthält, wie dies beim Mais zutrifft, so bricht Pellagra aus, wenn die zugeführte Niacinmenge unter dem Minimum bleibt (nach WOLLEY auch deshalb, weil Mais ein Antibioticum gegen Niacin enthält).

Vor 25 Jahren hat McCOLLUM als Optimum diejenige Nährstoffmenge bezeichnet, welche es dem Individuum erlaubt, seinen Bedarf auch unter den ungünstigsten Bedingungen (Schwerarbeit, Fieber) zu decken. Ein Beispiel für den Begriff des Optimums bilden die Fütterungsversuche SHERMANS mit Ratten¹, die eine Kost aus $\frac{5}{16}$ Weizen und $\frac{1}{16}$ Trockenmilch erhielten. Die Ratten waren zwar auch in der sechzigsten Generation noch durchaus normal entwickelt. Aber durch Zugabe von etwas Butter oder bei anderem Verhältnis Weizen/Trockenmilch nahm die Lebensdauer pro Generation deutlich zu.

Die optimale Zufuhr z. B. eines Vitamins kann auch nicht an der Ausscheidung desselben durch die Niere gemessen werden. Die Ausscheidung stellt nur einen Ausschnitt aus einem sehr komplexen Geschehen dar, nur eine von sechs bis sieben Variablen einer Gleichung. Es ist insbesondere zu berücksichtigen, daß im Organismus auch Vitamin synthetisiert werden kann. In der Kuhmilch wird das Mehr-

¹ H. C. SHERMAN, Chemistry of food and nutrition, New York 1941. Vgl. auch Literaturverzeichnis von P.-D. Dr. A. ZELLER in den Schweiz. Landwirtsch. Monatsheften 23, 5 (1945).

fache der mit dem Futter aufgenommenen Menge an B-Vitaminen ausgeschieden, welche durch Mikroorganismen des Pansens synthetisiert werden. Auch im Darm des Menschen und der Ratte werden Vitamine gebildet. Da derartige Synthesen (von Biotin und Pantothen säure) aber im Dickdarm erfolgen, also nach dem gut resorbierenden Teil des Magen-Darmkanals, hilft sich die Ratte bei ungenügender Zufuhr von B-Vitaminen mit Koprophagie. Die Synthese von Niacin durch die Dickdarmflora der Ratte wird durch die Zusammensetzung der Nahrung beeinflusst. Milchsücker verursacht eine viel größere Erzeugung von B₂ (Ribo- oder Lactoflavin) als Rohrzucker. Weniger stark wird durch den Ersatz von Rohrzucker durch Milchsücker die Ausscheidung von Vitamin B₁ vergrößert². Wenn man diejenige Stelle des Darmes, welche die vitaminsynthetisch wirkende Bakterienflora enthält, z. B. den Blinddarm (*Caecum*) der Ratten, entfernt, so gedeihen die Tiere trotzdem, sofern die Kost nicht sehr viel Rohrzucker enthält³. Kontrolltiere, deren *Caecum* nicht entfernt wurde, können auch mit reichlich Rohrzucker ihr Gewicht ungefähr halten, weil sie noch genügend Vitamin B₁ erzeugen, um überschüssiges Kohlehydrat in Fett umzuwandeln. Beim Menschen ist es Reis, der die Synthese von Vitamin B₁ im Körper herabsetzt. Geschälter Reis erzeugt deshalb bei einseitiger Reiskost Beriberi, nicht nur wegen seines geringen Gehaltes an Vitamin B₁, sondern vielleicht auch deshalb, weil er die B₁-Bildung im Darm hemmt.

Das Verhältnis der Nahrungskomponenten wirkt sich übrigens noch in anderer Weise aus. MCCAY fütterte Ratten mit einem hochwertigen, vor allem eiweißreichen Futter, unter starker Reduktion der Kalorienzufuhr. Das Wachstum der Tiere wurde stark verzögert. Die 1250 Tage alten Ratten erhielten hierauf Zulagen. Jetzt setzte neues Wachstum ein, das nicht nur an der Fettablagerung, sondern auch röntgenologisch an der Zunahme der Oberschenkelknochen festgestellt werden konnte. Es ergab sich ferner, daß bei den «retardierten» Tieren das Angeden von bösartigen Tumoren durch Ultraviolettbestrahlung ganz erheblich abnahm.

1919—1921 stellten OSBORN und MENDEL fest, daß Mäuse und Ratten bei Verabreichung von chemisch reinen Nährstoffen und Nährstoffgemischen häufig eine für die Gesunderhaltung dienliche Auswahl treffen. So fressen Ratten, wenn sie frei wählen können, nach einigen Tagen fast ausschließlich, statt weißes, dunkles Vollbrot. RICHTER hat systematisch die bei *Self-Selection* aufgenommenen Nahrungskomponenten der Art und Menge nach bestimmt. Es zeigte sich dabei, daß die von MCCOLLUM für die Fütterung von Rattenkolonien ausgearbeitete Kostform den Tieren nicht behagte. Sie gedeihen erst besser, als sie die mengenmäßige Zusammensetzung dieser Kost selbst bestimmen konnten. Ratten, denen der Gallenkanal unterbunden wurde, nahmen weniger Fett auf, d. h. sie wählten diejenige Diät, welche der Arzt bei Gelbsucht vorschreibt. Wenn es warm

ist, so verpflegen die Ratten eine Kost, die bis 70 % Kohlehydrate und sehr wenig Fett enthält, in der Kälte aber eine Kost mit nur 30 % Kohlehydraten, dafür aber mit 25 % Fett. Diabetische Ratten nehmen bei *Self-Selection* in zunehmendem Maße Eiweiß, B-Vitamine und vor allem Fett zu sich. Wenn ihnen bei normaler Kost sowohl Wasser als auch Alkohol zur Verfügung steht, so entscheiden sie sich für Wasser, bei Mangel an B-Vitaminen aber für Alkohol, wohl deswegen, weil sie zur Einsparung von Vitamin B₁ (für die Verbrennung von Kohlehydrat) Alkohol zur Erzeugung der Körpertemperatur verwenden. Wenn die Tiere gezwungen werden, Alkohol zu konsumieren, so regeln sie die Nahrungsaufnahme so, daß die Zahl der aufgenommenen Kalorien gleich bleibt. Werden der Ratte die Nebennieren operativ entfernt, so nimmt sie mehr Kochsalz auf, um die durch den Ausfall der Funktion der Nebennierenrinde verursachten großen Kochsalzverluste auszugleichen. Mäuse, welche nur $\frac{1}{4}$ der Nahrung erhielten, welche *ad libitum* fressende Tiere zu sich nahmen, erkrankten bei regelmäßiger Ultraviolettbestrahlung zu 2 % an Hautcarcinomen, während die normal gefütterten zu 88 % an Tumoren zugrunde gingen. (Die Tumoranfälligkeit in Abhängigkeit von der Nahrung wurde besonders durch die Arbeitsgruppen TANNENBAUM und RUSCH verfolgt.) Bei Lebertumoren, die mit gewissen Azofarbstoffen hervorgerufen werden können, ist der Einfluß der Kalorienverminderung in der Nahrung gering. Der Ersatz des Reises durch andere Zerealien schützt gegen das Entstehen solcher Tumore. Aber auch innerhalb einer Nährstoffgruppe kann nicht beliebig ausgetauscht werden.

Aus allen diesen Beobachtungen bei der Nahrungs-*Self-Selection* durch Tiere kann man vielleicht für die menschliche Ernährung ableiten, daß in vielen Fällen die Vorliebe für bestimmte Speisefolgen und die altbewährten Zubereitungsarten physiologisch sehr begründet sind.

Als Maßstab für optimale Ernährung des Menschen kann die Leistungsfähigkeit herangezogen werden. In den USA wurden in großer Zahl solche Untersuchungen, z. B. von A. KEYS, ausgeführt. Die zahlreichen Tests wurden durch die Bestimmung des Milchsäure- und Zuckergehaltes des Blutes und andere biochemische Untersuchungen ergänzt. Die in verschiedener Hinsicht sehr interessanten Resultate gestatten aber noch keine abschließende Festlegung allgemeingültiger Nahrungsoptima.

Für die einzelnen Nährstoffe ist annähernd bekannt, in welchen Mengen sie bei einer bestimmten Zusammensetzung der übrigen Nahrung optimale Wirkungen haben⁴.

	Körperlich sehr Aktive und aktive Männer	Erwachsene
Kalorien	3750	2930
Protein	70 g	65 g
Calcium	800 mg	800 mg
Eisen	12 mg	12 mg
Vitamin A	5000 I. E.	5000 I. E.
Vitamin B ₁	1,7 mg	1,41 mg
Vitamin B ₂	2,3 mg	1,88 mg
Nicotinsäure	17,5 mg	14,2 mg
Vitamin C	75 mg	72,5 mg

Publ. Health Reports 56, 1233—55 (1941), weitere Literaturangaben wissenschaftl. Dienst «Roche», Nr. 1, 1946.

² B. S. SCHWEIGERT, c. s. Arch. of Biochem. 6, 403 (1945).

³ GUERRANT, c. s. J. biol. Chem. 110, 233 (1935) — TAYLOR, c. s. Texas Publ. 4237, 135 (1942).

⁴ Unter den von der National Nutrition Conference in Washington der Regierung der USA vorgeschlagenen «Recommended Dietary Allowances» befinden sich als Grundlagen für optimale Ernährung u. a. folgende:

Die optimale Menge eines Nährstoffes oder einer Nährstoffgruppe ändert sich sogar bei Verschiebungen des Mengenverhältnisses innerhalb einer Nährstoffgruppe. Wenn bei Ratten, die an B-Vitaminen knapp gehalten werden, einzelnen Gruppen B₁ in steigenden Mengen verabfolgt wird, so zeigt nicht die Gruppe mit der größten absoluten Menge Vitamin B das beste Wachstum, sondern die kleinste Vitaminnmenge wirkt sich am günstigsten aus, weil die einzelnen Komponenten der B-Gruppe nur bei einem bestimmten Verhältnis voll zur Auswirkung gelangen können.

Gewisse Nährstoffe können auch überoptimale Wirkungen haben. So kann eine Überdosierung mit Vitamin B₁ das Angedenken von Infektionen bei Ratten und Mäusen erleichtern. Wenn bei der Aminosäurezufuhr die optimale Menge an Methionin nur wenig überschritten wird, so schlägt, wie ELVEHJEM und seine Mitarbeiter zeigten, die wachstumsfördernde Wirkung in eine Hemmung um.

Auch für eine gegebene Situation kann die heutige Ernährungsforschung erst andeutungsweise beurteilen, ob eine Nahrung optimal ist oder nicht. Das Optimum kann nicht einfach durch Summierung der Optima der einzelnen Nährstoffe gewonnen werden.

E. Baumgartner

Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 18. Dezember 1946

W. Kuhn, *Gestalt und Formzähigkeit von Fadenmolekülen in Lösung*

Die Moleküle gewisser hochpolymerer Verbindungen wie Kautschuk, Polystyrol, Cellulose und von ähnlichen Stoffen bilden langgestreckte Ketten oder Fäden.

Werden diese Stoffe in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst, so nehmen die Moleküle nach der Wahrscheinlichkeitsrechnung eine sogenannte statische Knäuelgestalt an. Dieses wird durch Viskositätsmessungen bestätigt, da sich die Viskosität für kugelförmige und für langgestreckte Moleküle theoretisch berechnen läßt und die gefundenen Werte zwischen beiden liegen.

Wird sodann in einer solchen Lösung eine Strömung erzeugt, so wird der Schwerpunkt jedes Moleküls die Translationsgeschwindigkeit der ihn umgebenden Flüssigkeit annehmen. Besteht aber ein Geschwindigkeitsgefälle, so sind die Enden des Fadenmoleküls von Flüssigkeit umgeben, welche sich mit anderer Geschwindigkeit bewegt als die Fadenmitte. Infolgedessen müssen die Fadenenden in der strömenden Flüssigkeit eine andere Geschwindigkeit annehmen als die Fadenmitte. Es entsteht so eine Translation des Moleküls als Ganzes, überlagert von einer Rotation des Vektors h (der gradlinigen Verbindung der beiden Fadenenden). Diese Rotation ist von einer periodischen Verlängerung und Verkürzung des Vektors h begleitet.

Auf Grund einer unvollkommenen Drehbarkeit um die im Molekül vorhandenen freien Achsen (beschränkt freie Drehbarkeit) wird aber das Molekül Längenänderungen des

Vektors h nicht widerstandslos mit beliebiger Geschwindigkeit ausführen. Es wird einer raschen Änderung des Vektors h einen besonderen Widerstand, eine sogenannte innere Viskosität oder Formviskosität, entgegenzusetzen. Der Betrag dieser Zusatzkraft ist proportional und ihr Vorzeichen entgegengesetzt zur Geschwindigkeit, mit welcher wir h ändern.

Man erkennt daher, daß das Ausmaß, in welchem das Molekül in der strömenden Lösung die periodische Verlängerung und Verkürzung des Vektors h verwirklichen wird, von der Größe der Formviskosität abhängen wird. Die Formviskosität ihrerseits hängt von der Güte bzw. von der Unvollkommenheit der freien Drehbarkeit ab.

Es wird gezeigt, daß eine Lösung mit von innerer Viskosität freien Fadenmolekülen eine Strömungsdoppelbrechung zeigen wird, deren Betrag stärker als proportional mit der Strömungsgeschwindigkeit ansteigt, während bei einer Lösung mit Fadenmolekülen großer innerer Viskosität die Strömungsdoppelbrechung weniger rasch als proportional mit der Strömungsgeschwindigkeit anwächst.

Ein ähnlicher Unterschied zeigt sich bei der Zähigkeit der Lösung. Besitzen die suspendierten Fadenmoleküle keine Formviskosität, so ist die Zähigkeit der Lösung vom Strömungsgefälle unabhängig; besitzen dagegen die Moleküle große Formviskosität, so sinkt die Viskosität der Lösung mit steigendem Strömungsgefälle.

Es ist daher möglich, die Formzähigkeit der Fadenmoleküle aus Beobachtungen über das Verhalten der Strömungsdoppelbrechung und der Viskosität, namentlich im Bereiche großen Strömungsgefälles, experimentell zu bestimmen. Die Ergebnisse, welche dabei aus Beobachtungen über die Strömungsdoppelbrechung einerseits, über die Viskosität andererseits erhalten werden, stimmen miteinander überein.

In einer homologen Reihe ist die Formviskositätskonstante umgekehrt proportional dem Polymerisationsgrade Z ; sie nimmt also mit steigendem Polymerisationsgrad ab.

Da die Formzähigkeitskonstante im übrigen wesentlich von der Beschränktheit der freien Drehbarkeit abhängt, kann aus der Formzähigkeitskonstante auf die Aktivierungsenergie geschlossen werden, welche notwendig ist, um einen Molekülteil um eine Achse beschränkter Drehbarkeit gegenüber dem anderen Molekülteil aus einer Lage minimaler potentieller Energie in eine benachbarte Lage minimaler potentieller Energie hinüber zu drehen. Für Polystyrol beträgt diese Anregungsenergie ungefähr 11000 cal/Mol.

Eine andere Größe, welche ebenfalls von der Formviskosität abhängt, ist die Makrokonstellationswechselzeit θ , d. h. die Zeit, welche das Molekül benötigt, um den Betrag des Vektors h in Lösung durch BROWNSche Bewegung um beispielsweise 100 % zu verändern. Für Polystyrol vom Polymerisationsgrade 1500 in Cyclohexanon bei Zimmertemperatur beträgt diese Makrokonstellationswechselzeit ungefähr 10^{-4} Sekunden.

E. Herzog

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Die Chemische Industrie und ihre Nebenprodukte. 3. Auflage, 232 Seiten, Verlag für Wirtschaftsliteratur GmbH, Zürich 1947, Fr. 15.—

Gerade in der jetzigen Konjunkturzeit wird der an der chemischen Industrie Interessierte kaum ohne dieses Bezugsquellen-Verzeichnis auskommen können. Bei der Durchsicht der einzelnen Industriegruppen fällt auf, wie stark sich das Fabrikationsprogramm vieler Firmen in letzter Zeit erweitert hat, so daß wir viele Produkte heute im eigenen Lande herstellen, die wir früher vom Auslande beziehen mußten. Die schweizerische chemische Industrie ist wirklich, wie P.-D. Dr. H. Mohler in seinen einleitenden Worten sagt, zu einem Wirtschaftsfaktor allerersten Ranges geworden.

H. Forster

Biogene Arzneimittel und biochemische Forschung. Von P. CASPARIS, 21 Seiten, Verlag Paul Haupt, Bern 1945, Fr. 1.50 kart.

In klar gegliedertem Aufbau wird in dieser Rektoratsrede gezeigt, wie man aus den tastenden Anfängen zuerst Erfahrungen über die biogenen Arzneimittel (die irgendeinen Lebensvorgang im Tier- und Pflanzenreich ihr Entstehen

verdanken) sammelte, wie dann zunächst mehr registrierende und konstitutiv aufklärende Forschung auf eine solche der chemischen Dynamik der Lebensvorgänge (bei Mensch, Tier und Pflanze bis hinunter zum Mikroorganismus) umgeleitet wurde und sich hieraus neue Gruppen biogener Arzneimittel ergaben. Gepflegte Sprache und Ausstattung machen das Lesen dieser Druckschrift zum Vergnügen.

Ch. Schweizer

Das Vorschlagswesen. Von WERNER PETER, 48 Seiten, Verlag Paul Haupt, Bern, Fr. 3.40 kart.

Der Erfolg eines Unternehmens hängt weitgehend von der Gemeinschaftsarbeit aller Beteiligten ab. Verbesserungsvorschläge sollten daher ohne Rücksichtnahme auf ihre Herkunft stets einer sorgfältigen Prüfung unterzogen werden.

In dem vorliegenden 7. Bande aus der Reihe «Unternehmung und Betrieb» werden Anregungen zur Einführung und Ausgestaltung des Vorschlagswesens gemacht zwecks Anpassung an die Eigenarten der Betriebe. Zahlreiche Beispiele aus der schweizerischen Praxis bestätigen den bedeutenden Wert solcher Maßnahmen.

A. Ebert

Economie Wirtschaft Economia

Von der Aluminiumindustrie. Die englische «Northern Aluminium» baut in Wales eine Anlage, welcher eine Kapazität von 50 000 t zugesprochen wird. Der Bau soll 1948 betriebsfertig sein und bis auf eine Jahresleistung von 150 000 t erweitert werden können. — Eine amerikanische Gesellschaft errichtet in Tasmanien (Australien) eine große Fabrik für Rohaluminium. — In Indien wurde die Herstellung von Aluminium erst 1943 begonnen. Die erste Fabrik erreichte eine Jahresproduktion von 50 000 t. Da reiche Bauxitvorkommen vorhanden sind, wird in Bihar eine weitere Anlage für 40 000 t Jahresergebnis erstellt. Die indische Aluminiumindustrie steht größtenteils unter der Kontrolle der kanadischen «Aluminium Ltd.» — Die hochwertigen Bauxitvorkommen Italiens haben Projekte zu der Umwandlung in Aluminium entstehen lassen, doch verhindern einstweilen noch finanzielle Schwierigkeiten die Verwirklichung der Pläne. — Norwegens Aluminiumindustrie wurde während der Besetzung des Landes durch die Deutschen intensiviert. Die Regierung will durch finanzielle Beihilfe die jährliche Vorkriegsproduktion von 30 000 t verdoppeln. Von 1948 hinweg hofft sie etwa 40 000 t jährlich ausführen zu können.

Die Welt-Zinnvorräte wurden ausgangs 1946 auf rund 140 000 t geschätzt, doch ist zurzeit nur ein geringer Teil davon verfügbar. — Die Zinnproduktion von Niederländisch-Indien soll nach Amsterdamer Berichten bis Ende 1947 das Vorkriegsniveau wieder erreichen.

Da die meisten Kaufverträge ausgangs letzten Jahres abgelaufen waren, ist es nicht ausgeschlossen, daß neue Abschlüsse nur unter starker Preiserhöhung getätigt werden können.

Der Antimonpreis wurde in Mexiko von 4 auf 5 Cents pro Pfund gesteigert, in New York von 24 auf 28,5 Cents.

Die russische Mangangewinnung in der Ukraine, der nach derjenigen des Kaukasus besondere Bedeutung zukommt, wurde 1946 gegenüber derjenigen des Vorjahres verdoppelt.

Preisschwankungen auf dem Metallmarkte. In London ist der Kupfer-Preis pro Tonne von 98 auf 117 Pfd. St., derjenige des Bleies von 55 auf 71½ Pfd. St. und von Zink von 65 auf 70 Pfd. St. gestiegen. — Demgegenüber gilt Platin pro Unze nur noch 16 Pfd. St. gegen 25 Pfd. St. Maximalpreis. — Auch die Preise für Silber und Nickel klettern immer tiefer herunter.

Eisenerz und Stahl. Die schwedische Eisenerzausfuhr, welche 1944/45 fast gänzlich eingestellt wurde, ist wieder in Gang gekommen. Für das am 30. September 1946 abgelaufene Geschäftsjahr wurde ein Export von 3,3 Mill. t festgestellt bei einem Jahresdurchschnitt von 10 Mill. t vor dem Kriege. England, Belgien, die Tschechoslowakei und die USA sind die Hauptabnehmer für das schwedische Eisenerz, nachdem Deutschland als Bezüger ausgeschlossen ist. — Die amerikanische Stahlproduktion hat stark unter den

Auswirkungen des Streiks gelitten und dürfte kaum ihre Lieferungsverpflichtungen aufrechterhalten können.

Vom internationalen Nickelmarkt wird berichtet, daß bei zunächst festen Preisen genügende Metallmengen verfügbar sind. Die Vorräte wurden Ende 1946 auf rund 175 000 t geschätzt (1939: 122 000 t). Die gesteigerte Ausbringung der russischen Gruben und aus den Anlagen von Petsamo dürfte künftighin Preissenkungen verursachen.

Die Schwefelindustrie. Zwischen Italien und den USA bestand seit 1934 ein Übereinkommen hinsichtlich Preis und Marktgestaltung. Die Italiener beabsichtigen den Vertrag mit höheren Preisen zu erneuern, doch scheint es, daß man in den USA hierzu nicht geneigt ist. Die amerikanischen Gruben verkaufen die Tonne Schwefel cif. europäischer Hafen zu 34 Dollar und die Italiener befürchten, mit diesem Preise nicht konkurrieren zu können. Bei einer jährlichen Gewinnung von 80 000 t (Vorkrieg: 300 000 t) dürften die italienischen Gruben teilweise zur Schließung des Betriebes genötigt sein, falls nicht die Regierung die Garantie für Minimalpreise übernimmt.

Die österreichische Salzerzeugung beläuft sich gegen-

wärtig auf 30 000 t Feinsalz und 50 000 t Grobsalz, wovon jährlich gegen 7000 t exportiert werden müssen.

Petroleum im Elsaß. Das einzige ergiebige französische Petroleumrevier in Pechelbronn wurde während den Kriegsjahren weitgehend zerstört. Über 2000 Arbeiter sind mit der Beseitigung der Ruinen beschäftigt und in 21 Bohrtürmen wird Petroleum gefördert. Infolge der Instandsetzung von 350 km Stollen und der elektrischen Anlagen kann das Rohöl in die Raffinerien gepumpt werden. — In Springhill (Chile) werden neue Bohrer eingesetzt, um Petroleum zu erbohren.

Südamerikanische Kohlen. Wie die «Revista Comercial América-Latina» aus Chile berichtet, konnten dort über 2 Mill. t Kohlen gewonnen und teilweise ausgeführt werden. — Im südlichen Teil von Argentinien (Rio Turbio) wurden in einer Tiefe von 675 m reiche Kohlenflöze festgestellt, die auf rund 100 Mill. t geschätzt werden. Ihre Ausbeutung würde die argentinische Wirtschaft wesentlich befruchten.

Die Preissenkung auf Leder. Von fast allen Lederbörsen werden kräftige Preissenkungen auf Leder und Felle gemeldet. Sie berechtigen zu der Annahme, daß die Lederknappheit bald beendet sein dürfte.

A. Ebert

Extraits Referate Relazioni

Analytische Chemie / Chimie analytique

La Microanalyse organique quantitative (I). F. MARTIN. Ann. Chim. anal. 28, 185—96 (1946).

Dans cette conférence, faite au Centre de Perfectionnement technique de la Maison de la Chimie, sont mis au point le développement et les possibilités de la microanalyse dans le domaine de la recherche scientifique. Cette première publication s'occupe particulièrement du dosage du C et de l'H₂, de l'N, des halogènes et du S, de l'O₂, et des principales fonctions que l'on peut doser microanalytiquement (groupes carboxyle, aminé, alcoyle et alkylimide, acétyl) et signale les dosages de l'H₂ mobile, de OH et des doubles liaisons, ainsi que les micro-méthodes adaptées à la détermination de constantes physiques, comme le poids moléculaire et le point de fusion. L'auteur distingue entre la microanalyse, la semimicroanalyse et l'analyse courante, selon que les prises d'essai sont de 1 à 5 mgr., de 10 à 50 mgr. ou de 100 à 500 mgr.

Ch. Schweizer

Die Bestimmung einiger Produkte der Zucker- und Melasse-gärung. G. G. FREEMAN, R. J. MORRISON, Analyst 71, 511 (1946).

Zucker, 2,3-Butylenglycol, Acetoin, Äthylalkohol und Milchsäure werden wie folgt bestimmt: Nach Klärung und Entfernung von Proteinen wird Zucker evtl. nach vorheriger Inversion nach der SHAFER-HARTMANN- bzw. FEHLING-SOXHLET-Methode jodometrisch bestimmt. 2,3-Butylenglycol wird durch Perjodsäure zu Acetaldehyd oxydiert, dieser in eingestellter Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung aufgefangen und mit NaOH titriert. Acetoin wird nach Entfernung von flüchtigen Stoffen durch die Jodoformreaktion und Äthylalkohol durch Oxydation mit eingestellter Ka-

limbichromat-Lösung bestimmt. Milchsäure wird mittels saurer Permanganatlösung zu Acetaldehyd oxydiert und als solcher bestimmt. Vorher wird Protein durch Wolframsäure gefällt, 2,3-Butylenglycol, Acetoin und andere neutrale Stoffe durch Wasserdampfdestillation und Zucker durch Behandeln mit Kalk und Kupfersulfat entfernt. Die Gegenwart von Acetoin erfordert eine Korrektur des Zucker- und 2,3-Butylenglycolwertes. Letzteres sowie Acetoin werden bei der Alkoholbestimmung berücksichtigt.

H. Forster

Zur Mikrotitration organischer Säuren. W. INGOLD, Helv. chim. Acta 29, 1929—36 (1946).

Zur Mikrotitration organischer Säuren stellt oft nur sehr wenig Substanz zur Verfügung. Es wird daher eine neue Ausführungsform der potentiometrischen Mikrotitration mit Hilfe einer besonderen Glaselektrode und einer horizontal liegenden Kapillar-Bürette beschrieben, die es erlaubt, 300—900 γ einer organischen Säure in einem Volumen von ca. 1 cm³ Lösung auf $\pm 5\%$ genau zu titrieren.

H. Forster

Schnellbestimmung kleiner Mengen von Nickel mit Dithizon. R. S. YOUNG, E. H. STRICKLAND, A. LEIBOWITZ, Analyst 71, 474—6 (1946).

Nickel wird mit Dimethylglyoxim von andern Metallen getrennt und das gebildete Nickeldimethylglyoxim mit Chloroform extrahiert. Beim Schütteln dieses Extraktes mit verdünnten Säuren geht das Nickel in die wässrige Phase, worin es mit Dithizon titriert werden kann. Die Bestimmung wird praktisch außer durch Palladium durch kein anderes Metall gestört.

H. Forster

Die Bestimmung von Blei in Kupfer, Nickel und Cobalt durch Dithizon. R. S. YOUNG, A. LEIBOWITZ, *Analyst* **71**, 477—9 (1946).

Blei wird zusammen mit Arsen, Antimon und Wismut usw. durch Eisen-III-hydroxyd gefällt. Das Eisen wird als Chlorid mit Äther und Blei und Wismut durch Dithizon aus alkalischem Cyanid-Milieu extrahiert. Letztere können durch Schütteln mit Salpetersäure in die wässrige Phase gebracht werden. Wismut wird daraus bei p_H 2—3 extrahiert. Zuletzt wird Blei in der auf p_H 8 gepufferten Lösung mit Dithizon titriert.

H. Forster

Bestimmung des Gesamt- β -Carotins in Bataten und daraus hergestellten Produkten. Eine verbesserte Methode. R. T. O'CONNOR, D. C. HEINZELMANN, M. E. JEFFERSON, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **18**, 557—65 (1946).

Das vorgeschlagene Verfahren soll sich auch zu Bestimmungen in anderen Lebensmitteln eignen. Das Rohmaterial wird fein zerhackt, mit Alkohol wiederholt, dann mit etwas iso-Octan kalt extrahiert und durch eine Glasfritte filtriert. Der Filterrückstand wird zerrieben und mit Alkohol extrahiert, bis dieser farblos erscheint. Die im Schütteltrichter gesammelten Extrakte werden mit etwas NaCl geschüttelt und die Alkohol-Wasser-Schicht in einen zweiten Schütteltrichter gebracht und dort mit iso-Octan ausgeschüttelt. Die obere Schicht wird in den ersten Schütteltrichter gegeben. Hierauf folgt eine Absorption der störenden Stoffe (z. B. Chlorophyll) an Dicalciumphosphat. Der Gehalt des durchgehenden Octans an β -Carotin wird spektrophotometrisch bei 450 und 476 $m\mu$ bestimmt.

H. Forster

Allgemeine chemische Technik Technique chimique générale

Charakteristische Merkmale der automatischen Kontrolle durch Ventile. S. D. ROSS, *Ind. Eng. Chem., Ind. Ed.* **38**, 878—84 (1946).

Die Kontrolle eines Verfahrens durch Druckventile wird eingehend erörtert und darauf hingewiesen, daß auch die andern Kontrollen nicht vernachlässigt werden dürfen.

Ch. Schweizer

Anorganische Industrien Industries inorganiques

Über den Angriff von Metallen in feuchten Dämpfen der Halogenwasserstoffsäuren. W. FEITKNECHT, *Helv. chim. Acta* **29**, 1801—15 (1946).

Der Angriff von Metallen durch Säuredämpfe ist wohl die Hauptursache der atmosphärischen Korrosion der Metalle, vor allem aber auch für deren Korrosion in Laboratorien und Fabrikanlagen, wo Säuredämpfe irgendwelcher Art entstehen. Es wurden Zn, Cd, Ni und Fe in HCl- und HBr-haltiger Luft morphologisch und röntgenanalytisch-chemisch untersucht und die Geschwindigkeit des Angriffs ermittelt. Je nach den Versuchsbedingungen und der chemischen Natur der Metalle entstehen Hydroxyde, Hydroxysalze oder normale Salze. Der Angriff erfolgt im wesentlichen elektrochemisch.

Ch. Schweizer

Neue Aluminium-Legierungen mit geringen Zusätzen von Beryllium. R. H. HARRINGTON, *Modern Metals* **2**, 18—22 (1946).

Al-Cu-Be-Legierungen mit 3,8 oder 3,5 (%) Cu und 0,2 oder 0,5 Be, denen z. T. noch 1,3 oder 3,2 Co zugesetzt wurde, sind aushärtbar und ergeben hohe Festigkeitswerte. Sie sind wenig empfindlich gegen Erwärmen und gegen Oxydation. Am günstigsten erscheint die Zusammensetzung mit 3,8 Cu + 0,2 Be + 1,3 Co.

A. Koller

Eigenschaften und Anwendungen von aluminierem Stahlblech. *Modern Metals* **2**, 14—6 (1946).

Die nach einem geschützten Verfahren mit einer dünnen Al-Schicht überzogenen Stahlbleche (Schichtdicke etwa 0,025 mm, entsprechend etwa 150 gAl/m²) sind in bezug auf Korrosionsbeständigkeit gegen Salzlösung den Sn-, Zn- oder Pb-Überzügen überlegen und außerdem sind sie hitzebeständig. Sie bleiben beim Erwärmen bis 480° unverändert und vertragen Temperaturen bis 870° ohne daß die hierbei gebildete Legierungsschicht sich ablöst.

A. Koller

Schwefelwasserstoff aus Schwefeldioxyd und Methan. S. W. WALKER, *Ind. Eng. Chem., Ind. Ed.* **38**, 906—12 (1946).

In den letzten Jahren wurde verschiedentlich versucht, das lästige Abgas SO₂ in S (*Ind. Eng. Chem., Ind. Ed.* **30**, 92 [1938], **32**, 910 [1940]), H₂S (*ibid.* **36**, 329 [1944], **37**, 469 [1945]) oder CS₂ (*ibid.* **36**, 182 [1944]) überzuführen. Als Reduktionsmittel wurden Wasserstoff, Wassergas, Koks und Kohlenwasserstoffe vorgeschlagen. CH₄ ist als Reduktionsmittel wegen seines niedern Preises von besonderem Interesse. Es werden deshalb die Gleichgewichtsbedingungen des Systems SO₂/CH₄ (Einfluß des Mengenverhältnisses, der Temperatur und der Durchströmgeschwindigkeit) eingehend studiert. Der erhaltene H₂S findet sowohl als solcher als auch zur Gewinnung von S durch Einwirkung auf SO₂ (U. S. Pat. 1967263—4, 24. Juli 1934; *Ind. Eng. Chem., Ind. Ed.* **36**, 329 [1944]) Absatz.

Ch. Schweizer

Keramische Produkte mit hoher Dielektrizitätskonstante. A. v. HIPPEL, R. G. BRECKENRIDGE, F. G. CHESLEY, L. TISZA, *Ind. Eng. Chem., Ind. Ed.* **38**, 1097—1109 (1946).

TiO₂, Erdalkalititanate sowie einige Mischungen und feste Lösungen von Barium- und Strontiumtitanaten ergeben keramische Isoliermaterialien, welche die Isolierfähigkeit der bisher bekannten weit überragen. Ihre Eigenschaften werden ausführlich besprochen und zahlreiche Dia- und Spektrogramme gegeben.

Ch. Schweizer

Allgemeine organische Industrien Industries organiques générales

Übertragung von im Laboratorium ermittelten Daten über die Reaktionsgeschwindigkeit auf den Großbetrieb. J. H. HIRSCH, C. L. CRAWFORD, C. HOLLOWAY JR., *Ind. Eng. Chem., Ind. Ed.* **38**, 885—90 (1946).

Während Angaben über die Geschwindigkeit der thermischen Zersetzung reiner Substanzen oder von Erdölfraktionen gewöhnlich in Experimenten unter beinahe konstantem Druck erhalten werden, geschieht diese Zersetzung im

Großbetrieb unter Bedingungen, unter denen neben Änderungen der Temperatur und der Zusammensetzung auch beträchtliche Druckverluste nicht zu vermeiden sind. Am Beispiel von Rohbenzin-Propan-Gemischen wird gezeigt, wie die im Laboratorium erhaltenen Daten für den Großbetrieb ausgewertet werden können. Ch. Schweizer

Temperaturabhängigkeit der Wasserdampf-Permeabilität.
P. M. DOTY, W. H. AIKEN, H. MARK, Ind. Eng. Chem., Ind. Ed. 38, 788—91 (1946).

Es wird die Diffusion von Wasserdampf in dünnen Filmen aus organischen Polymeren in Abhängigkeit von der Temperatur studiert. Ch. Schweizer

**Farbstoff-, Textil- und Zellstoffindustrie
Industries des matières colorantes, des textiles
et de la cellulose**

Über das färberische Verhalten des Hyperizins. R. HALLER, Textil-Rdsch. 1, 112—3 (1946).

Aus Blüten verschiedener heimischer Hypericumarten (Johanniskraut) wird mit Alkohol ein blutrotes Extrakt erhalten, das den Farbstoff Hyperizin enthält. Dieser zeigt nur gegenüber animalischen Gespinnstfasern substantive Eigenschaften. Im übrigen ist er ein ausgesprochener Beizenfarbstoff, dessen Echtheitseigenschaften aber wenig befriedigend sind. Ch. Schweizer

Über Zellwolle: Die Faserquellung in ihrer Bedeutung für das färberische Verhalten. St. JOST, Textil-Rdsch. 1, 67—75 (1946).

Es wurde die Beeinflussung der Farbstoffaufnahme durch Zellwolle verschiedenen Abbaugrades studiert. Dabei wurde festgestellt, daß die Wahl der Abbaumethode grundsätzliche

Unterschiede bedingt. Beim alkalisch-oxydativen Abbau ist die Farbstoffaufnahme im Gleichgewichtszustand stark vermindert; die Färbegeschwindigkeit jedoch bleibt dieselbe. Dagegen vermag die säurehydrolytische Behandlung weder auf die Farbstoffaufnahme im Gleichgewichtszustand noch auf die Aufziehggeschwindigkeit einen Einfluß auszuüben. Im Gegensatz zum Oxydativabbau spielen die Quellungsverhältnisse bei der Säurehydrolyse eine weniger ausschlaggebende Rolle. Bei Zellwollen gleichen Abbaugrades stehen erhöhten Quellwerten größere Aufziehggeschwindigkeiten gegenüber; die Farbstoffaufnahme im Gleichgewichtszustand bleibt praktisch unabhängig von den Quellungsverhältnissen. Die Geschwindigkeit der Farbstoffaufnahme erwies sich als eindeutig mit der Quellfähigkeit in Zusammenhang stehend. Ch. Schweizer

Die Ligninsulfosäure und ihre technische Verwertung. K. KRATZL, Experientia 2, 469—76 (1946).

Nach Besprechung der Versuche zur Konstitutionsaufklärung der offenbar als polymeres Produkt von Phenolcharakter aufzufassenden Ligninsulfosäure werden die Vorschläge zur Verwertung dieses lästigen Abfallproduktes der Cellulosefabrikation als Klebe- und Bindemittel, als Gerbstoffe, als Waschmittel, als Kunstharze, als Austauschmassen, zur Hochdruckhydrierung (Gewinnung von Lacklösungsmitteln bzw. Schmiermitteln) und zur Vanillin-gewinnung besprochen. Ch. Schweizer

Isoliermaterial aus Papier mit chlorierten Imprägnierungsmitteln. D. A. MACLEAN, L. EGERTON, C. C. HOUTS, Ind. Eng. Chem., Ind. Ed. 38, 1110—6 (1946).

Neben plastischen und keramischen Produkten hat sich auch Papier als gutes Isoliermaterial erwiesen, namentlich wenn es mit chlorierten aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Chlordiphenyl oder Chlornaphthalin, unter Zusatz von Schwefel als Stabilisator imprägniert ist. Ch. Schweizer

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

(Nach den Mitteilungen des Eidgenössischen Amtes für geistiges Eigentum) — Zweite Hälfte Oktober und erste Hälfte November 1946

Kl. 28 b, Nr. 245052. 20. August 1943. — Verfahren zur Herstellung von gefärbtem Käse. — Aktieselskabet Grindstedvaerket, Grindsted (Dänemark).

Kl. 36 d, Nr. 245059. 11. Juli 1945. — Verfahren und Apparat zur Ausscheidung von in einer Flüssigkeit suspendierten Fasern. — Leje & Thurne Aktiebolaget, Stockholm. — «Priorität: Schweden, 11. November 1944.»

Cl. 36 d, n° 245060. 14 juin 1946. — Filtre pour l'épuration d'un fluide liquide ou gazeux. — Jules Depallens, Pully VD.

Cl. 36 i, n° 245061. 6 mai 1941. — Procédé pour la préparation de carbure de tungstène. — Westinghouse Electric & Manufacturing Company, East Pittsburgh (Pennsylvanie, E.-U. d'Am.). — «Priorité: E.-U. d'Am., 8 mai 1940.»

Kl. 36 o, Nr. 245062. 18. August 1942. — Verfahren zur Herstellung von Progesteron. — CIBA Aktiengesellschaft, Basel.

Cl. 36 o, n° 245063. 6 avril 1945. — Procédé de fabrication de tétrasulfure de thioncarbéthoxyle. — Henri Terrisse, Genève.

Cl. 36 o, n° 245064. 3 mai 1944. — Procédé de fabrication d'un monosulfure de pentachlorocyclohexyle. — André-Paul-Henri Dupire, Thiais (France). — «Priorités: France, 26 juillet et 15 novembre 1943.»

Kl. 36 o, Nr. 245065. 6. April 1945. — Verfahren zur Herstellung eines Hexadienabkömmlings. — F. Hoffmann-La Roche & Co Aktiengesellschaft, Basel. — «Priorität: Schweden, 23. August 1944.»

Kl. 36 q, Nr. 245066. 14. September 1945. — Verfahren zur Herstellung von 3,4-Di(p-oxy-phenyl)-hexandiol-3,4. — F. Hoffmann-La Roche & Co Aktiengesellschaft, Basel.

- Kl. 37 a, Nr. 245067. 20. Februar 1945. — Verfahren zur Herstellung eines substantiven Azofarbstoffes. — CIBA Aktiengesellschaft, Basel.
- Kl. 37 a, Nr. 245068. 26. April 1945. — Verfahren zur Herstellung eines Monoazofarbstoffes. — J. R. Geigy AG., Basel.
- Kl. 37 f, Nr. 245069. 7. Februar 1945. — Rostschutzfarbe. — Stavsborgs Aktiebolag, Stockholm. — «Priorität: Schweden, 15. Februar 1944.»
- Kl. 37 g, Nr. 245070. 28. April 1943. — Anstrichmittel für korrosionsempfindliche Metalle in Form einer wässrigen Emulsion. — Henkel & Cie. GmbH, Düsseldorf-Holthausen. — «Priorität: Deutsches Reich, 24. Juni 1942.»
- Kl. 38 b, Nr. 245072. 6. Januar 1945. — Verfahren zur Herstellung alkoholhaltiger Brennstoffe. — Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Aktiengesellschaft (Gampel), Basel.
- Kl. 38 c, n° 245073. 4 février 1943. — Procédé de fabrication d'huiles industrielles par polymérisation d'oléfines. — Les Usines de Melle, Saint-Léger-lès-Melle (Deux-Sèvres, France). — «Priorité: France, 22 avril 1942.»
- Kl. 38 c, n° 245074. 26 octobre 1943. — Procédé de préparation d'une huile de haute viscosité. — Gignoux & Co et Anatole Vesterman, ing., Lyon. — «Priorités: France, 11 novembre 1942 et 5 octobre 1943.»
- Kl. 41, Nr. 245075. 6. Januar 1945. — Verfahren zur Herstellung einer unbrennbaren, plastischen Masse. — Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Aktiengesellschaft (Gampel), Basel.
- Kl. 41, n° 245076. 9 mai 1945. — Procédé de fabrication d'un produit destiné à remplacer le cuir. — Société Salpa Française, Paris. — «Priorité: France, 12 juin 1941.»
- Kl. 41, Nr. 245077. 9. Januar 1946. — Verfahren zur Herstellung von Formartikeln mit Hilfe von Sulfitcelluloseablage. — Dr. Tibor Holzer, Zürich.
- Kl. 67, Nr. 245126. 2. Mai 1945. — Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Metallen. — Chemische Fabrik Uetikon, Uetikon am Zürichsee; Prof. Dr. Gerold Schwarzenbach, Zürich; und Dr. Paul Schnorf, Uetikon am Zürichsee.
- Kl. 77, n° 245135. 3 janvier 1945. — Procédé pour l'obtention de métaux. — Société de Participation à l'Industrie Cuprique S.A., Fribourg.
- Kl. 88, Nr. 245154. 15. Juli 1942. — Verfahren und Einrichtung zum künstlichen und kontinuierlichen Trocknen von Gütern mittels eines gasförmigen Mediums. — Heinrich Jemy, Dr. Ing., Emmenbrücke.
- Kl. 97, Nr. 245168. 21. Dezember 1944. — Pumpe zur Abgabe von abgemessenen Flüssigkeitsmengen unter Druck. — Harry Frederick Wedge, Knebworth (Hertford, Großbritannien).
- Kl. 109, Nr. 245180. 12. September 1945. — Galvanisches Element. — Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft, Chippis.
- Kl. 112, n° 245205. 15 juillet 1944. — Procédé de fabrication d'aimants à base d'oxydes. — Société d'Electro-Chimie, d'Electro-Métallurgie et des Acieries Electriques d'Ugine, Paris. — «Priorité: France, 21 août 1943.»
- Kl. 116 h, Nr. 245219. 23. Dezember 1944. — Verfahren zur schonenden Gewinnung von Extrakten aus Pflanzen, die herzaktive Glykoside enthalten. — Dr. A. Wander AG., Bern.
- Kl. 116 h, Nr. 245220. 4. August 1943. — Verfahren zur Herstellung eines basischen Esters. — J. R. Geigy AG., Basel.
- Kl. 116 i, n° 245221. 23 janvier 1945. — Procédé de fabrication, par mercuration directe, du sel interne de l'acide p-amino-o-hydroxymercuribenzoïque. — Emile Cherbulez et Marcel Mori, Genève.
- Kl. 2 e, Nr. 245296. 10. Januar 1946. — Pflanzenhormon-Komposition. — American Chemical Paint Company, Ambler (Ver. St. v. A.).
- Kl. 11 a, Nr. 245322. 13. November 1944. — Verfahren und Einrichtung zur Erzeugung von Fäden aus Mineralstoffen und sonstigen thermoplastischen Materialien. — Fritz P. Hoffmann, Zürich.
- Kl. 18 a, Nr. 245338. 8. Februar 1943. — Einrichtung zur Herstellung von Kunstfäden. — Bata AG., Zlin (Tschechoslowakei). — «Priorität: Deutsches Reich, 18. Februar 1942.»
- Kl. 18 a, Nr. 245339. 13. Dezember 1944. — Vorrichtung zum Nachbehandeln von Kunstseidefäden. — Bata AG., Zlin (Tschechoslowakei).
- Kl. 34 b, Nr. 245359. 17. November 1942. — Verfahren zur Konservierung vitaminhaltiger Flüssigkeiten. — Jan Hendrik Rector, Amsterdam. — «Priorität: Niederlande, 7. Mai 1942.»
- Kl. 36 g, Nr. 245361. 22. Februar 1944. — Einrichtung an Flüssigkeitsbehältern zum raschen Entleeren derselben. — Nitrochemie Industrie-Anlagen Aktiengesellschaft, Budapest (Ungarn). — «Priorität: Ungarn, 3. November 1943.»
- Kl. 36 i, Nr. 245362. 15. August 1945. — Verfahren zur Herstellung von Fluoborsäure aus Calciumfluorid. — Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft, Chippis.
- Kl. 36 m, Nr. 245363. 15. August 1945. — Verfahren zur Herstellung von Aluminium-Ammoniumfluorid. — Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft, Chippis.
- Kl. 36 o, Nr. 245364. 21. März 1945. — Verfahren zur Durchführung von Kondensationsreaktionen. — Charles Weizmann, London. — «Priorität: Großbritannien, 2. März 1944.»
- Kl. 36 p, Nr. 245365. 21. Dezember 1944. — Verfahren zur Herstellung von 5,7-Dichlor-8-oxy-chinaldin. — Anstalt Parthenon, Vaduz (Liechtenstein).
- Kl. 36 p, Nr. 245366. 4. Januar 1945. — Verfahren zur Herstellung von 2-Amino-4,6-dimethoxy-pyrimidin. — Imperial Chemical Industries Limited, London. — «Priorität: Großbritannien, 27. Januar 1944.»
- Kl. 36 p, n° 245367. 20 février 1945. — Procédé pour l'isolement de la pipérazine. — Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris. — «Priorité: France, 21 avril 1944.»
- Kl. 36 q, Nr. 245368. 31. Juli 1945. — Verfahren zur Herstellung von Monochlorkresolen. — Imperial Chemical Industries Limited, London. — «Priorität: Großbritannien, 21. April 1943.»
- Kl. 41, n° 245370. 2 octobre 1942. — Procédé de régénération du caoutchouc vulcanisé. — S.I.C. Société industrielle du caoutchouc S.A.; et Georges L'Éplattenier, Fleurier NE.

A. Ebert

Übersicht über die Chemie und Physik der Pektinstoffe und Besprechung der neueren Literatur 1937—1946

(18. Mitteilung über Pektinstoffe)

Von H. Pfallmann und H. Deuel

(Schluß)

Agrikulturchemisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

6. Einige Eigenschaften der Pektine

Die verschiedensten *Eigenschaften* lassen sich *als Funktion der Kettenlänge und der Aufladung des Makromoleküls* studieren. Das *Molekulargewicht* kann durch hydrolytischen, oxydativen und enzymatischen Abbau, der *Veresterungsgrad* durch saure, alkalische und enzymatische Verseifung vermindert werden. Durch Hauptvalenzvernetzungen und Veresterungen lassen sich die Präparate im entgegengesetzten Sinne verändern. Die Eigenschaften werden auch durch die *Polymolekularität* und die Art der *Verteilung der Estergruppen* im Makromolekül beeinflusst. Während durch Säure und Alkali die Estergruppen nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit hydrolysiert werden, verseift das Enzym Pektase bevorzugt benachbarte Methoxylgruppen eines Fadenmoleküls nacheinander. SCHULTZ, LOTZKAR, OWENS und MACLAY⁸³ haben darauf als erste hingewiesen. *Enzymatisch verseifte Pektine* weisen daher eine *ungleichmäßige Verteilung der Estergruppen* auf und zeigen, verglichen mit sauer oder alkalisch verseiften Pektinen gleichen Molekulargewichtes, gleicher Polymolekularität und gleichen Veresterungsgrades, abweichende Eigenschaften. (Schwächere Dissoziation, veränderte elektrophoretische Wanderung, Viskositätsanstieg im sauren Reaktionsbereich, leichtere Ausflockung durch Elektrolyte, veränderte Gelierfähigkeit und raschere und stärkere Hydrolyse durch das Enzym Pektinase.)

a) Löslichkeit, Salzbildung, Koagulation

In den meisten organischen Lösungsmitteln sind die Pektine unlöslich, in Glycerin und Formamid sind sie quellbar oder löslich. In 84prozentiger Phosphorsäure löst sich Pektin. Die Dispergierbarkeit in Wasser wird durch Zucker beeinflusst⁸⁴.

Je höher der Veresterungsgrad (bei konstantem Molekulargewicht) oder je kleiner das Molekulargewicht (bei konstantem Veresterungsgrad) ist, desto leichter sind die Pektine wasserlöslich und desto schwerer werden sie durch Elektrolyte ausgeflockt.

Die Pektinate und Pektate der Alkalien, des Ammoniaks, Nikotins und Morphins sind wasserlöslich. Die Salze des Triäthanol- und Propylamins⁸⁵ zeichnen sich dadurch aus, daß sie erst durch Alkohol von mehr als 60 % gefällt werden. Bereits in 0,1 n NaOH ist Na-pektat nicht mehr löslich. Durch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wird Pektin verseift und als Ca-pektat ausgefällt (zur Klärung von Säften verwendet).

Bei der Pektinkoagulation durch Elektrolyte gelten die bekannten Kationenreihen der Kolloidchemie. Pektin mit einem Veresterungsgrad von 20 % wird bereits durch NaCl gefällt, von 50 % mit CaCl_2 , von 70 % erst mit AlCl_3 . Pektin vom Veresterungsgrad 100 % ist elektrolytunempfindlich (unveröffentlichte Versuche). Pektate und schwach veresterte Pektine können durch Säure ausgefällt werden. Hochpolymere Pektinsäure ist wasserunlöslich. Die Erscheinung, daß durch Veresterung die Löslichkeit erhöht wird, ist vielleicht auf geringere Assoziationen zwischen den Makromolekülen (H-Brücken) zurückzuführen.

⁸³ J. Physical Chem. 49, 554 (1945).

⁸⁴ WOODMANSEE, BAKER und Mitarbeiter, Food Ind. 18, 356 (1946).

⁸⁵ STUEWER und OLSEN, J. Am. Pharm. Assoc. 29, 303 (1940).

— Verschiedene Alkaloide und Farbstoffe sind Koagulatoren des Pektins⁸⁶. — Durch Kationenbindung kann Pektin entgiftend wirken. *Oral* verabreichtes, radioaktives Blei wird bei Gegenwart von Pektin wenig resorbiert⁸⁷. Nach MÜLLER⁸⁸ verhindert Pektin die Diffusion von Zinkisotop 63 in die Gewebe. (Isolierte biologische Strahlenwirkung.)

Durch Elektrolyte kann Pektin auch umgeladen werden, besonders leicht durch Thoriumsalz (4wertig) und Hexol (6wertiges komplexes Co-salz)⁸⁹. Mit *Gummi arabicum* und Gelatine können Koazervate gebildet werden. Pektine reagieren auch mit dem

hochpolymere Säuren besitzen jedoch keine bestimmte Dissoziationskonstante. (Tab. 5.)

Auch SOOKNE und HARRIS⁹⁸ und SARIC und SCHOFFIELD⁹⁹ erhielten bei Titrationen im heterogenen System ähnliche Anomalien. — Die Pektine können also sowohl eine höhere als auch eine geringere «Dissoziationskonstante» als die monomere Galakturonsäure aufweisen ($K = 3,25$ bis $3,81 \cdot 10^{-4}$ nach KARRER und SCHWARZENBACH¹⁰⁰ und SPEISER, HILLS und EDDY). Die scheinbare «Dissoziationskonstante» nimmt bei abnehmender Pektinkonzentration, abnehmendem Veresterungsgrad und steigendem Neutralisations-

Tabelle 5 Inkonzanz der «Dissoziationskonstanten» des Pektins

NG = Neutralisationsgrad; VG = Veresterungsgrad; PK = Pektinkonzentration

Autor	Variation von	Extremwerte der «Dissoziationskonstanten» (10^4)
BONNER, 1935 ⁹⁴	NG	0,7 — 17
STUEWER, 1938 ⁹⁵	PK	0,5 — 2,9
HINTON, 1940 ⁹⁶	NG, PK	2,0 — 6,0
DEUEL, 1943 ⁹⁴	NG, PK, VG	0,2 — 8,0
SAEVERBORN, 1945 ⁹⁴	PK	0,6 — 7,8
SPEISER, HILLS und EDDY, 1945 ⁹⁷	NG, PK	0,1 — 3,5
SCHULTZ, LOTZKAR, OWENS und MACLAY, 1945 ⁹⁴	VG	0,9 — 2,1

Paraglobulin des Blutes und beschleunigen die Erythrocytensenkung um so mehr, je höher ihr Molekulargewicht ist⁹⁰.

Die Löslichkeit von Sulfanilamiden und anderen Verbindungen in Wasser wird durch Pektin erhöht⁹¹. — Pektin erleichtert die Züchtung von großen Salmiakkristallen⁹²; trotz starker Erhöhung der Viskosität verlangsamt es die Kristallisationsgeschwindigkeit von Zucker nur wenig⁹³.

b) Dissoziation

Die Titrationskurven von Pektinen sind denen einbasischer, schwacher Säuren ähnlich. Die Pektine als

grad ab. Der Einfluß des Polymerisationsgrades wäre sicher erst bei stark abgebauten Pektinen meßbar. (p_H -Veränderungen beim enzymatischen Pektinabbau in Abwesenheit von Pektase.)

c) Viskosität

Der Einfluß der verschiedenen Faktoren auf die Viskosität kann durch die Beeinflussung des Knäuelungszustandes, der Aufladung und der Hydratation des einzelnen Fadenmoleküls und durch die Aggregation zwischen den Makromolekülen verständlich gemacht werden. Die viskosimetrische Bestimmung stellt eine empfindliche Methode zur Feststellung ge-

⁸⁶ BUNGENBERG DE JONG, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam **45**, 593 (1942).

⁸⁷ SHIELDS und Mitarbeiter, J. Nutr. **18**, 87 (1939); MURER und CRANDALL, J. Nutr. **23**, 249 (1942).

⁸⁸ Experientia **1**, 199 (1945); **2**, 372 (1946).

⁸⁹ BONNER, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam **38**, 346 (1935); BUNGENBERG DE JONG und Mitarbeiter, Koll. Beih. **47**, 254 (1938) und Koll. Z. **91**, 311 (1940).

⁹⁰ WUNDERLY, Schweiz. Z. Path. Bakt. **6**, 437 (1943); Helv. **27**, 417 (1944); Viertelj. Naturf. Ges. Zürich **89**, 170 (1944); WUNDERLY und WUHRMANN, Schweiz. Med. Wschr. **74**, 185, 1289 (1944).

⁹¹ BECHER und LEYA, Experientia **2**, 459 (1946).

⁹² EHRLICH, Z. anorg. Ch. **203**, 26 (1931).

⁹³ INOELMAN, SVEDBERG-Festschrift 154 (1945); VAN HOOK, Ind. Eng. Chem. **38**, 50 (1946).

⁹⁴ loc. cit.

⁹⁵ J. Physical Chem. **42**, 305 (1938).

⁹⁶ Biochem. J. **34**, 1211 (1940).

⁹⁷ J. Physical Chem. **49**, 328 (1945).

⁹⁸ J. Res. Nat. Bur. Stand. **25**, 47 (1940).

⁹⁹ Proc. Roy. Soc. A **185**, 431 (1946).

¹⁰⁰ Helv. **17**, 58 (1934).

ringer Veränderungen der Struktur der Lösung dar. Es zeigen sich viele Beziehungen zu anderen Eigenschaften. Soll die Viskosität zur *Abschätzung relativer Molekulargewichte* Verwendung finden, so muß unter genau standardisierten Bedingungen gearbeitet werden (z. B. nach völliger Verseifung in 0,05 n NaOH). - - Wegen der Fülle des Materials¹⁰¹ soll nur der Einfluß einiger Faktoren auf die *Zähigkeitszahl Z* (spezifische Viskosität/Pektinkonzentration) aufgezählt werden:

Kettenlänge. *Z* steigt *cet. par.* mit dem Molekulargewicht an. Diese Beziehung ist nicht linear.

Veresterungsgrad. *Z* sinkt mit fallendem Veresterungsgrad, wenn nicht durch anwesende Elektrolyte die «Viskosität» als Zeichen einer beginnenden Koagulation ansteigt.

Pektinkonzentration. Bei einer mittleren Konzentration (z. B. 0,5prozentige Pektinlösung) zeigt *Z* ein Minimum. Der Anstieg bei höherer Konzentration ist auf gegenseitige Beeinflussung der Makromoleküle, der Anstieg bei geringerer Konzentration (der durch Elektrolytzusatz verschwindet) auf erhöhte Aufladung der Fadenmoleküle zurückzuführen. Die Gleichung von ARRHENIUS gilt nur angenähert. Die Viskosität konzentrierter Pektinlösungen (1 und mehr %) als Funktion des p_H ergibt unregelmäßige Kurven, die bei verdünnten Lösungen oder erhöhten Temperaturen nicht auftreten.

Elektrolytzusatz. Durch Säure und Salze wird *Z* um so mehr erniedrigt, je höher die Ionenaktivität ist. Koagulation bewirkende Elektrolyte können in geringer Konzentration *Z* stark erhöhen. — *Z* steigt mit steigendem p_H bis etwa $p_H = 6,5$, wenn die p_H -Einstellung durch Säure- und Laugenzusatz erfolgt. Bei Puffern stets gleicher Aktivität ist die p_H -Abhängig-

keit gering. — Überschuß an starken Basen erniedrigt *Z* durch Verseifung und Verminderung der Aufladung.

Temperatur. Dieser Einfluß ist wie allgemein für Moleküllkolloide bei verdünnten Pektinlösungen gering. Bei konzentrierten Lösungen sinkt *Z* stark mit steigender Temperatur.

Strömungsbedingungen. Abweichungen vom HAGEN-POISEUILLESchen Gesetz sind besonders bei konzentrierten Lösungen und bei Lösungen ohne Elektrolytzusatz deutlich. Die Orientierung der Fadenmoleküle in der Strömungsrichtung und das Zerreißen von Strukturen ist dafür verantwortlich.

d) Strömungsdoppelbrechung

Untersuchungen wurden von BOEHM¹⁰², HORN¹⁰³, SNELLMANN und SAEVERBORN¹⁰⁴ und vor allem PILNIK¹⁰⁵ ausgeführt. Pektin zeigt in Wasser positive, Nitropektin in Aceton negative Strömungsdoppelbrechung. Die Doppelbrechung steigt mit dem Geschwindigkeitsgradienten an. Der Orientierungswinkel, der sich zur Bewertung von Pektinen nicht eignet, übersteigt nie 70°. Dies spricht für Polydispersität. Allgemein zeigten Strömungsdoppelbrechung und Viskosität einen parallelen Verlauf. Beide Größen sinken bei Molekülabbau, bei alkalischer Verseifung und bei Kochsalzzusatz, und steigen bei Neutralisation der Carboxyle und bei elektrodialytischer Reinigung. Schwach veresterte Pektine und Pektate zeigen jedoch bei geringem Kochsalzzusatz deutliche Zunahme der Strömungsdoppelbrechung und des Orientierungswinkels. Eine beginnende Koagulation läßt sich also eher strömungsoptisch als viskosimetrisch erfassen. (Tab. 6.)

Tabelle 6 Strömungsdoppelbrechung beim enzymatischen Pektinabbau

0,284 % Pektin mit Veresterungsgrad 73 %, 20°C. 0,01 n NaCl. Geschwindigkeitsgradient 5800 sec⁻¹ (PILNIK, 1946)

Spezifische Viskosität	Positive Strömungsdoppelbrechung ($n_e - n_o$) 10 ⁸	Orientierungswinkel Grad
2,28	0,408	60,5
1,22	0,253	60,5
0,99	0,183	60,5
0,64	0,141	65,5

¹⁰¹ BAKER und GOODWIN, Delaware Agr. Exp. Stat. Bull. 216 (1939); KORTSCHAK, Am. Soc. 61, 681, 2313 (1939); SAEVERBORN, 1940, loc. cit.; MALSCH, 1941, loc. cit.; DEUEL, Ber. Schweiz. Bot. Ges. 53, 219 (1943); OWENS und Mitarbeiter, Am. Soc. 66, 1178 (1944) und 68, 1628 (1946); DEUEL und WEBER, 1945, loc. cit.; SAEVERBORN, 1945, loc. cit.; SCHULTZ, LOTZKAR, OWENS und MACLAY, 1945, loc. cit.; LOTZKAR,

SCHULTZ, OWENS und MACLAY, J. Phys. Chem. 50, 200 (1946).

¹⁰² Arch. exp. Zellforsch. 22, 520 (1939).

¹⁰³ Diss. Bern, 1940.

¹⁰⁴ Kofl. Beih. 52, 467 (1941).

¹⁰⁵ Mitt. Lebensmitt. Hyg. 36, 149 (1945); Ber. Schweiz. Bot. Ges. 56, 208 (1946).

e) Gellierung

In den letzten Jahren haben auch *Pektine geringen Veresterungsgrades und methoxylfreie Pektate* zu Gellierungszwecken Verwendung gefunden. Diese Pektine eignen sich besonders in Gegenwart von Salzen polyvalenter Kationen (Ca) für *zuckerarme Systeme*, die mit hochverestertem Pektin keine Gele bilden. Die Gelees sind hier keine Nebenvalenzgele, sondern *heteropolare Hauptvalenzgele*. (Schon lange ist die Gewinnung von Gelen aus Pektin durch Pektase und Ca-salze bekannt.) Als erste haben MYERS und BAKER¹⁰⁶ bewiesen, daß die Methoxylgruppen für die Gellierung nicht nötig sind. OLSEN, STUEWER, FEHLBERG und BEACH¹⁰⁷, BAKER und GOODWIN¹⁰⁸ und OWENS und MACLAY¹⁰⁹ haben den Einfluß des Veresterungsgrades auf zuckerreiche Gele studiert. Der Veresterungsgrad beeinflußt Geliertgeschwindigkeit, Säurebedarf und Zuckertoleranz. Verschiedene Studien und viele Rezepte liegen für die Gewinnung trockensubstanzarmer Gele vor¹¹⁰. Die Gelees sind noch nicht in jeder Hinsicht befriedigend (Synaerese). Durch enzymatische Demethoxylierung erhaltene Pektine, die meist weichere Gele als alkalisch und sauer verseifte Pektine geben, versucht man durch Polyphosphatzusätze usw. zu verbessern.

Die Abhängigkeit der Geliereigenschaften von verschiedensten Faktoren ist ein interessantes, längst nicht geklärtes Problem¹¹¹. Von praktischem Wert ist die Verlangsamung der Gellierung z. B. durch Nacitrat-Zusatz. McDOWELL¹¹² beobachtete raschere Gellierung bei erhöhter Temperatur. DEUEL und WEBER¹¹³ bestimmten Viskosität, Endgruppen und Gelfestigkeit beim enzymatischen Abbau. Verschiedene Autoren beschreiben Apparate, die die Gelfestigkeit in Einheiten des CGS-Systems anzugeben gestatten. SAEVERBORN¹¹⁴ untersuchte in einem eleganten SCHWEDOFF-Apparat (Doppelzylinder) u. a. die Erhöhung der Gelfestigkeit durch Zusatz eines komplexen Kobaltsalzes mit 3wertigen Kationen. (Tab. 7.)

Auch heute gilt noch wie 1933:¹¹⁵ «*The usual commercial practice of determining pectin grade has always been more of an art than a science.*» Auch die

¹⁰⁶ Delaware Agr. Exp. Stat. Bull. **187** (1934).

¹⁰⁷ Ind. Eng. Chem. **31**, 1015 (1939).

¹⁰⁸ Delaware Agr. Exp. Stat. Bull. **234** (1941).

¹⁰⁹ J. Colloid Sci. **1**, 313 (1946).

¹¹⁰ HILLS, WHITE und BAKER, Proc. Inst. Food Techn. **47** (1942); KAUFMANN, FEHLBERG und OLSEN, Food Ind. **14**, Nr. 12, 57 (1942); MCCREADY, OWENS und MACLAY, Science **97**, 428 (1943) und loc. cit. 1944; EICHENBERGER, Mitt. Lebensmitt. Hyg. **34**, 33 (1943); BAKER und GOODWIN, Delaware Agr. Exp. Stat. Bull. **246** (1944); SPEISER und EDDY, Ann. Soc. **68**, 287 (1946).

¹¹¹ OLSEN, J. Physical Chem. **38**, 919 (1934); STUEWER, BEACH und OLSEN, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **6**, 143 (1934); LAMPITT und MONEY, J. Soc. Chem. Ind. **56**, 290 (1937); **58**,

Tabelle 7
Einfluß von $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ auf die Gelfestigkeit

1 % Apfelpektin. 70 % Glycerin. Kein Säurezusatz
(SAEVERBORN, 1945)

Milliäquivalent Co-satz pro 1 kg Gelee	p _H	Schubmodul (10 ⁻³)
1,0	2,67	0,14
3,3	2,70	2,9
6,7	3,06	16,1
13,3	3,66	52,0

Theorie der Gelbildung ist noch wenig fortgeschritten. JOSEPH¹¹⁶ betrachtet die Gellierung als eine mißglickte Ausfällung. Säure und Zucker destabilisieren das Pektin. Bei Zimmertemperatur ist auch Pektin in Lösungen, die gleich viel Zucker und Säure wie gewöhnlich Gele enthalten, unlöslich. HINTON¹¹⁷ vertritt die Auffassung, daß bei den Nebenvalenzgelen nur das nicht dissoziierte Pektin zur Gelfestigkeit beiträgt. Die Art der Nebenvalenzkräfte (H-Brücken) und die Bedeutung der freien und veresterten Carboxylgruppen ist noch wenig verständlich.

7. Pektinenzyme

a) Pektinasen

Die Pektinase-Präparate des Handels werden vor allem aus Schimmelpilzen gewonnen. Nach ISBELL und FRUSH¹¹⁸ sind auch die nach der Penicillin-Abtrennung anfallenden Lösungen eine brauchbare Quelle. Das Enzym findet sich bei Mikroorganismen der Darmflora, des Bodens und Stallmistes, bei vielen phytopathogenen Pilzen, im Emulsin, in Pollenkörnern vieler Pflanzen und im Lebersekret der Weinbergsschnecke. Diastasepräparate sind meist pektinasehaltig.

Bei der Hydrolyse der glykosidischen Bindungen des Pektins durch Pektinase nehmen die positive optische Aktivität, die Viskosität und das Geliervermögen ab, die Menge an Aldehydgruppen nimmt zu. Alle diese Veränderungen können für eine Aktivitätsbestimmung des Enzyms verwendet werden¹¹⁹. Meist

29 (1939); CAMPBELL, J. Soc. Chem. Ind. **57**, 413 (1938); HINTON, 1939, loc. cit.

¹¹² Nature **148**, 780 (1941).

¹¹³ 1945, loc. cit.

¹¹⁴ 1945, loc. cit.

¹¹⁵ OLSEN, Ind. Eng. Chem. **25**, 699 (1933).

¹¹⁶ J. Physical Chem. **44**, 409 (1940).

¹¹⁷ 1940, loc. cit.

¹¹⁸ ISBELL u. FRUSH, J. Res. Nat. Bur. Stand. **33**, 389 (1944).

¹¹⁹ EHRLICH, Enzymologia **3**, 185 (1937); KERTESZ, Ann. Soc. **61**, 2544 (1939); WEBER und DEUEL, Mitt. Lebensmitt. Hyg. **36**, 368 (1945); WEITNAUER, Helv. **29**, 1382 (1946); DEUEL und WEBER, Helv. **29**, 1872 (1946); SIZER, Science **104**, 488 (1946).

Tabelle 8 Einfluß der Alkalichloride auf den enzymatischen Pektinabbau

18 ° C. pH — 3,1. 2,5 Std. 0,8 % Pektin. Veresterungsgrad 72 %. 1/23 n Alkalichlorid (PALLMANN, MATUS, DEUEL und WEBER, 1946)

Alkalichlorid	Viskosität der mit Chlorid abgebauten Lösung in % der ohne Chlorid abgebauten Lösung
Li	87,4
Na	74,4
K	68,3
Rb	61,8
Cs	59,5

enthalten die Präparate noch Pektase¹²⁰, die durch Säurebehandlung¹²¹ oder Adsorption an Kationenaustauscher¹²² entfernt werden kann. Pektinase arbeitet optimal bei p_H 3,5—4,2. Am Neutralpunkt ist sie inaktiv, durch verdünnte Lauge wird sie rasch zerstört. Je höher der Veresterungsgrad des Pektins ist, desto langsamer wird Pektin durch Pektinase hydrolysiert.¹²³ Völlig verestertes Pektin wird von Pektinase nicht angegriffen. Pektase beschleunigt den enzymatischen Abbau¹²⁴, ebenfalls Elektrolytzusatz. (Tab. 8.)

Pektinase dient zur Erleichterung der Filtration bei der Herstellung klarer Obstsäfte. U. a. ist das Enzym, wie EHRlich als erster zeigte, zur Galakturonsäure-Gewinnung aus Pektin oder pektinhaltigem Pflanzenmaterial geeignet¹²⁵. Die Galakturonsäure kann dann als Ausgangsmaterial für l-Ascorbinsäure und Altronsäure dienen¹²⁶.

b) Pektasen

Pektase findet sich in Zitruschalen, Tomaten, Kartoffelkraut, Tabak, Kleearten, Milchsaft von *Carica Papaya* usw. Auch Pilze¹²⁷ bilden dieses Enzym. Durch Behandlung von Zitruschalen mit verdünntem NaCl bei p_H 8 kann sehr aktive Pektase abgetrennt werden¹²⁸. Eingehend haben KERTESZ¹²⁹ die Tomatenpektase und HOLDEN¹³⁰ die Tabakpektase studiert.

Durch Pektase wird Pektin unter Methanolabspaltung verseift; in Gegenwart von Salzen polyvalenter Kationen tritt Gelierung ein. Auf die *ungleichmäßige Verteilung der Estergruppen* nach partieller Demethoxylierung mit Pektase wurde bereits hingewiesen. Das Enzym scheint spezifischer zu wirken, als oft angenommen wird. Die meisten Pektasen haben ihr p_H-Optimum bei 7. *Durch Neutralsalze wird das Enzym sehr stark aktiviert.*¹³¹ Zur Aktivitätsbestimmung eignet sich die Titration.

Die fermentative Pektinverseifung kann für analytische Zwecke, für die Fruchtsaftklärung, Kaltgelierung und Gewinnung niederveresterter Pektine verwendet werden. Selbstklärungen und Spontan-gelierungen von Fruchtsäften sind auf die Pektase zurückzuführen.

8. Pektin-Derivate

Methylierungsprodukte der Pektinstoffe (Ester, Äther und Glykosid) sind wiederholt hergestellt worden. Die erschöpfende Methylierung hat für die Konstitutionsermittlung, wie bereits erwähnt, Verwendung gefunden. Dabei tritt jedoch stets starke Degradation ein. BUSTON und NANJ¹³² erhielten durch Einwirkung von Methyljodid und Methanol auf Agpektat gelierfähiges Pektin. HINTON¹³³ verwendete Dimethylsulfat für diesen Zweck. JANSEN und JANG¹³⁴ zeigten, daß bei 25 ° C durch Methanol-HCl Pektinsäure bedeutend langsamer als Galakturonsäure verestert wird.

Von erfolgreichen Veresterungen der *Carboxylgruppen der Pektinstoffe* mit anderen Alkoholen finden sich bisher in der Literatur noch keine Angaben. — Bemerkenswert sind die Derivate mit *Peptidbindungen*, die MICHEEL und DÖRNER¹³⁵ aus Pektinen und Eiweißen bzw. Estern von Aminosäuren herstellten. Völlig mit Methanol verestertes Pektin wurde über das Hydrazid in das Säureazid übergeführt, das dann leicht mit Aminogruppen reagiert. Die komplizierten Reaktionsprodukte dienen immunologischen Zwecken. CARSON^{135a} gelang die Darstellung von

¹²⁰ FISH und DUSTMAN, Am. Soc. 67, 1155 (1945).

¹²¹ JANSEN und MACDONNELL, Arch. Biochem. 8, 97 (1945).

¹²² MCCOLLOCH und KERTESZ, J. Biol. Chem. 160, 149 (1945).

¹²³ JANSEN und MACDONNELL, 1945, loc. cit.; WEBER und DEUEL, 1945, loc. cit.; PALLMANN, MATUS, DEUEL und WEBER, R. 65, 633 (1946).

¹²⁴ JANSEN, MACDONNELL und JANG, Arch. Biochem. 8, 113 (1945).

¹²⁵ MOTTERN und COLE, Am. Soc. 61, 2701 (1939); MANVILLE und Mitarbeiter, Am. Soc. 61, 2973 (1939); PIGMAN, J. Res. Nat. Bur. Stand. 25, 301 (1940); RIETZ und MACLAY, Am. Soc. 65, 1242 (1943); FRUSH und ISBELL, J. Res. Nat. Bur. Stand. 33, 401 (1944).

¹²⁶ ISBELL, J. Res. Nat. Bur. Stand. 33, 45 (1944); REGNA und CALDWELL, Am. Soc. 66, 244 (1944).

¹²⁷ THORNBERRY, Phytopath. 28, 202 (1938). {389 (1945).

¹²⁸ MACDONNELL, JANSEN und LINEWEAVER, Arch. Biochem. 6,

¹²⁹ KERTESZ, J. Biol. Chem. 121, 589 (1937); Food Res. 3, 481 (1938); 4, 113 (1939); MCCOLLOCH, MOYER und KERTESZ, Arch. Biochem. 10, 479 (1946).

¹³⁰ HOLDEN, Biochem. J. 39, 172 (1945); 40, 103 (1946).

¹³¹ LINEWEAVER und BALLOU, Arch. Biochem. 6, 373 (1945).

¹³² Biochem. J. 26, 2090 (1932).

¹³³ 1939, loc. cit.

¹³⁴ Am. Soc. 68, 1475 (1946).

¹³⁵ Z. physiol. Ch. 280, 92 (1944).

^{135a} Am. Soc. 68, 2723 (1946).

n-Alkylamiden der Polygalakturonsäure. (Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl- und Oktylamid.)

Verschiedene Untersuchungen sind über die *Veresterung der alkoholischen Hydroxylgruppen der Pektinstoffe mit anorganischen und organischen Säuren* ausgeführt worden. Bereits 1833 hat BRACONNOT¹³⁶ Nitrate hergestellt, wenn er auch selbst von Pektinsäure spricht. SMOLENSKI und PARDO¹³⁷ gewannen das in verdünntem Alkali lösliche Dinitrat mit rauchender Salpetersäure. Eingehend haben sich HENGLEIN und seine Mitarbeiter¹³⁸ mit den Nitropektinen befaßt. Diese Untersuchungen waren für den Nachweis des hochpolymeren Baus der Pektine von Bedeutung. Die acetonischen Lösungen der Nitropektine bieten jedoch gegenüber wässrigen Pektinlösungen bei der viskosimetrischen Pektinbewertung keine Vorteile. — BERGSTRÖM¹³⁹ und KARRIER, KÖNIG und USTERI¹⁴⁰ stellten *Schwefelsäureester* von Pektinstoffen dar. Diese Präparate zeigen Heparinwirkung und wirken also antagonistisch zu den Pektinen, die zur Blutstillung verwendet werden.

Von *Acylierungen mit Monocarbonsäuren* wurde öfters berichtet. SMOLENSKI und PARDO¹⁴¹ beschrieben als erste das Diacetat, SCHNEIDER und ZIERVOGEL¹⁴² stellten Acetyl- und Formylpektin aus Nitropektin her. CARSON und MACLAY¹⁴³ erhielten mit Hilfe von Säureanhydriden das *Diacetat, Dipropionat* und *Dibutyryl*, mit Säurechloriden das *Laurat, Myristat, Palmitat* und *Benzoat*. Sehr bewährt hat sich dabei die Acylierung in Gegenwart von Formamid als Dispergierungsmittel.

Pektinderivate haben bisher in der Industrie noch keine Verwendung gefunden.

9. Praktische Bedeutung der Pektinstoffe

Die Bedeutung der Pektinstoffe bei der Verarbeitung pflanzlicher Produkte weist eine positive und eine negative Seite auf. Oft sind die Pektine höchst *unerwünscht*, und auf verschiedene Weise versucht man sie abzubauen oder zu entfernen (durch chemische Behandlung, Enzympräparate, Wachstum von Mikroorganismen). Bei der Gewinnung von Rohr- und Rübenzucker und der Herstellung von Fruchtsäften kann das Pektin stören. Bei der Fermentation von Kaffee, Kakao und Tabak sowie bei der Isolierung von Textilfasern aus Flachs, Hanf,

Jute und Ramie ist eine Pektindegredation wesentlich. Für das Weichkochen verschiedener Lebensmittel ist die Zerstörung der Kittsubstanz Pektin notwendig. Die Hartschaligkeit vieler Leguminosensamen soll durch die Pektinstoffe im unteren Teil der Palisadenschicht hervorgerufen werden.

Die Pektinstoffe spielen andererseits für die Konsistenz verschiedenster pflanzlicher Lebensmittel eine wichtige Rolle. Der Zusammenhalt besonders junger pflanzlicher Gewebe, der durch die Pektinstoffe der Mittellamelle bewirkt wird, läßt bei der Konservierung oft zu wünschen übrig. Es gelang, durch Behandlung der Früchte mit verdünnten Ca-Salzlösungen, die Festigkeit der Gewebe stark zu erhöhen. Die Bildung unlöslichen Ca-Pektates und -Pektinates ist dafür verantwortlich zu machen.¹⁴⁴ In der Praxis werden bereits Tomaten, Äpfel und Erdbeeren auf diese Art behandelt. Bei der Herstellung von Tomaten- und Orangensäften ist lösliches, hochmolekulares Pektin erwünscht. Die Säfte sollen viskos sein, damit die suspendierten Fruchteilchen nur langsam sedimentieren. Durch kurzes Erwärmen muß dazu die fruchteigene Pektase inaktiviert werden. — Bei der Herstellung und Lagerung von Pektinrohstoffen ist die Pektinerhaltung ein wichtiges, viel untersuchtes Problem.¹⁴⁵

Kurz sei noch die *Verwendung* isolierter Pektine erwähnt. In der Lebensmittelindustrie und im Haushalt dienen sie als *Gelierungsmittel* für Konfitüren und Gelees. Niederveresterte Pektine eignen sich gut für die Gelierung ohne oder mit wenig Zucker. Die Pektine werden auch in der Milchwirtschaft und zur Glaceherstellung gebraucht. — In verschiedensten Industrien können Pektine folgenden Zwecken dienen: Salbengrundlage, Emulgator, Schlichtmittel, Klebstoff, Latex-Aufräumung, Papierimprägnierung, Verdickungs- und Haftmittel, Spezialfasern, plastische Massen. — Umfangreich ist die Literatur über die Brauchbarkeit der Pektine in der *Medizin*¹⁴⁶. Gut bewährt haben sie sich bei Magen-Darm-Erkrankungen, besonders zur Diarrhoe-Bekämpfung bei kleinen Kindern; sie sind übrigens auch verdaulich (Darmflora). Zur Wundbehandlung und Blutstillung ist das Pektin viel empfohlen worden.

Die Chemie der Pektinstoffe zeigt, daß man leicht Präparate verschiedenster Eigenschaften herstellen kann. So dürften sich die «anpassungsfähigen» Pektine noch für manche Anwendung eignen.

¹³⁶ A. 7, 245 (1833).

¹³⁷ Roc. Chem. 12, 902 (1932).

¹³⁸ HENGLEIN und SCHNEIDER, 1936, loc. cit.; SCHNEIDER und FRITSCHI, B. 69, 2537 (1936); 70, 1611 (1937); SCHNEIDER und BOCK, B. 70, 1617 (1937); 71, 1353 (1938); BOCK und Mitarbeiter, Z. angew. Ch. 53, 432 (1940); J. pr. 155, 225 (1940); 158, 8 (1941).

¹³⁹ Z. physiol. Ch. 238, 163 (1936).

¹⁴⁰ Helv. 26, 1296 (1943).

¹⁴¹ 1932, loc. cit., s. auch HÜBLER, Diss. Heidelberg 1940.

¹⁴² B. 69, 2530 (1936).

¹⁴³ Am. Soc. 67, 787 (1945); 68, 1015 (1946).

¹⁴⁴ LOCONI und KERTESZ, Food Res. 6, 499 (1941).

¹⁴⁵ MORRIS, 1946, loc. cit.

¹⁴⁶ POWERS und Mitarbeiter, Bull. Nat. Form. Comm. 9, 1 (1940).

Untersuchungen über die Einwirkung von Fermenten auf verschiedene Fasermaterialien und deren Verunreinigungen

Von E. Jaag

Laboratorien der Seifenfabrik Schwyder & Cie. AG., Biel

Fermente für Wäschereinigung

Fermente sind spezifisch wirkende Bio-Katalysatoren, die in der belebten Natur eine wichtige Rolle spielen. Ihre auffallendste Leistung zeigen sie bei Verdauungsvorgängen im menschlichen und tierischen Körper. Es handelt sich bei ihrer Tätigkeit in der großen Mehrzahl der Fälle um Abbaureaktionen. Von den anorganischen Katalysatoren unterscheiden sie sich durch ihre Spezifität, indem bestimmte Fermente beispielsweise die Umwandlung der Kohlehydrate beschleunigen, auf Proteinsubstanzen hingegen ohne jede Wirkung sind. Ja, selbst innerhalb der einzelnen Fermentgruppen kommen noch weitgehende Spezifitäten zum Vorschein, indem beispielsweise *Pepsin* nur die genuinen Eiweißkörper spaltet und vor den Peptonen und Polypeptiden Halt macht, während *Erepsin* die höheren Eiweißstoffe unberührt läßt, dafür aber Peptone und andere Spaltungsprodukte von Proteinase zu Aminosäuren abbaut. Charakteristisch für die Fermente ist auch, daß sie thermostabil sind und schon bei verhältnismäßig niederen Temperaturen zerstört werden; in wässriger Lösung erfolgt die Inaktivierung allgemein schon bei 60 bis 70° C, in trockenem Zustande ist eine Reihe von Fermenten gegen wesentlich höhere Temperaturen widerstandsfähig.

Von großer Wichtigkeit ist ferner ihre Beeinflussbarkeit durch chemische Agenzien, wie Säuren, Alkalien, Schwermetallsalze usw.; auch spielt der p_{H} -Wert, bei welchem die Fermente eingesetzt werden, eine entscheidende Rolle.

Für die technische Verwendung der Fermente ist die Tatsache von Bedeutung, daß ihre Tätigkeit, ob schon für den Lebensprozeß notwendig, nicht von diesem abhängig ist; die Wirksamkeit der Fermente erlischt also nicht mit dem Leben des Spenders, denn die Fermente lassen sich durch geeignete Methoden von den anatomischen Elementen des Organismus leicht trennen, ohne ihre Eigenschaften zu verlieren¹, und stellen so wertvolle Hilfsmittel für technische Prozesse dar, sei es in einheitlicher Form oder in

Form von Fermentgemischen. So lag u. a. der Gedanke nahe, *Fermente für die Wäschereinigung* einzusetzen.

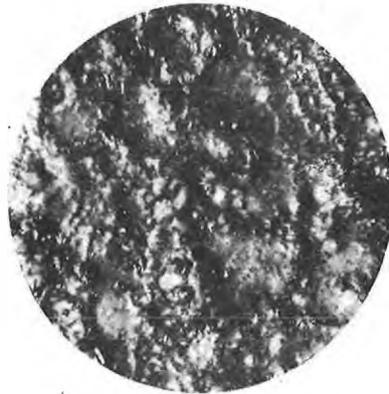
Gewisse organische Schmutzarten wie Eiweiß oder gar Gemische von Eiweiß mit fetthaltigen Verunreinigungen erweisen sich in der Wäscherei oft derart hartnäckig, daß ihnen mit den üblichen Waschmethoden nicht befriedigend beizukommen ist. Eiweißsubstanzen sind zwar in frischem Zustande weitgehend wasserlöslich und zeigen sogar ausgeprägte Schutzkolloid-Eigenschaften, eingetrocknet oder gar eingepflättet stellen sie in der Regel sehr hartnäckige Beschmutzungen dar. Noch schlimmer steht es bei Gemischen von eiweiß- und fetthaltigen Verunreinigungen. Während fettartige Beschmutzungen zu ihrer Entfernung durch Emulgatoren eine Wascht Temperatur verlangen, die über dem Schmelzpunkt des Fettes liegt, ertragen Eiweißkörper keine Temperaturen, die 45° C wesentlich überschreiten, ohne daß Koagulation und damit eine bleibende Fixierung der Eiweißkörper auf dem Fasermaterial erfolgt. Handelt es sich also um derartige gemischte Wäscheansammlungen, bei denen infolge des Fettanteils die Koagulationstemperatur des Eiweiß überschritten werden muß, so weist der übliche Waschprozeß eine Lücke auf; hier können enzymatisch wirkende Produkte, deren optimales Wirkungsgebiet bei 35–40° C liegt, mit Erfolg zu Hilfe gezogen werden, indem sie den Schmutz fermentativ abbauen, verdauen. Da die Zusammensetzung des Wäscheschmutzes allgemein stark variiert, kommt für seine Entfernung nur ein *Fermentgemisch* in Frage, das auf die Zusammensetzung des Schmutzes abgestimmt ist. Es ist allerdings in den meisten Fällen nicht möglich, dessen Zusammensetzung genau anzugeben, immerhin kann er bei normaler Weißwäsche als zu $\frac{1}{4}$ aus Eiweißsubstanzen, $\frac{1}{4}$ aus Fetten und Fettsäuren und $\frac{1}{2}$ aus andern organischen sowie anorganischen Bestandteilen (vor allem Salzen, Staub und Ruß) bestehend angenommen werden. Es sind somit praktisch die gleichen Fermentgruppen einzusetzen, die im menschlichen und tierischen Körper die Verdauungsvorgänge regeln. Es sind dies:

¹ MIQUEL, C. r. **III**, 397 (1890), war der erste, der zeigte, daß man aus Mikroorganismen fermentartige Stoffe extrahieren könne, die die gleichen Wirkungen auszuüben ver-

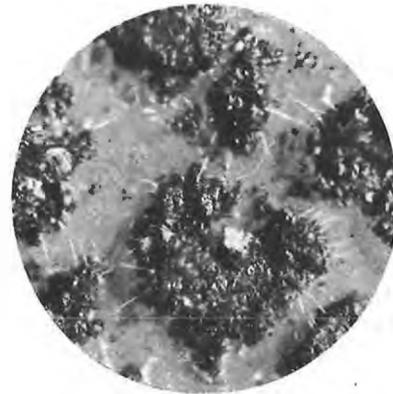
mögen wie die lebenden Organismen, die sog. löslichen Fermente.

1. *Proteasen*, die die Eiweißstoffe bis zu den einfachen Aminosäuren abbauen,
2. *Lipasen*, die die Hydrolyse der Fette in Fettsäuren und Glycerin bewirken, und schließlich
3. *Carbohydrasen*, hiervon in erster Linie die *Diastase* (Stärkeabbau).

hier, wie bei der Bestimmung der Waschkraft von Waschmitteln⁴, drängte sich die Verwendung einer künstlichen Beschmutzung auf, die gegenüber derjenigen normaler Gebrauchswäsche den Vorteil der Gleichmäßigkeit und Reproduzierbarkeit aufweist und sich beim Waschen ähnlich verhält wie die natürliche.



Eiweiß-Ruß-Schmutz
durch Soda-Seife praktisch unverändert



Eiweiß-Ruß-Schmutz
durch *Ferm.-Präp. B* weitgehend aufgelöst

Abb. 1

Die Gesamtheit dieser Fermente liefert die *Pankreas-Drüse*. Durch bestimmte Verfahren kann deren wirksames Sekret in haltbarer Form, als *Pankreatin*, gewonnen und den gewünschten technischen Zwecken dienlich gemacht werden. Die praktische Anwendung enzymatischer Produkte für die Textil-, insbesondere die Wäschebehandlung, ist schon seit einiger Zeit gebräuchlich²; es lag uns jedoch daran, einen tieferen Einblick in deren Wirkungsweise zu erhalten, und zwar sowohl hinsichtlich ihrer schmutzabbauenden Fähigkeiten als auch ihrer Einflüsse auf verschiedenes Textilmaterial.

Als Fermentpräparat wählten wir für sämtliche nachfolgend beschriebenen Versuche eine Kombination von *Ferment³-Aktivator-Puffer*, die aus einer großen Zahl von Vorversuchen als die aktivste hervorgegangen war, und bezeichnen sie als *Ferm.-Präp. B* (Handelsprodukt).

Fermenteinwirkung auf Schmutzsubstanzen

Um die schmutzabbauende Wirkung eines Fermentpräparates bestimmen zu können, muß geeignet beschmutzte Wäsche zur Verfügung stehen. Auch

Die grundsätzliche enzymatische Wirkung wurde anhand eines Vorversuches festgestellt, indem ein koagulierter Eiweißfilm, der zudem Ruß enthielt, in einer Glasschale einerseits einer üblichen Soda-Seifen-Waschlauge, andererseits einer *Ferm.-Präp. B*-Lösung ausgesetzt wurde. Während die Soda-Seifen-Lauge praktisch keine Veränderung der Schmutzkomposition bewirkte, erzielte die Enzym-lauge bereits nach kurzer Zeit ein weitgehendes Herauslösen der Eiweißsubstanzen, so daß zur Hauptsache nur noch lockere Rußpartikelchen zurückblieben (Abb. 1).

Auf die Praxis übertragen muß also eine weitgehende Reinigungswirkung bereits durch die enzymatische Vorbehandlung des Waschgutes möglich sein, so daß dem eigentlichen Kochwaschprozeß nur noch die Aufgabe übrig bleibt, den fermentativ nicht abbaubaren Schmutz, z. B. anorganische Verunreinigungen, zu entfernen.

Für die nachträglich beschriebenen Serienversuche wurde bewußt mit einer ausgesprochen hartnäckigen eiweißhaltigen Beschmutzung folgender Zusammensetzung gearbeitet:

² B. WALTHER, Dtsch. Wäscherei-Forschgs.-Ber. 4, 188—92 (1936); H. J. HENK, Seifens.-Ztg. 64, 568 (1937); Ital. Pat. 384046 (1940); Dtsch. Wollen-Gewerbe 73, 1175 (1941); G. GAUDRY, Ind. textile 58, 430, 476 (1941); R. ALT, Dtsch. Färber-Ztg. 78, 277 (1942).

³ Die Bewertung des Pankreatins geschah nach der titrimetrischen Methode von J. SCHNEIDER und A. VLCEK, Collegium, 1927, S. 342.

⁴ H. PAUL, Hausw. in Wissenschaft und Praxis, 4, 1 (1931); E. BOSSHARD, H. STURM, Diss. ETH (1925); HERZOG, FEDERKING, Veröffentl. d. Reichskur. f. Wirtschaftlichkeit 96, 11 (1934); E. HONEGGER, A. SCHNYDER, Diss. ETH (1941); G. GNEHM, Seifens.-Ztg. 68, 159, 170, 181—82 (1941); TH. HESSE, Fette und Seifen, 49, 436—41 (1942); E. JAAG, Schweiz. Ch.-Ztg., 331 (1942); A. GUYER, M. SCHULER, Diss. ETH (1943); Schweiz. Ges. anal. und angew. Ch., «Seifen und Waschmittel», S. 70 (1944).

10 Teile Rinderblut 10 Teile Wasser
 10 Teile Milch 1 Teil Perlтусche

In dieser Beschmutzungslösung wurden gebleichte Baumwollstreifen gründlich getränkt und anschließend während 15 Minuten einer Temperatur von 65° C ausgesetzt. Die Mitverwendung von Perl-

behandlung (Einweichen in sodahaltigem Wasser, anschließend Seifenwäsche) und schließlich denselben Versuch, bei dem jedoch zum Einweichen statt Soda das *Ferm.-Pröp. B* verwendet wurde. Die Erhöhung des Wascheffektes durch die enzymatische Behandlung tritt deutlich in Erscheinung.

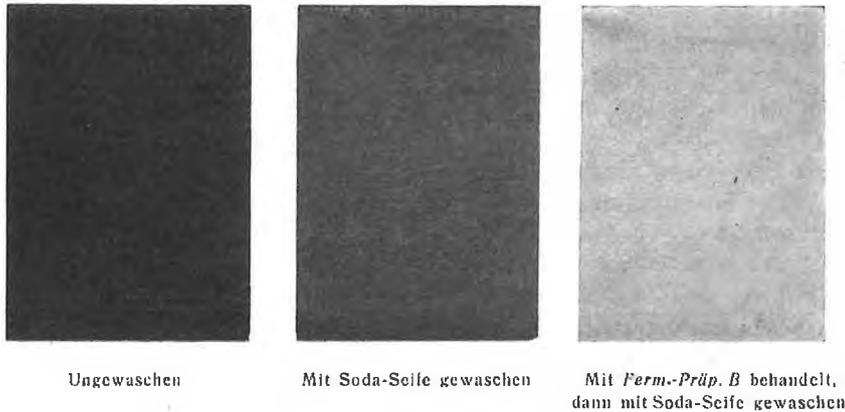


Abb. 2

tusche diene lediglich dem Zwecke einer leichteren Beurteilung der Resultate.

Die üblichen Waschverfahren beruhen darauf, daß das Waschgut vorerst entweder in sodahaltigem Wasser längere Zeit eingeweicht oder in einer Waschmaschine vorgewaschen wird, um dann in der *Kochwaschlauge* unter Verwendung von Soda und Seife klargewaschen zu werden.

Abb. 2 zeigt die oben beschriebenen *Beschmutzungsstreifen* im ursprünglichen, ungewaschenen Zustand, dann den Streifen nach der allgemein üblichen Wasch-

Der Reinigungsvorgang an beschmutzten Fasern läßt sich auch mikroskopisch leicht verfolgen. Abb. 3 zeigt Garne aus einem Gewebe, das mit Ruß und koaguliertem Eiweiß behaftet war. Während der normale Waschprozeß nur eine geringfügige Reinigungswirkung zuließ, ermöglichte die enzymatische Vorbehandlung einen weitgehenden Abbau der schmutzfixierenden Eiweißsubstanzen (nur noch die anorganischen Anteile haften am Garn), so daß der restliche Schmutz ohne große Mühe wegwaschbar wird.

Was nun die speziellen Untersuchungen betrifft,

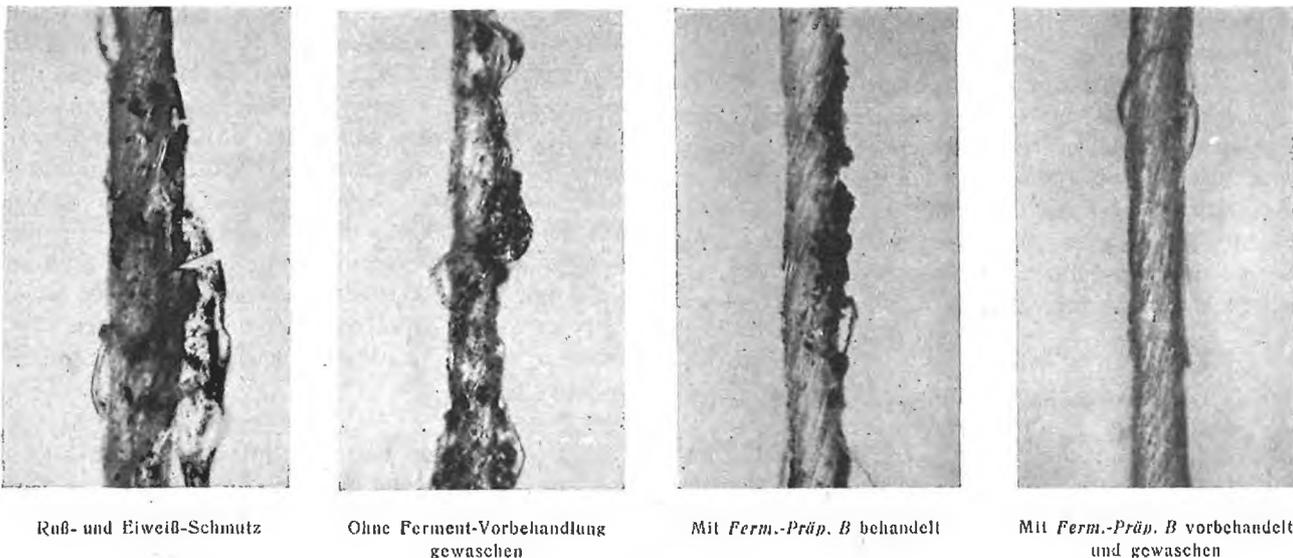


Abb. 3

galt eine erste Versuchsserie der Abklärung der *Temperaturabhängigkeit* des Enzympräparates. Die Versuche erstreckten sich über einen Temperaturbereich von 18–60° C, wobei die entsprechenden Schmutzstreifen unter Konstanthaltung der Temperatur je 1½ Stunden der Enzymwirkung ausgesetzt wurden. Die Konzentration betrug 3 g *Ferm.-Präp. B* pro Liter. Die Kurve erreichte ein ausgeprägtes Maximum bei 35–40° C. Bei tiefern Temperaturen bleibt die Wirkung der Enzyme erhalten, ist jedoch entsprechend verlangsamt, bei höheren Temperaturen sinkt die Wirksamkeit mehr und mehr, da die Enzyme zerstört werden.

Die zweite Versuchsserie bezog sich auf die *Enzymkonzentration*. Unter Einhaltung der erwähnten optimalen Temperatur von 38° C wurde die Konzentration des Enzympräparates von 1 g bis 32 g/l gesteigert. Die Waschwirkung zeigte zu Beginn einen raschen Anstieg, um bei einer Konzentration von 3 bis 4 g *Ferm.-Präp. B/l* praktisch den Höchstwert zu erreichen, der durch noch höhere Konzentrationen nicht mehr überboten werden konnte. Hierzu ist allerdings zu bemerken, daß in der Praxis noch andere Faktoren eine Rolle spielen, wie die Menge des Waschgutes, dessen Beschmutzungsgrad, veränderte Arbeitstemperaturen usw.; so erreicht man bei niedriger Konzentration und längerer Einwirkungszeit ähnliche Resultate, wie wenn man das Enzympräparat bei erhöhter Konzentration kürzere Zeit einwirken läßt.

Weitere Untersuchungen erstreckten sich auf Spezialfragen, wie Einfluß der Wasserbeschaffenheit, Kombinationen mit Waschmitteln, Lagerfähigkeit usw. Parallele Versuche mit permutiertem und hartem Wasser (20° frz. H.) fielen zugunsten des ersteren aus, indem hier durchwegs 5–10% höhere Wascheffekte erzielt werden konnten. Der Wirkungsabfall im harten Wasser ist vermutlich bedingt durch Adsorption gewisser Fermente an die ausgefällten Härtebildner⁵; die Großzahl der Fermente zählt zu den lyophilen Kolloiden, und es ist eine bekannte Tatsache, daß sie von Niederschlägen, die man in den Fermentlösungen erzeugt, mitgerissen werden können. Was die Kombinierbarkeit des vorliegenden Enzympräparates mit Waschmitteln betrifft, haben unsere Versuche ergeben, daß die Wirksamkeit sowohl bei Anwesenheit von Seife als auch synthetischen Waschmitteln sinkt, z. T. direkt aufgehoben wird.

Fermenteinwirkung auf Fasermaterial

Besonders eingehende Versuche galten der Ermittlung eines eventuellen Angriffes des Waschgutes. Unsere Untersuchungen erstreckten sich so-

⁵ Das *Ferm.-Präp. B* ist alkalisch eingestellt.

wohl auf pflanzliche als auch auf tierische Fasern. Die Versuchsgewebe wurden 12mal je 2 Stunden in einer 38° C warmen *Ferm.-Präp. B*-Lösung behandelt; zur Bereitung derselben diente permutiertes Wasser. Es kamen folgende Fermentkonzentrationen zur Anwendung:

1. 3 g *Ferm.-Präp. B/l* (übliche Konzentration für die Anwendung in der Praxis)
2. 9 g *Ferm.-Präp. B/l*
3. 27 g *Ferm.-Präp. B/l*

Anschließend wurden die Gewebe jeweils dreimal gespült und an der Luft getrocknet. Die erfolgten Einflüsse wurden durch eine eingehende Prüfung der Versuchsgewebe nach der 12. Behandlung ermittelt.

Gewichtsabnahme. Sämtliche Gewebe wurden vor Beginn und am Schluß der Versuche nach längerer Lagerung bei 65% rel. Luftfeuchtigkeit gewogen zur Feststellung eines eventuellen Gewichtsverlustes (siehe Tabelle 1).

Gebleichte Baumwolle, Viskosekunstseide, abgekochte Seide sowie Nylon zeigten praktisch keinen Gewichtsverlust, während ein solcher bei Rohseide bereits bemerkbar war, noch ausgeprägter bei Rohbaumwolle und geradezu verheerend bei Wolle. Die Verlustsubstanzen bei Baumwolle und Seide (roh) dürften mit jenen identisch sein, die bei der Veredlung dieser Textilfasern gewollt entfernt werden; bei der Wolle hingegen handelt es sich zweifellos um einen intensiven Abbau der eigentlichen Gerüstsubstanzen. Diese Tatsache ist insofern recht interessant, als es sich sowohl bei Seide wie Wolle um Eiweißkörper handelt. Offenbar passen im Falle der Seide Ferment und Substrat, um mit E. FISCHER zu sprechen, nicht wie Schlüssel und Schloß aufeinander.

Äußere Beschaffenheit. Bereits die Betrachtung von bloßem Auge zeigte, daß bei einigen Geweben Veränderungen stattgefunden hatten (siehe Tab. 2).

Am auffälligsten war auch hier das Verhalten der Wolle. Die leicht gelbliche Tönung der Baumwolle und der Kunstseide wurde vermutlich dadurch verursacht, daß die ursprüngliche Farbe des Fasermaterials wieder etwas zum Vorschein kam; es ist ein ähnliches Verhalten, wie es von der Wäscherei her bekannt ist, wenn gebleichte Baumwolle einer größeren Zahl normaler Weichwasserwaschprozesse (ohne Mitverwendung von Bleichmitteln) unterworfen wird, wobei also eine Vergilbung durch Härtebildner nicht möglich ist.

Mikroskopische Prüfung. Interessante Einblicke ermöglichte auch die mikroskopische Prüfung. Wir haben sämtliche Fasermaterialien, sowohl im Neuzustand wie am Ende des Versuches, mikroskopisch geprüft. Es zeigte sich, daß von sämtlichen Fasern

einzig und allein die Wollfaser auffällige Veränderungen durchgemacht hatte, während die übrigen keine Merkmale zeigten, die auf irgendeine Behandlung rückschließen ließen.

Bei der Wolle war, wie aus Abb. 8 deutlich hervorgeht, ein intensiver Angriff eingetreten; die ursprünglich scharf ausgeprägte charakteristische Schuppen-schicht war durch den fermentativen Eingriff beinahe verschwunden. Fast alle Fasern zeigten zudem zahlreiche Aufsplitterungen. Hieraus geht hervor, daß enzymatische Produkte auf Basis von *Pankreatin*, wenn sie in höherer Konzentration eingesetzt werden, für die Behandlung von Wollwäsche außer Betracht fallen.

Festigkeitsveränderungen. Aufschlußreich für den Zustand von Textilien sind bekanntlich deren Festigkeitseigenschaften.⁶ Diesem Zwecke diente die übliche Bestimmung der Reißfestigkeit mit dem SCHOPPERschen Reißfestigkeitsapparat bei einer Einspannlänge von 30 cm und einer Gewebebreite von 5 cm sowie die Bestimmung des Berstdruckes (SCHOPPER). Vom Nylongewebe lag leider nicht genügend Material vor, um die Reißfestigkeit zu bestimmen; wir mußten uns hier mit der Ermittlung des Berstdruckes begnügen. Die erhaltenen Resultate gehen aus den Tabellen 3 und 4 hervor.

Nach beiden Tabellen übereinstimmend zeigten sich die Gewebe auf Cellulosebasis (Baumwolle und Kunstseide) den Fermenteinflüssen gegenüber praktisch vollkommen indifferent, während die Gewebe auf Eiweißbasis eine Festigkeitseinbuße erfuhren; diese war bei Seide noch relativ gering, ausgesprochen hoch hingegen bei der Wolle. Selbst Nylon, eine vollsynthetische Polyamidfaser, unterlag in geringem Maße dem Einfluß der Enzyme.

Anfärbung mit Testex (Anfärbungsmittel für Faseranalyse, Herstellerin: Ciba AG.). Auch hier zeigte das Wollgewebe die auffallendsten Veränderungen (siehe Tabelle 5).

Molekulare Veränderungen. Einen gewissen Einblick in die molekularen Verhältnisse gestatten u. a. Viskositätsmessungen, die darauf beruhen, daß linear-makromolekulare Stoffe, wie sie bei Cellulose- und gewissen Eiweißfasern vorliegen, entsprechend der Molekülgröße, Lösungen höherer oder niederer Viskosität ergeben. Für die Cellulosesubstanzen sind diese Fragen bereits weitgehend abgeklärt. In neuerer Zeit ist es auch möglich geworden, mit entsprechend abgeänderten Methoden in das Gebiet der Eiweißfasern vorzudringen.

⁶ Vgl. auch: F. RICHARD, Der biologische Abbau von Cellulose- und Eiweiß-Testschnüren im Boden von Wald- und Rasengesellschaften (Agrikulturch. Inst. ETH, 1945).

Tabelle 1 Gewichtsabnahme (in %)

nach 12 maliger Behandlung mit	3 g	9 g	27 g	Ferm.-Pröp. B/l
Baumwolle, roh	3,5	3,8	3,6	
Baumwolle, gebleicht	0,0	0,0	0,0	
Viskosekunstseide	0,0	0,0	0,0	
Wolle	10,6	21,6	35,1	
Seide, roh	0,7	0,9	1,1	
Seide, abgekocht	0,0	0,1	0,1	
Nylon	0,0	0,0	0,1	

Tabelle 2 Veränderungen im äußeren Aussehen

(Ursprüngliches Gewebe im Vergleich zu dem entsprechenden, das 12mal mit 27 g *Ferm.-Pröp. B/l* behandelt wurde)

Baumwolle, roh	Aufhellung der Farbe
Baumwolle, gebleicht	leicht gelbstichiger
Kunstseide	leicht gelbstichiger
Wolle	ziemlich starke Aufhellung
Seide, roh	ziemlich starke Aufhellung
Seide, abgekocht	minime Aufhellung
Nylon	keine Veränderung

Tabelle 3 Reißfestigkeit (in kg)

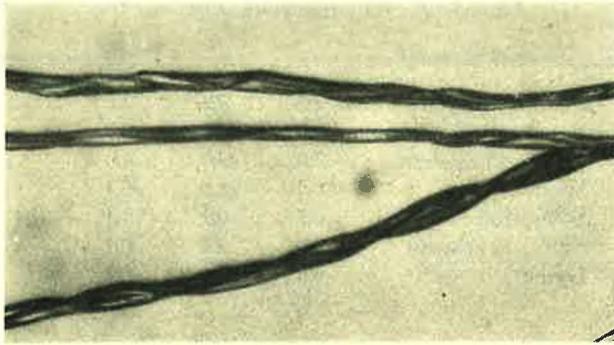
	Unbehandeltes Gewebe	12 mal behandelt mit		
		3 g	9 g	27 g
Baumwolle, roh	44,6	43,9	43,9	43,1
Baumwolle, gebleicht	45,6	46,1	44,5	44,9
Viskosekunstseide	35,4	34,8	34,2	35,1
Wolle	30,0	21,2	8,9	4,4
Seide, roh	57,5	52,8	46,8	42,0
Seide, abgekocht	58,1	53,6	51,2	44,8

Tabelle 4 Berstdruck (in kg/cm²)

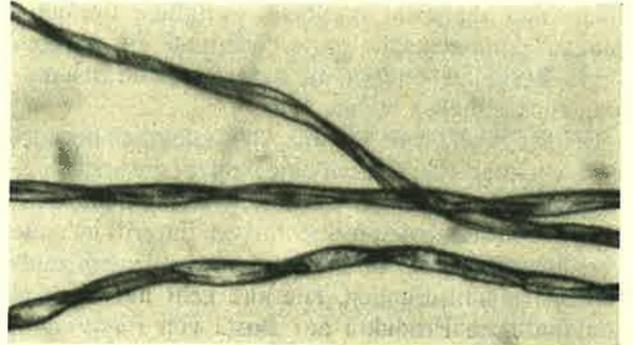
	Unbehandeltes Gewebe	12 mal behandelt mit		
		3 g	9 g	27 g
Baumwolle, roh	2,74	2,75	2,78	2,63
Baumwolle, gebleicht	2,24	2,25	2,20	2,25
Viskosekunstseide	1,30	1,25	1,30	1,30
Wolle	1,68	1,38	0,78	0,50
Seide, roh	2,33	2,30	2,25	1,91
Seide, abgekocht	2,41	2,35	2,10	1,93
Nylon	6,25	6,20	5,81	5,32

Tabelle 5 Anfärbung mit Testex

	Unbehandeltes Gewebe	12 mal mit <i>Ferm.-Pröp. B</i> behandeltes Gewebe (27 g <i>Ferm.-Pröp. B/l</i>)	
Baumwolle, roh	rötlichblau	rötlichviolett	
Baumwolle, gebleicht	hellblau	eine Spur violetter	
Viskosekunstseide	rotviolett	rotviolett	
Wolle	hellrot	rotviolett	
Seide, roh	dunkel weinrot	dunkel weinrot	
Seide, abgekocht	elfenbein	etwas gelbstichiger	
Nylon			

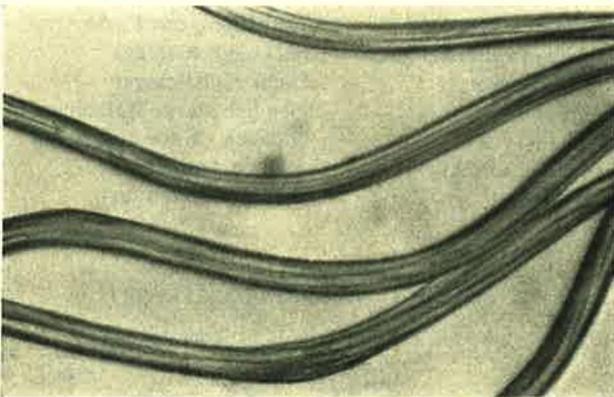


Unbehandelt

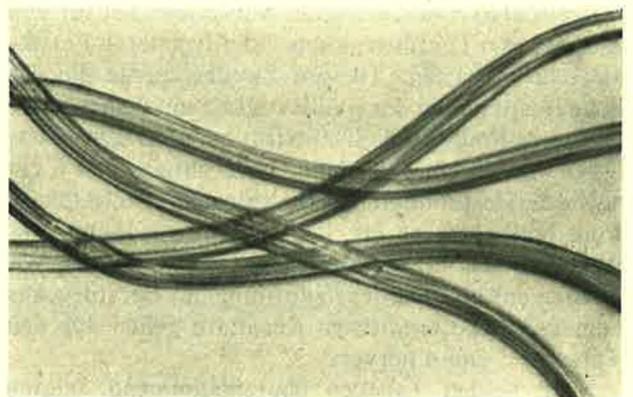


Mit *Ferm.-Präp. B* 12 mal behandelt

Abb. 4 Baumwolle

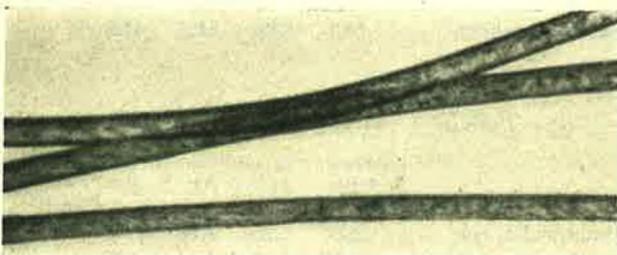


Unbehandelt

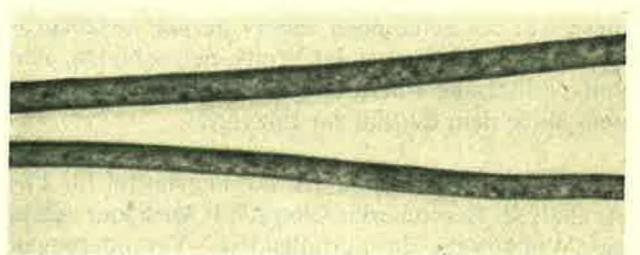


Mit *Ferm.-Präp. B* 12 mal behandelt

Abb. 5 Kunstseide



Unbehandelt

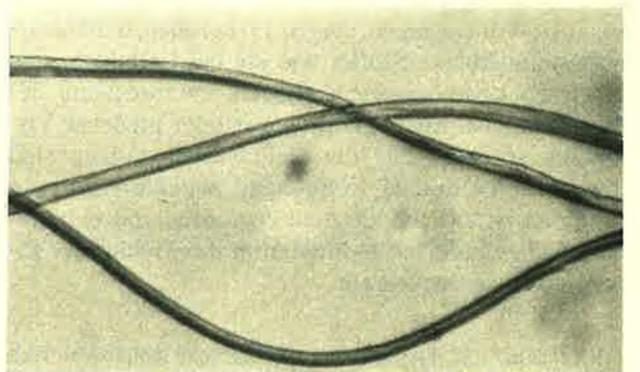


Mit *Ferm.-Präp. B* 12 mal behandelt

Abb. 6 Nylon

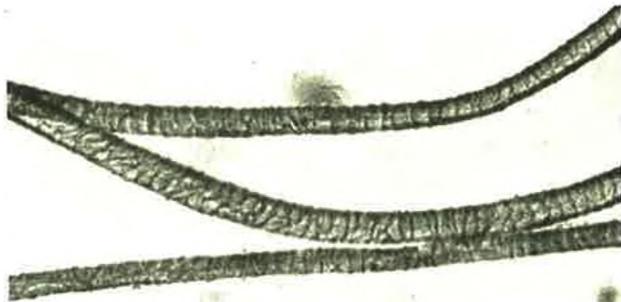


Unbehandelt



Mit *Ferm.-Präp. B* 12 mal behandelt

Abb. 7 Seide, roh



Unbehandelt

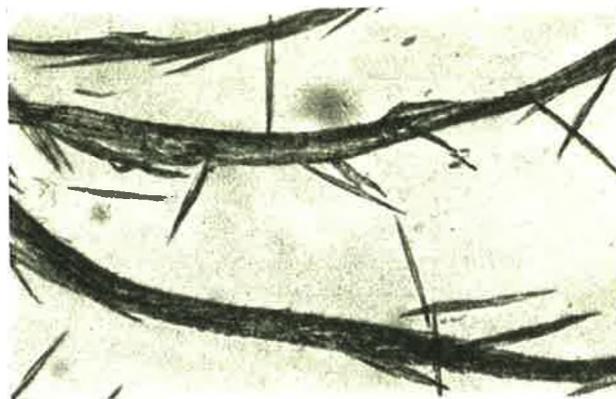


Abb. 8 Wolle

Mit *Ferm.-Pröp. B* 12 mal behandelt

Da unter den bereits beschriebenen Prüfungen bei den Geweben auf Cellulosebasis keine prinzipiellen Unterschiede hervortraten, beschränkten wir uns in der viskosimetrischen Prüfung auf die empfindlichste der behandelten Fasern, die Viskosekunstseide. Die Untersuchung geschah mit Hilfe der Cuoxam-Methode⁷ und ergab beim Neugewebe eine Flüssigkeitszahl von 10,3, beim 12mal behandelten 10,6. Ein Molekülabbau hatte somit nicht stattgefunden; für Baumwolle wäre ein solcher noch viel weniger wahrscheinlich gewesen.

Was die viskosimetrische Prüfung von Eiweißfasern betrifft, existiert unseres Wissens für die Wolle noch keine entsprechende Methode. Hingegen stand uns zur Prüfung der Seide eine Publikation des SHIRLEY-Institutes der British Cotton Industry Research Association⁸ zur Verfügung, die wir für die viskosimetrische Untersuchung der Seide verwendeten. Im Gegensatz zur Prüfung von Cellulosematerial dient hier nicht eine ammoniakalische Kupferlösung als Lösungsmittel, sondern eine wäßrige Lösung von Kupfer-Äthylendiamin. Auch hier, wie bei der Cuoxam-Methode, werden die Resultate nicht als Viskosität ausgedrückt, sondern als *Fluidität*. Die unbehandelte Seide ergab eine Fluidität von 19,9, die 12mal mit *Ferm.-Pröp. B* behandelte von 16,4. Daß die fermentativ behandelte Seide eine kleinere Fluidität, d. h. bessere Resultate als die unbehandelte, er-

geben würde, schien allerdings unwahrscheinlich. Wiederholte Bestimmungen ergaben jedoch immer wieder dasselbe Resultat. Um die Brauchbarkeit dieser neuen Methode nachzuprüfen, unterwarfen wir deshalb das Seidenmaterial einer alkalischen Behandlung, um mit Sicherheit einen Abbau herbeizuführen, und zwar einerseits durch Einlegen einer Seidenprobe während 15 Stunden in eine 1prozentige Natronlauge bei Zimmertemperatur und andererseits in eine gleiche Lauge während 20 Minuten bei 50° C. Die erhaltenen Fluiditätszahlen betragen 22,6 und 23,9. Hier war also ein eindeutiger Abbau feststellbar. Das abnorme Verhalten der fermentativ behandelten Seide ist vielleicht dadurch erklärlich, daß nur niedermolekulare Eiweißketten herausgelöst wurden und dadurch prozentual entsprechend mehr unangestastete hochmolekulare zurückblieben. Untersuchungen hierüber sind noch im Gange⁹.

Zusammenfassend zeigen die vorliegenden Untersuchungen eindeutig, daß der Einsatz von Fermenten auf Pankreatinbasis zur Reinigung bestimmter Wäschekategorien von großem Interesse ist. Während bei der Behandlung von Eiweißfasern hinsichtlich Faserangriff die nötige Vorsicht am Platze ist, lassen sich Fermentpräparate obiger Art ohne Bedenken und oft mit überraschendem Erfolg zur Reinigung sämtlicher Textilien auf Cellulosebasis einsetzen.

⁷ CLIBBENS und GEAKE, *J. Textile Inst.* **19**, 77—92 (1928); A. KÜNG, *Papierfabr.* **35**, 369 (1937); E. JAAG, *Mitt. Lebensmitt. Hyg.*, **37**, 76—84 (1946).

⁸ Vol. XVII 1939/40 of SHIRLEY Inst. Memoirs.

⁹ Nach Methode R. SIGNER, R. STRAESSLE, Die Molekülgröße des Seidenfibroins bei verschiedenem alkalischem Abbau (Diss. Bern, 1946).

Chronique Chronik Cronaca

Dr. Hans Hagenbach †

In der Neujahrsnacht verschied in Basel im 75. Lebensjahre Dr. HANS HAGENBACH. Der Verstorbene erblickte am 5. Juli 1872 als Sohn des Leiters des Basler Kinderspitals Prof. Dr. E. HAGENBACH das Licht der Welt. Zwei besondere Eigenschaften lagen dem Dahingeschiedenen schon im Blute: der aufgeschlossene, lebensbejahende Geist und die enge Verbundenheit mit der Natur. Sie führten ihn zum Studium der Chemie.

Der vorzügliche Ruf des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich, an dessen chemischer Abteilung damals die Professoren A. HANTZSCH, G. LUNGE und F. P. TREADWELL tätig waren, veranlaßte HANS HAGENBACH, sich dort in den Jahren 1891 und 1892 die Grundlagen der Chemie anzueignen. Den Basler zog es aber in die Vaterstadt zurück und so studierte er (mit Ausnahme eines Semesters in Straßburg) in der chemischen Anstalt der Basler Universität unter der Leitung von Professor NIETZKI, bei welchem er 1897 mit einer Arbeit aus dem Farbstoffgebiete promovierte. Zur Vertiefung seiner Spezialkenntnisse war Dr. HAGENBACH noch kurze Zeit bei Prof. N. O. WITT tätig, einem der «Meister der Farbstoffchemie» an der Technischen Hochschule in Charlottenburg.

Mit reichem Wissen ausgestattet, trat Dr. HAGENBACH im Jahre 1898 als Assistent von Dr. T. SANDMEYER in die seinerzeitige Firma «Anilinfarben- und Extraktfabriken vorm. Joh. Rud. Geigy» in Basel, die heutige «J. R. Geigy AG.», ein, welchem Unternehmen er bis zu seinem Lebensende die Treue gewahrt hat.

In enger Zusammenarbeit mit dem Chef des Hauses, dem 1943 verstorbenen Dr. RUD. GEIGY, und mit Dr. A. MYLIUS, dem heutigen Präsidenten des Verwaltungsrates der J. R. Geigy AG., hat Dr. HAGENBACH der Firma wertvollste Dienste geleistet. Er übernahm im Jahre 1902 die Betriebsleitung, 1908 wurde er zum Chef des koloristischen Departementes und 1918 in die Direktion der Firma gewählt. Seit seinem Austritte aus der Geschäftsleitung im Jahre 1936 gehörte Dr. HAGENBACH dem Verwaltungsrate der J. R. Geigy AG. an.

Dr. HAGENBACH war beileibe kein «verknöchertes» Chemiker, sondern ein feinfühliges und vielseitiges Mensch. Die Freude an den Farbstoffen wurzelte in der Vielfarbigkeit der Natur, die er gerne und mit offenen Augen durchwanderte. Seine botanischen Kenntnisse veranlaßten ihn, vor allem in seinem reizenden Altersheime in Ascona die bunten Blumen des Gartens mit dem Zeichenstift und dem Pinsel in ihrer Lebensfreudigkeit festzuhalten. Auch die Musik hatte in Dr. HAGENBACH einen begeisterten Freund gefunden, dessen besondere Neigung im Klavierspiel ihren Ausdruck fand.

Dr. HANS HAGENBACH, der ältere Kollege und geschätzte einstige Lehrmeister, der unsere ersten Schritte in die praktische Tätigkeit betreute, ist nicht mehr. Sein Andenken aber wird uns unvergeßlich bleiben.

A. E b e r t

Prof. Dr. Emil Bürgi †. Prof. DR. E. BÜRGI, gewesener Ordinarius für medizinische Chemie und Pharmakologie an der Universität Bern ist im Alter von 75 Jahren gestorben.

Dr. Bernardo Diethelm †. DR. B. DIETHELM, der nach erfolgreicher Tätigkeit in der chemischen Industrie während den Jahren 1914 bis 1919 die kriegswirtschaftliche Sektion für Chemie des Eidg. Volkswirtschaftsdepartementes als Chef leitete, ist in Ragaz gestorben.

Prof. Dr. R. Wizinger wurde als Ordinarius für Farbstoffchemie an das chemische Institut der Universität Basel gewählt.

Der 1896 geborene Gelehrte, der an der Universität Zürich als a.o. Professor und als Mitarbeiter von Prof. Karrer tätig ist, hat sich durch seine Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe bekanntgemacht.

Dr. John Eggert, der vergangenes Jahr einem Rufe als a.o. Professor für Photographie an die ETH Folge leistete, wurde vom Bundesrat der Titel eines ordentlichen Professors verliehen.

Titularprofessor Dr. Vlado Prelog, P.-D. an der ETH, wurde vom Bundesrat zum a. o. Professor für organische Chemie gewählt.

Berufung an die Universität Zürich. Der Genfer Staatsrat genehmigte den Rücktritt von Prof. FRANZ LEUTHARDT, der seit 1942 als Dozent für physiologische Chemie an der Universität Genf wirkte. Dieser folgt einem Rufe der Universität Zürich und wird dort mit seinen Vorlesungen im Herbst 1947 beginnen.

Lehrauftrag für Patentrecht. Der Staatsrat erteilte Dr. iur. EDMOND MARTIN-ACHARD einen Lehrauftrag an der Juristischen Fakultät der Universität Genf über Patentrecht und verwandte Gebiete. Er ist Nachfolger seines verstorbenen Vaters, Prof. ALEXANDRE MARTIN-ACHARD.

W. Albert Noyes, J. R. wurde als Präsident der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft für das Jahr 1947 gewählt.
Chem. Eng. News **25**, 13 (1947)

Robert R. Williams erhielt die PERKIN-Medaille für die Synthese von Vitamin B₁.
Chem. Eng. News **25**, 160 (1947)

Schweizer. Akademie der Medizinischen Wissenschaften. Zu Ehrenmitgliedern der Akademie wurden ernannt: Prof. MAX HUBER (Genf), langjähriger Präsident des Internationalen Roten Kreuzes und seinerzeit Mitglied des Internationalen Gerichtshofes im Haag, sowie Prof. EMIL ABDERHALDEN, der zurzeit an der Universität Zürich physiologische Chemie doziert.

Pharmazeutisches Institut der Universität Lausanne. Ein Laboratorium für Vitaminuntersuchungen wurde kürzlich dem pharmazeutischen Institute der Universität Lausanne angegliedert. Es widmet sich ausschließlich der Dosierung der Vitamine in Körperflüssigkeiten und dem Studium der physiko-chemischen sowie der mikrobiologischen Analysemethoden dieser Substanzen.
(Mitgeteilt)

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes
Communications de l'Association professionnelle suisse des Chimistes
Comunicazioni dell'Associazione professionale svizzera dei Chimici

Präsident/Président : P.-D. Dr. H. Mohler, Stadtchemiker,
Zürich
 Vize-Präsident/ Vice-Président: Dr. A. Ferrero, 1, Avenue de
Miremont, Genève
 Kassier/Caissier: W. Burri, Blochmonterstraße 3, Basel
 Sekretär/Secrétaire: Dr. Franz Moser, Hausen-Brugg
 Stellenvermittlung/Service de placement: Dr. E. Scheurer,
8, Rue de l'ancien Stand, Montreux

Beitritts-Anmeldungen und Adressen-Änderungen sind an den Sekretär zu richten. Jahresbeitrag Fr. 12.—, Studenten Fr. 8.—, Firmenmitglieder Fr. 20.—. Abonnementsbestellungen von Nichtmitgliedern auf die CHIMIA sind an den Kassier erbeten.
 Les demandes d'admission et avis de changement d'adresse sont à envoyer au Secrétaire. Cotisation annuelle fr. 12.—, étudiants fr. 8.—, membres collectifs fr. 20.—. Les demandes d'abonnement à CHIMIA, pour les non-membres, sont à adresser au Caissier.

Neue Mitglieder

Büchi, Dr. Paul F., Aeplistr. 20, St. Gallen
 Vontobel, Dr. Hans, Dipl. ing. chem. ETH, Bäulistr. 51, Zürich
 Lenel, Dr. phil. Heinzwalter, Länggaßstr. 57, Bern
 Schlientz, Dr. W., Niederholzstr. 26, Riehen
 Widmer Hugo, stud. chem., Steinhofstr. 46, Burgdorf
 Müller Hans, stud. chem., Birkenweg 2, Solothurn
 Blatter Fritz, Dipl. Chem. TB, Sonnenfeld 1200 F, Steffisburg
 Schneider, Dr. E., Hirzbrunnenstr. 80, Basel
 Suter Max, cand. chem., Sihlhaldenstr. 20, Thalwil
 Sommaruga Mario, Dipl. ing. chem. ETH, Corso Pestalozzi 7,
Lugano
 Moll Albert, Chemiker, Rosengasse 4, Olten
 Brossi A., Schloßtalstr. 86, Winterthur
 Beriger Ernst, Bergstr. 137, Zürich 7
 Schmid H. R., stud. chem., Zürcherstr. 218, Frauenfeld
 Cavegn A., stud. chem. ETH, Lagerstr. 1, Chur
 Friedrich W., stud. phil. II, St.-Johannsplatz 24, Basel
 Winkler Hans, stud. chem. ETH, Girhaldenstr. 30, Zürich 9
 Schnorf Fritz, cand. ing. chem. ETH, Beugen, Meilen
 Stöckli Walter, dipl. chem., Dufourstr. 15, Thun
 Neukom H., Dipl. ing. chem. ETH, Rafz
 Bußmann Gertrud, Dr. chem., Dufourstr. 26, Zollikon ZH
 Hofmann Walter, stud. chem. Univ. Zch., Zürcherstr. 5, Brugg
 Fierz-David H. E., Prof. Dr., Vorstand des chem.-techn.
Labor. ETH Zürich
 Kunz Kurt, stud. chem., Ernastr. 35, Zürich 4
 Heuberger Hans, Dipl. ing. chem. ETH, Pestalozzistr. 18,
Zürich 7
 Kaufmann Zeno, stud. ing. chem., Berninastr. 120, Zürich
 Nicolet René, stud. chem., Broc FR
 Aebli Horst, stud. phil. II, Untergrundstr. 58, Olten
 Kuhn H., stud. chem., Reinacherstr. 9, Zürich 7
 Deringer Hans, Dr. chem., Zürichstr. 70, Winterthur
 Rickert Ed., Dr. ing. chem., Waldeckweg 27, Binningen BL
 Gebhard René, stud. phil. II, Georges-Meyer-Weg 1041,
Wohlen AG
 Baumgartner Raymond, stud. ing. chem. ETH, 45, rue du
Milieu, Bienne
 Müller Hans, Chemiker, Buchthalerstr. 50, Schaffhausen
 Cruchand Max, Dr. ès sc., Bellevuestr. 3, Thun

Schumacher Ernst, stud. chem., Mäderstr. 2, Baden
 Meyer Theo, stud. chem., Besenvalstr. 65, Solothurn
 Grether Werner, Chemiker TW, Käferholzstr. 38, Basel
 Schnider-Huber Alb., Dr., Obere Bahnhofstr., Domat/Ems GR
 Diener Herbert, stud. chem. ETH, Neumühlequai 8, Zürich 1
 Merz A., stud. chem., Schweighofstr. 55, Zürich-Gießhübel
 Clerc P., cand. chim. «La Lignière», Gland VD
 Schubiger F., stud. chem. ETH, Scherrstr. 7, Zürich 6
 Peter Adolf, stud. chem. TW, Mühlenstr. 85, Schaffhausen
 Fischer Rud., stud. chem. ETH, Breitensteinstr. 31, Zürich 10
 Küng Guido, cand. chem., St.-Alban-Vorstadt 96, Basel
 Humbert-Droz Pierre, 19, rue de Dampmart, Thorigny-sur-
Marne (S. et M.), Paris
 Brütsch Hans, stud. chem. TB, Septerstr. 14, Basel
 Frey Walter, stud. chem. TB, obere Kirchbergstr. 10, Burg-
dorf
 Hunziker Willy, stud. chem. TB, Heimiswilstr. 53, Burgdorf
 Altermatt Kurt, stud. chem. TB, Hauptstr., Derendingen
 Hämmerli Bernh., stud. chem. TB, Kirchgasse, Lenzburg
 Biriwächter H., stud. chem. TB, Scheuerstr., Küngoldingen
 Frey Ulr. P., stud. chem. TB, Kirchbühl 16, Burgdorf
 Biefer K. W., stud. chem. TB, Lyssachstr. 18, Burgdorf
 Sieber Peter, stud. chem. TB, Greyerzerstr. 27, Bern
 Candolfi Ercole, stud. chem. TB, Könizstr. 49, Bern
 Knell Heinz, stud. chem. TB, Erlenweg 22, Bern
 Münger Peter, stud. chem. TB, Aarbühlstr. 8, Bern
 Plüß Kurt, stud. chem. TB, Bornweg, Rothrist
 Kläy Louis, stud. chem. TB, Bahnhofstr., Brig
 Liechti Fritz, stud. chem. TB, Kalchhofen, Hasle-Rüegsau
 Peter Hugo, stud. chem. TB, Pestalozzistr. 25, Burgdorf
 Häderli Hans, stud. chem. TW, Feldstr. 3, Schlieren
 Rüegg Walter, stud. chem. TW, Johannisstr. 35, Ober-
winterthur
 Albrecht Erwin, stud. chem. TW, Streulistr. 15, Kilchberg ZH
 Bernhard Hans, Cité des Bains, Yverdon

*Begründete Einsprachen sind laut Art. 3 der Statuten
innert zwei Wochen an den Präsidenten des S.Ch.V. zu
richten.*

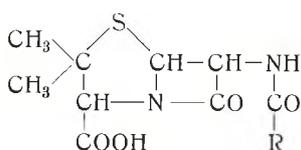
Extraits Referate Relazioni

Arzneimittel, Gifte, Kosmetika und Riechstoffe
Produits pharmaceutiques, substances toxiques,
produits cosmétiques et parfums

Synthese Penicillin-ähnlicher, acylierter Dipeptide (I).

R. NEHER, A. WETTSTEIN, K. MIESCHER, *Helv. chim. Acta* **29**, 1815—29 (1946).

Nach englischen und amerikanischen Autoren (*Nature* **156**, 766 [1945] — *Science* **102**, 627 [1945]) enthält die wahrscheinlichste Strukturformel der natürlichen Penicilline einen 5,5-Dimethyl-thiazolidin-4-carbonsäure-Ring, kondensiert mit einem β -Lactam-Ring, der selbst wieder eine Acylamino-Gruppe trägt:



	<i>Amerikanische Nomenklatur</i>	<i>Englische Nomenklatur</i>	
R = $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	F	I	
R = $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}_3$	Dihydro F		
R = $-\text{CH}_2$	G	II	
R = $-\text{CH}_2$	X	III	
R = $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}_3$	K		

Es wird nun die Synthese acylierter Dipeptide beschrieben, die aus d,1-Thiazolidin-4-carbonsäure und Glycin oder d,1-Alanin zusammengesetzt und mit Benzoesäure, Phenyl-essigsäure oder n-Capronsäure acyliert sind. Über die Prüfung der fünf erhaltenen Substanzen auf antibakterielle Wirkung soll in der nächsten Arbeit berichtet werden.

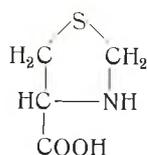
Ch. Schweizer

Synthese Penicillin-ähnlicher, acylierter Dipeptide (II).

R. NEHER, M. SPILLMANN, L. H. WERNER, A. WETTSTEIN, K. MIESCHER, *Helv. chim. Acta* **29**, 1874—82 (1946).

Es wurden noch zwei neue acylierte Dipeptide synthetisiert, die mit den natürlichen Penicillinen näher verwandt sind als die in der ersten Mitteilung (*Helv. chim. Acta* **29**, 1815 [1946]) beschriebenen, indem sie anstelle von d,1-Thiazolidin-4-carbonsäure die d,1-5,5-Dimethyl-thiazolidin-4-carbonsäure enthalten. Bei der Prüfung der bisher erhaltenen sieben racemischen Verbindungen auf antibakterielle Wirkung zeigte einzig die d,1-Thiazolidin-4-carbonsäure (I) in einer Verdünnung von 1 : 500 eine Hemmung des Wachstums von *Staphylococcus aureus*.

Ch. Schweizer



Penicillin-Isolierung. F. C. WHITMORE und 17 Mitarbeiter, *Ind. Eng. Chem., Ind. Ed.* **38**, 942—8 (1946).

Trotzdem die Isolierung des Penicillins aus der Kulturflüssigkeit durch Adsorption mit Kohle und nachfolgende Elution mit wässrigem Aceton oder durch direkte Extraktion mit organischen Lösungsmitteln durch die Entwicklung der Penicillinindustrie in den letzten beiden Jahren überholt wurde, werden diese beiden Verfahren noch beschrieben, da sie vielleicht in andern Fällen Anwendung finden könnten.

Ch. Schweizer

Über Curare-alkaloide aus Calebassen. P. KARRER, H. SCHMID, *Helv. chim. Acta* **29**, 1853—70 (1946).

Es scheint, daß die Eingeborenen des Amazonasgebietes zur Bereitung ihrer Pfeilgifte offenbar verschiedene Pflanzen verwenden, deren Natur noch nicht mit Sicherheit abgeklärt werden konnte. Bei der Untersuchung von Calebassen-Curare «Roche» wurden nach WIELAND die Reineckate der Alkaloide einer chromatographischen Trennung an einer Aluminiumoxydsäule unterworfen. Auf diese Weise gelang es, bisher vier sicher verschiedene Alkaloide von noch un- aufgeklärter Konstitution zu isolieren, von denen zwei allerdings nur in geringer Menge vorhanden sind. Alle Fraktionen wurden noch nicht aufgearbeitet, so daß möglicherweise noch andere Curare-Basen zu erwarten sind.

Ch. Schweizer

Thioloпрive Substanzen. Z. M. BACQ, *Experientia* **2**, 349—54, 385—90 (1946).

Eine ganze Anzahl Substanzen, die miteinander chemisch nicht verwandt sind, sind befähigt, die Thiolfunktion ($-\text{SH}$) des Protoplasmas oder von Enzymsystemen reversibel oder irreversibel zu blockieren. Sie werden deshalb «substances thioloпрives» genannt. Im Organismus lösen sie alle die gleichen Schädigungen aus. Zu dieser pharmakodynamischen Gruppe gehören Oxydationsmittel, Schwermetalle, Apfelsäure und halogenierte organische Substanzen, wie Senfgas, Lewisit oder Monojodessigsäure.

Ch. Schweizer

Kautschuk- und Kunststoffe
Caoutchouc et autres matières synthétiques

Polytetrafluoräthylen, ein hitze- und chemikalienbeständiger Kunststoff. M. M. RENFREW, E. E. LEWIS, *Ind. Eng. Chem., Ind. Ed.* **38**, 870—7 (1946).

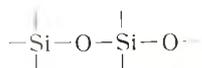
Dieser durch Polymerisation von Tetrafluoräthylen von DU PONT unter dem Namen *Teflon* fabrizierte Kunststoff zeichnet sich durch außergewöhnliche Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse sowie durch Temperaturbeständigkeit und gute elektrische Isolierfähigkeit aus. Teflon erwies sich als unlöslich in allen untersuchten Lösungsmitteln und wird unterhalb seines Schmelzpunktes nur von geschmolzenem Alkalimetall angegriffen. Dieser Kunst-

stoff eignet sich deshalb in erster Linie für den chemischen Apparatebau, besonders in Fällen, in denen bis jetzt kein geeignetes Material gefunden wurde und in denen der Kostenpunkt nicht ausschlaggebend ist. Er ist gegen Temperaturen bis zu 300 °C unempfindlich und bei niedrigerer Temperatur nicht spröde. Als Isoliermaterial wird er die Elektrotechnik interessieren.

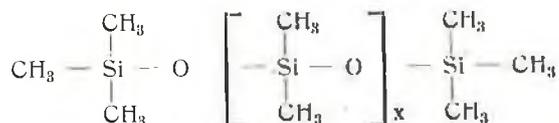
Ch. Schweizer

Dielektrische Konstanten von Dimethyl-Siloxan-Polymeren. E. B. BAKER, A. J. BARRY, M. J. HUNTER, *Ind. Eng. Chem., Ind. Ed.* **38**, 1117—20 (1946).

Seit 1944 werden in den USA unter dem Namen *Silicone* Produkte hergestellt, in denen Si und O₂ in folgender Weise aneinander gebunden sind:



Es ergibt sich daraus eine sehr stabile, quarz- und silikat-ähnliche Struktur. Die freien Valenzen sind von organischen Radikalen (z. B. —CH₃, —C₂H₅ usw.) besetzt. Wohl am besten bekannt sind die Dimethyl-Siloxan-Polymeren folgender Formel:



Sie zeichnen sich durch gute dielektrische Eigenschaften aus, wie aus der Messung der Dielektrizitätspotentiale der Homologen mit 1 bis 7 Sauerstoffatomen hervorgeht.

Ch. Schweizer

Landwirtschaft, Gärungsgewerbe, Lebensmittel und Hygiene / Agriculture, fermentations, denrées alimentaires et hygiène

Pektin aus Apfeltrestern. H. H. MOTTERN, C. H. HILLS, *Ind. Eng. Chem., Ind. Ed.* **38**, 1153—6 (1946).

Bekanntlich werden Pektinpräparate meistens aus Apfel- oder Rübenrestern hergestellt. Apfeltrester enthalten große Mengen Propektin, welche noch in Pektine übergeführt werden können. Es geschieht dies durch Kochen mit Wasser (unter Umständen unter Druck), sehr vorsichtige — um nicht Methoxylgruppen abzuspalten, wodurch die nicht gelierende Pektinsäure entstehen würde — Säurebehandlung oder Pektaseeinwirkung. Es wird nun ein vereinfachtes Verfahren beschrieben, das auf Extraktion mit Polyphosphaten, Filtration und Konzentration des Extraktes, Behandlung mit Tomatenpektase und gleichzeitigem Stärkeabbau, Enzyminaktivierung sowie Fällung und Reinigung des Produktes beruht.

Ch. Schweizer

Über die Kinetik des enzymatischen Pektinabbaus. Bemerkungen zur Arbeit von G. Weitnauer. H. DEUEL, F. WEBER, *Helv. chim. Acta* **29**, 1872—4 (1946).

Die von G. WEITNAUER (*Helv. chim. Acta* **29**, 1382 [1946]) gemachten Ableitungen beruhen auf falschen Grundannah-

men. Seine Formeln dürfen höchstens als empirische Gleichungen, die den Viskositätsabfall bei der Einwirkung von Pektinase mehr oder weniger gut wiedergeben, betrachtet werden.

Ch. Schweizer

Analytische Chemie / Chimie analytique

Contribution à l'étude d'une méthode d'analyse inorganique semi-quantitative. P. E. WENGER, D. MONNIER, A. PIGUET, *Helv. chim. Acta* **29**, 1698—1701 (1946).

Après avoir terminé l'étude des «Réactifs pour l'Analyse qualitative minérale» (Edit. Wepf & Co., Bâle), WENGER et collaborateurs abordent celle des dosages semi-quantitatifs rapides, en se basant, pour un élément, sur plusieurs réactifs. Ils ont fait une étude première sur le cuivre. Par dilution d'une solution connue de cuivre, on a recherché la limite de perceptibilité de quelques réactifs, dont le choix a été guidé par le fait qu'ils doivent présenter un caractère de spécificité suffisant et, entre eux, une différence de sensibilité aussi grande que possible. On peut ainsi, par le calcul, en partant des valeurs obtenues, établir des tables qui donnent directement le % de l'élément recherché. En outre, l'emploi pour un même élément, de plusieurs réactifs permet de se rendre compte plus facilement des perturbations éventuelles des ions étrangers.

Ch. Schweizer

Bedingungen, welche die Adsorptionsfolge organischer Verbindungen in der Tswettschen Säule beeinflussen. H. H. STRAIN, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **18**, 405—9 (1946).

Untersucht wurde die Adsorption von Chlorophyll a und b, Fucoxanthin, Zeaxanthin, Violaxanthin und Lutein an MgO, Kieselgur, Zucker oder deren Mischungen. Als Lösungsmittel dienten Mischungen von Petroläther, Aceton und Äthanol. Die Versuche ergaben, daß die chromatographische Adsorption sehr empfindlich gestaltet werden kann. Geringe Änderungen der Versuchsbedingungen gestatten oft eine vollständige Trennung von Substanzen, die sonst nicht zu trennen sind. Bei der Beschreibung von Versuchen müssen die Bedingungen sehr genau festgehalten werden. «Chromatographisch homogene» Substanzen sollen den verschiedensten Adsorptionsbedingungen unterworfen werden. Durch Umkehr der Sequenz können Substanzen oft sehr vollständig getrennt werden. Jede adsorbierte Substanz kann mit kleinen Mengen nachhinkender, weniger adsorbierbarer Substanzen verunreinigt werden. Hingegen ist jede adsorbierte Substanz vollständig frei von stärker adsorbierten Substanzen. Infolgedessen kann ein Stoff, der ein oberes Band bildet, durch Umkehr der Sequenz vollständig rein erhalten werden. Substanzen, die in einem Lösungsmittel gelöst stark, in einem andern aber schwach adsorbiert werden, können in der Mischung dieser Lösungsmittel an die verschiedensten Zwischenstellen dirigiert werden. Das gleiche gilt für Mischungen zweier Adsorbentien.

H. Forster

Bestimmung von freien Fettsäuren in Trockeneipulvern. C. M. JOHNSON, L. KLINE, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **18**, 617—9 (1946).

In einer früheren Arbeit fanden die Verfasser, daß bis über 70 % der Azidität des Ätherextraktes frischer Eipulver

von Cephalin herrühren. Ferner wurde gefunden, daß man die gesamte freie Fettsäure in Trockeneiern nur erhält, wenn das Eipulver vor der Extraktion aufgelöst, auf ein p_H 4 gebracht und erneut getrocknet wird. Der Cephalin-gehalt macht eine Korrektur nötig. Nun schlagen die Verfasser eine neue Methode vor, die darauf beruht, daß Glyceride und Fettsäuren in kaltem Aceton vollständig löslich sind. Phosphatide sind jedoch in kaltem Aceton nur wenig löslich und können durch Behandeln mit abs. alkoholischem $MgCl_2$, $6H_2O$ entfernt werden. Nach Überführen in Petroläther und Entfernen der Kohlensäure durch CO_2 -freie Luft wird mit 0,025n Na-äthylat titriert. Die erhaltenen Werte werden als Ölsäure angegeben.

H. Forster

Gruppentrennung von Aminosäuren durch Adsorptionsanalyse. A. TISELIUS, B. DRAKE, L. HAGDAHL, *Experientia* 3, 21—6 (1947).

Zur Trennung eines Aminosäuregemisches wird dieses durch übereinandergeschaltete Filter von Tierkohle (für aromatische), Wofatit C (für basische) und Wofatit KS (für neutrale und saure Aminosäuren) laufengelassen. Die sauren können von den neutralen Aminosäuren noch durch Adsorption an Amberlit IR-4 getrennt werden. Die Filter werden sodann einzeln eluiert. Die Vorteile dieser Methode bestehen darin, daß jede Trennungsreaktion nur einmal durchgeführt werden muß und daß alle Fraktionen völlig salzfrei erhalten werden.

Ch. Schweizer

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Vorlesung über Differential- und Integralrechnung. Von A. OSTROWSKI. Erster Band: Funktionen einer Variablen. 373 Seiten, Verlag Birkhäuser, Basel 1945, Fr. 43,50 broschiert, Fr. 47,50 geb.

Das Werk gibt die Vorlesung über Infinitesimalrechnung wieder, die der Verfasser regelmäßig seit vielen Jahren an der Universität Basel hält. Im vorliegenden ersten Band werden die Funktionen einer Variablen behandelt, während der zweite Band, der bald folgen soll, die Behandlung der Funktionen mehrerer Variablen und Ergänzungen zur Infinitesimalrechnung für Funktionen einer Variablen enthalten wird. Der erste Band bildet einen in sich geschlossenen Lehrgang der Infinitesimalrechnung in origineller Darstellung und mit zahlreichen Übungsaufgaben. Beispiele aus der Technik, Physik, Chemie, Biologie, Statistik usw. wurden weggelassen. Das Werk vermittelt eine sehr gründliche Kenntnis der Materie. Drucktechnisch hat der Verlag seine Aufgabe ausgezeichnet gelöst.

H. Mohler

Physikalische Chemie. Von W. KUHN. Dritte Auflage, Lizenzausgabe, 374 Seiten, Verlag Wepf & Co., Basel 1947, Fr. 15,— geb.

In kurzer Zeit erscheint das Buch von W. KUHN in dritter Auflage. Es vermittelt die Grundbegriffe der physikalischen Chemie in sehr sorgfältiger, klarer Darstellung und erläutert im besondern die chemische Thermodynamik mit viel Text und wenig Mathematik. Dadurch wird ermöglicht, mit den Elementen der Differential- und Integralrechnung auf diesem nicht einfachen Gebiet Sicherheit zu erlangen. Ferner werden Reaktionskinetik, Oberflächenspannung und Kolloidchemie behandelt. Gegenüber den bisherigen Auflagen sind einige Erweiterungen durch einen Anhang mit Tabellen vorgenommen worden. Entsprechend der Zielsetzung tritt die Behandlung der Atom- und Molekülmodelle in den Hintergrund. Das Werk ist als einführendes Lehrbuch bestens zu empfehlen.

H. Mohler

Economie Wirtschaft Economia

Die chemische Industrie in Lateinamerika

Die einschränkenden Maßnahmen der kriegführenden Staaten sind nicht ohne Einfluß auf die Entwicklung der chemischen Industrie in den verschiedenen Ländern von Lateinamerika geblieben. Die Verringerung der Einfuhren von ausländischen Erzeugnissen machte deren Ersatz aus den Quellen des eigenen Bodens erforderlich. Darüber hinaus bot der Wegfall der Importe aus Europa und aus Japan, den Vereinigten Staaten von Nordamerika, wie wir einer ausführlichen Darlegung der «*Revista Comercial América Latina*»¹ entnehmen, willkommene Gelegenheit, mannigfache chemische Produkte auf den Märkten von Lateinamerika abzusetzen. So lieferten die USA den Abnehmern

in Argentinien, Brasilien, Chile, Columbien, Cuba und Mexiko im Jahre 1942 u. a.:

Produkte	Wert in Mill. Dollars
Steinkohlenteer-Erzeugnisse	7,7
Pharmazeutika	16,6
Verschiedene chemische Spezialitäten	7,4
Verschiedene Produkte für techn. Bedarf	18,5
Farben, Farbstoffe, Lacke ²	1,1
Düngemittel	6,2
Gummi und Harze	2,4
Schwefel ³	0,9
Seifen und Toiletteartikel	2,45
Total	63,25

¹ 3, Nr. 11, 513 (1946).² Nur Cuba und Mexiko.³ Argentinien, Brasilien, Mexiko.

Trotz dieser Importe konnte sich die chemische Industrie in verschiedenen Staaten von Latein-Amerika gut entwickeln, da der Landesbedarf gleichzeitig stark angewachsen war.

In *Brasilien*, das im Jahre 1934 für 22 Mill. Dollar und im Jahre 1939 für 24 Mill. Dollar chemische Produkte einführte, ist eine wesentliche Zunahme der chemischen Industrie zu verzeichnen, die durch Schutzzölle begünstigt wird. Sie ist aber nicht in der Lage, den Anforderungen Genüge zu leisten, so daß die importierten Chemikalien immer noch guten Absatz finden.

Ähnliche Beobachtungen wurden in *Argentinien* gemacht, dessen Zahl an Arbeitskräften in der chemischen Industrie gegenüber 1937 im Jahre 1945 um 70 % zugenommen hatte. Seit 1930 hat Argentinien eine bedeutende *Riechstoffindustrie* entwickelt, die Zollschutz genießt. Trotzdem werden hochwertige Extrakte und bekannte ausländische Markenartikel stark begehrt, da die Vorräte erschöpft sind.

Die *pharmazeutische Industrie* Argentiniens, welche gleichfalls durch hohe Zölle geschützt wird, hat die ausländischen Fabrikanten, welche vordem nur Verkaufsbureaux im Lande unterhielten, veranlaßt, eigene brasilianische Fabrikationsstätten einzurichten.

Die *Lack- und Farbenindustrie*, welche sich während des Krieges stark vergrößert hat, ist nach wie vor auf die Einfuhr gewisser Produkte wie Ocker, Ultramarin, Rußschwarz, Lithopone, Zinkoxyd u. dgl. angewiesen.

In *Chile* steht die chemische Industrie an der dritten Stelle der Schlüsselindustrien. Neben den vordem genannten Produkten sind hier besonders Gerbstoffe gesucht. Bei einer jährlichen Verarbeitung von 3 Mill. Häuten können nur 40 % der nötigen Gerbmittel im Lande selber gewonnen werden.

Die chemische Industrie in *Mexiko* ist nur wenig entwickelt, wenn man von der Herstellung von Farben, Medikamenten und Waschmitteln absieht. Besonderes Interesse finden hier Erzeugnisse für die Eisen- und Stahlindustrie, für die Erdölaufbereitung, für Textilindustrien, die Lebensmittelindustrie, Gerberei, Glas-, Kautschuk- und Papierindustrie.

Die übrigen lateinamerikanischen Staaten besitzen keine ausgedehntere chemische Industrie, wenn man von kleinen lokalen Unternehmen absieht.

Von besonderem Interesse für unsere einheimische chemische Industrie ist die Bemerkung in dem eingangs erwähnten Artikel, daß die südamerikanischen Staaten wichtige Absatzgebiete für *Insektizide* und für *Wasserreinigungsmittel* darstellen.

Der vorstehende allgemeine Überblick über die chemische Industrie in Lateinamerika möge noch ergänzt sein durch die für unsere Großindustrie wichtigen Darlegungen über den

Farbstoffmarkt.

Die lateinamerikanischen Staaten waren immer starke Verbraucher von künstlichen Farbstoffen. Aus Zusammenstellungen in der erwähnten Zeitschrift ergibt sich, daß die durchschnittlichen Importe von 1937—1939 jährlich 9,285 Mill. lbs. im Werte von 7,218 Mill. Dollar erreichten. In der beistehenden Tabelle sind die wichtigsten Abnehmer angeführt und zugleich die Lieferungen, welche die USA getätigt haben.

Durchschnittliche Importe 1937—1939

	Menge in 1000 lbs.	Wert in 1000 Dollar	dav. Menge aus USA	Menge in 1000 lbs.	Wert in 1000 Dollar
Argentinien	2474	1092	403	146	
Brasilien	1645	2242	197	192	
Chile	542	570	13	8	
Columbien	642	567	147	51	
Mexiko	2429	1848	537	214	
Peru	552	375	49	30	
Übrige 14 Staaten	1001	524	295	160	
Total	9285	7218	1641	801	

In den Kriegsjahren hat sich der Farbstoffverbrauch der lateinamerikanischen Staaten um rund 20 % erhöht, und es wird damit gerechnet, daß er sich mit der Weiterentwicklung der Industrien in den verschiedenen Staaten noch vermehren wird. So haben in den letzten Jahren die Leder- und die Papierindustrie eine bedeutende Erweiterung erfahren, ganz besonders aber die Textilindustrie, wo neben Unternehmen der Baumwollverarbeitung vor allem große Anlagen zur Erzeugung von Kunstseide (Brasilien, Chile, Peru) für die Landesversorgung arbeiten. Die neuerstandenen Farbstoff-Fabriken in Argentinien und in Brasilien verdienen nur geringe Beachtung, denn sie sind von der Einfuhr der Ausgangs- und der Zwischenprodukte abhängig. Selbst bei einer vermutlichen Erweiterung dieser Anlagen werden sie kaum in der Lage sein, den gesteigerten Bedarf an Farbstoffen zu decken, so daß die Notwendigkeit weiterer Importe bestehen bleibt.

Die internationale Konkurrenz auf dem Farbstoffmarkt

Vor dem Kriege wurde der Weltmarkt durch die folgenden hauptsächlichsten Farbstoff-Lieferanten bedient:

Deutschland	52,2 %
Schweiz	11,3 %
Japan	10,4 %
USA	10,0 %
Großbritannien	8,0 %
Frankreich	6,0 %
Italien	1,4 %
Tschechoslowakei	0,7 %

Deutschland und Japan sind vorderhand als Konkurrenten ausgeschieden und die Vereinigten Staaten von Nordamerika suchen besonders in Lateinamerika deren Stelle zu besetzen. Nach den Angaben von JOSE POLAK, dem Vertreter der Dow Chemical Co. in Venezuela, stellt die Lieferung von Farbstoffen nach Lateinamerika für die Fabrikanten in den USA eine Art «Sicherheitsventil» dar, da sie im eigenen Lande nicht genügend Absatzmöglichkeiten finden. Es ist ohnehin bekannt, daß die USA auf allen möglichen Wegen versuchen, den lateinamerikanischen Markt für sich zu gewinnen. Solange diese Maßnahmen nicht dahin gerichtet sind, die europäische Konkurrenz auszuschalten, ist dagegen nichts einzuwenden, den schließlich entscheidenden auch auf dem lateinamerikanischen Chemikalienmarkt die Qualität der Ware, ihr Preis und die Lieferbedingungen.

A. Ebert

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

(Nach den Mitteilungen des eidgenössischen Amtes für geistiges Eigentum)
Zweite Hälfte Oktober und erste Hälfte November

- Kl. 41, n^o 245371. 1^{er} décembre 1943. — Procédé de préparation d'une émulsion aqueuse de produit polymère et émulsion obtenue par ce procédé. — Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris. — «Priorité: France, 10 décembre 1942.»
- Kl. 41, n^o 245372. 29 juillet 1944. — Solution de chlorure de polyvinyle. — Société Anonyme des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey, Paris. — «Priorité: France, 30 juillet, 1943.»
- Kl. 41, Nr. 245373. 9. November 1944. — Verfahren zur Herstellung eines neuen hochmolekularen Kondensationsproduktes. — Bata AG., Zlin (Tschechoslowakei). — «Priorität: Deutsches Reich, 28. Juli 1943.»
- Kl. 41, Nr. 245374. 9. November 1944. — Verfahren zur Herstellung eines Polyamides durch Polymerisation des 6-Caprolactams. — Bata AG., Zlin. — «Priorität: Deutsches Reich, 28. Juli 1943.»
- Kl. 41, Nr. 245375. 9. November 1944. — Verfahren zum Weichmachen von Polyamiden. — Bata AG., Zlin. — «Priorität: Deutsches Reich, 28. Juli 1943.»
- Kl. 41, Nr. 245376. 12. Januar 1945. — Formling aus Kunststoffen und Verfahren zu dessen Herstellung. — Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken AG. (Gampel), Basel.
- Kl. 41, Nr. 245377. 4. Januar 1946. — Plastifizierter Polymerisat-Kunststoff. — The Geigy Company Limited, Manchester. — «Priorität: Großbritannien, 6. Januar 1945.»
- Kl. 44 a, n^o 245379. 31 mai 1945. — Procédé d'oxydation anodique de la surface d'objets en aluminium ou en alliages d'aluminium. — Magnétos Lucifer S.A., Genève.
- Kl. 67, n^o 245417. 13 mars 1945. — Appareil pour détecter la présence dans un gaz d'un autre gaz susceptible de former un mélange explosif avec lui. — Ralph Poole, ing., Londres. — «Priorité: Grande-Bretagne, 7 février 1944.»
- Kl. 75 b, Nr. 245435. 21. September 1943. — Verfahren zum Aufkohlen von Eisen und Eisenlegierungen. — Dr. Ing. Johannes Wotschke, Berlin-Dahlem. — «Priorität: Deutsches Reich, 30. September 1942.»
- Kl. 116 h, Nr. 245537. 28. Dezember 1939. — Verfahren zur Darstellung eines Di-phenoxy-propyl-phosphorsäureesters. — J. R. Geigy AG., Basel.
- Kl. 116 h, Nr. 245538. 6. April 1945. — Verfahren zur Herstellung eines Hexanabkömmlings. — F. Hoffmann-La Roche & Co Aktiengesellschaft, Basel. — «Priorität: Schweden, 23. August 1944.»

Zusatzpatente

(Die eingeklammerte Zahl bedeutet die Nummer des Hauptpatentes)

- Kl. 36 p, Nr. 244769 (239000). 12. Mai 1943. — Verfahren zur Herstellung eines Schwefelsäure-Esters. — J. R. Geigy AG., Basel.
- Kl. 37 a, Nr. 244770—75 (241903). 15. März 1944. — Verfahren zur Herstellung eines neuen Trisazofarbstoffes. — CIBA Aktiengesellschaft, Basel.
- Kl. 36 o, Nr. 244982 (238516). 16. März 1942. — Verfahren

- zur Herstellung eines Laktons. — CIBA Aktiengesellschaft, Basel.
- Kl. 116 h, Nr. 244991 (222076). 17. Februar 1943. — Verfahren zur Darstellung eines p-Aminobenzolsulfonacylamides. — J. R. Geigy AG., Basel.
- Kl. 36 o, Nr. 245268—75 (240789). 21. März 1941. — Verfahren zur Herstellung einer neuen Verbindung der Cyklopentanopolydrophenanthren-Reihe. — Tadeus Reichstein, Prof. Dr., Basel.
- Kl. 36 o, Nr. 245276—79 (242605). 10. Mai 1944. — Verfahren zur Herstellung eines neuen Derivates einer kernsubstituierten aromatischen Oxyverbindung. — CIBA Aktiengesellschaft, Basel.
- Kl. 37 a, Nr. 245280—82 (240992). 4. Juni 1943. — Verfahren zur Herstellung eines chromierten Farbstoffes. — J. R. Geigy AG., Basel.
- Kl. 37 a, Nr. 245576 (242159). 6. März 1942. — Verfahren zur Herstellung eines neuen Azofarbstoffes. — CIBA Aktiengesellschaft, Basel.
- Kl. 37 e, Nr. 245577 (240798). 3. August 1944. — Verfahren zur Herstellung eines Küpenfarbstoffgemisches. — CIBA Aktiengesellschaft, Basel.
- Kl. 43, Nr. 245578—80 (236595). 14. Januar 1943. — Mittel zum Enthärten von Wasser, insbesondere für Waschw Zwecke. — Henkel & Cie. GmbH., Düsseldorf-Holthausen. — «Priorität: Deutsches Reich, 2. März 1942.»
- Kl. 116 h, Nr. 245584 (238597). 17. Juni 1943. — Verfahren zur Herstellung eines kosmetischen Mittels. — F. Hoffmann-La Roche & Co Aktiengesellschaft, Basel.
- Kl. 116 h, Nr. 245585—87 (219520). 7. Oktober 1943. — Verfahren zur Herstellung eines acylierten p-Amino-benzolsulfonamides. — J. R. Geigy AG., Basel. A. Ebert

Korrigenda

Im Referat über den Vortrag von Prof. Dr. P. HUBER «Fortschritte der Atomphysik» (Chimia 1, 16, 1947) sind einige Unstimmigkeiten zu berichtigen:

Die Auswertung der in Uranöfen erzeugten Energie ist heute im Studium, und die Angabe, daß sie bereits im Großen technisch durchgeführt wird, ist falsch. Auch die Erreichung der Milliarden-Volt-Grenze mit Beschleunigern wird heute erst versucht.

Der Basler BALMER wies als erster auf die Gesetzmäßigkeit der Linienspektren hin. Zu jener Zeit hatte man noch keine Kenntnis vom Aufbau der Elektronenhülle.

Über die Kräfte im Kern ist erläuternd zu sagen, daß die Abstoßungskräfte von der Entfernung nicht unbeeinflusst bleiben. Ihre Abhängigkeit von der Distanz ist nur wesentlich schwächer als die der anziehenden Kernkräfte.

Der erste Uranofen wurde am 2. Dezember 1942 in Chicago mit 1/10 Watt Leistung in Betrieb genommen. Die Hanford-Anlage wurde erst 1944 in Funktion gesetzt. Über die Auswertung der dort freiwerdenden Energie wurde bisher nichts bekanntgegeben.

Das natürliche Uran hat einen Gehalt von 0,7 % U 235.

Viktor Ebert

Entwicklungstendenzen im Autoklavenbau

Von Oberingenieur H. C. Egloff

Gebrüder Sulzer, Aktiengesellschaft, Winterthur

Die Hochdrucktechnik ist ein Gebiet der chemischen Industrie, das im Verlauf der letzten Jahre bemerkenswerte Fortschritte gemacht hat. Arbeitsdrücke von 60 bis 80 atü galten vor etwa 30 Jahren in der Verfahrenstechnik als obere Grenze. Als Folge der Entwicklung der chemischen Synthesen, der Spaltung usw., wurden dann Reaktionsgefäße für Arbeitsdrücke bis zu 1000 atü gebaut, die jedoch keine bewegten Teile aufwiesen. Dank einer intensiven Zusammenarbeit der verschiedenen Forschungsstellen bei der Firma *Gebrüder Sulzer* und in engem Kontakt mit den Verbraucherkreisen wurde es ermöglicht, solche Hochdruckapparate mit Rührwerken auszurüsten.

Damit ist es auch möglich geworden, nicht nur Reaktionen zwischen Gasen, sondern auch zwischen gelösten festen Stoffen sowie festen Stoffen, Flüssigkeiten und Gasen unter hohem Druck und hoher Temperatur mit besserer Ausbeute durchzuführen.

Solche Autoklaven werden heute zur Durchführung zahlloser Verfahren in der gesamten modernen technischen Chemie und der Industrie der Kunststoffe angewendet.

Beim Entwurf dieser Apparate konnten sich die Konstrukteure auf die vielseitigen Erfahrungen der Firma im Maschinenbau, in der Schweißtechnik, der Verarbeitung von Spezial- und Edelstählen sowie der Wahl und der Herstellung von geeigneten Stahlgußqualitäten stützen. Auch für die zweckmäßige thermische Behandlung der verwendeten Spezialstähle standen alle nötigen Hilfsmittel zur Verfügung.¹

Eine der Aufgaben, die dem Konstrukteur gestellt wurden, bestand darin, feste, flüssige und gasförmige Phasen innig zu durchmischen, sowie bei zähflüssigen und breiförmigen Massen einen guten Wärmeübergang und eine rasche Zirkulation des Gutes an den Heizflächen zu erzielen. In der Hauptsache haben *Gebrüder Sulzer* zwei Rührwerkstypen weiter entwickelt. Es handelt sich bei dem einen um den im chemischen Apparatebau bekannten Ankerührer, der

jedoch konstruktiv so durchgebildet ist, daß Quertraversen auch bei großen Abmessungen nicht mehr notwendig sind (Abb. 1). Das Rührorgan wird zudem in den Apparat mit dem geringstmöglichen Spiel zwischen Ankerblatt und Behälterwand eingebaut, so daß die erwünschte bessere Wärmeübertragung bei gleichzeitig rascherem Verlauf des Prozesses erzielt

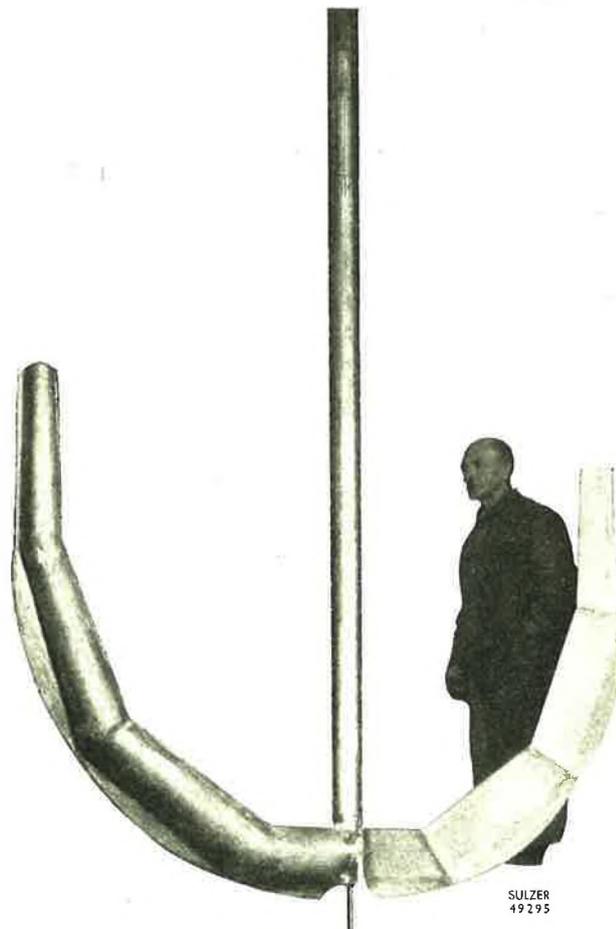


Abb. 1

Rührwerksanker Bauart Sulzer, ohne Quertraversen, in rostfreiem austenitischem Chrom-Nickel-Molybdän-Stahl 18/8/2½, zum Einbau in einen Autoklaven von 5000 l Inhalt; Tourenzahl 30 p. Min., Kraftbedarf 4 PS.

¹ Bericht Nr. 147 der EMPA, Zürich: «Methangas-Stahlgußbehälter Bauart Sulzer», erstattet von Prof. Dr. Ing. h. c. M. Roß, Dezember 1943.

wird. Dadurch wird auch die Krustenbildung weitgehend vermieden, die naturgemäß Verluste an Materie verursacht und den Ablauf der Reaktionen verzögert.

Für dünnflüssiges Gut mit Beimengungen von spezifisch schweren Katalysatoren, Bleicherden oder andern festen Stoffen, die auch mit den darüber befindlichen Dämpfen oder Gasen innig vermischt werden müssen, haben sich *Intensiv-Rührwerke* bestens bewährt (Abb. 2). Diese als Axialpumpen ausgebildeten Umwälzorgane können mit Heiz- und Kühlelementen ausgerüstet werden und lassen sich fast universell den gestellten Anforderungen anpassen. Auch Kombinationen aus Anker- und Intensivrührwerk werden gebaut, die sich zur Lösung besonderer Aufgaben als geeignet erweisen.

Die Armaturen und Abschlüsse solcher Hochdruckapparate müssen den höchsten Anforderungen entsprechen, um den Betrieb sicherzustellen. Zum Überwachen des Druckes im Autoklaven werden zum mindesten zwei voneinander unabhängig arbeitende Manometer angeschlossen. Es zeigt sich jedoch, daß diese Maßnahme nur bei sorgfältigster Wartung und

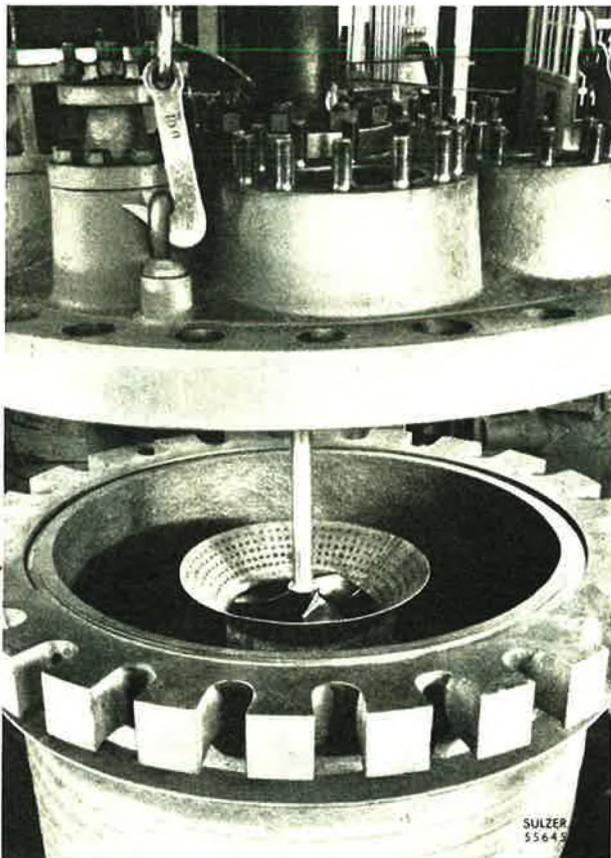


Abb. 2

Sulzer-Intensiv-Rührwerk, eingebaut in einen Stahlguß-Autoklaven; Tourenzahl 300 p. Min., Kraftbedarf $2\frac{1}{2}$ PS, Inhalt des Autoklaven 500 l, Betriebsdruck 50 atü, Konstruktionsdruck 60 atü, Probedruck 80 atü.

laufender Kontrolle der Apparaturen ausreicht. Weitere Bauelemente zum Schutz der Apparate sind die Brechplatten- oder Brechkappen-Sicherungen, deren Wirkung auf dem Prinzip beruht, daß eine in einem

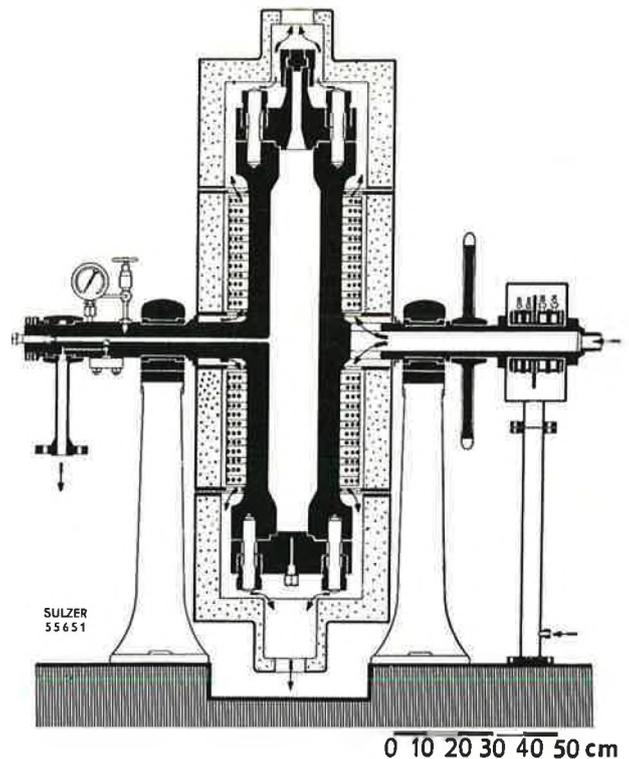


Abb. 3

Sturzautoklav aus legiertem Stahlguß mit Induktionsheizung von 35 kW Leistung und Luftkühlung; Inhalt 20 l, Betriebstemperatur 400—450 ° C, Betriebsdruck 400 atü, Probedruck 525 atü, Tourenzahl 30 p. Min.

mit der Atmosphäre in Verbindung stehenden Gehäuse eingebaute Platte oder Kappe bei einem bestimmten Druck bricht. Meistens ist das Material dieses Sicherheitsorganes bis über die Streckgrenze oder sogar bis zum Beginn der Fließgrenze beansprucht, so daß bei jedem Arbeitsunterbruch dessen Auswechseln empfehlenswert ist. Um die Brechplatte oder -Kappe weniger zu belasten, wird der Konstruktionsdruck solcher Apparate wesentlich höher gewählt als der effektive Betriebsdruck, was bei kleineren Objekten noch angeht, dagegen bei großen Apparaten aus konstruktiven Gründen nicht mehr verantwortet werden kann. Ein auch unter schwierigen Betriebsbedingungen zuverlässig arbeitendes Sicherheitsventil gestattet, die Differenz zwischen Betriebs- und Konstruktionsdruck bedeutend geringer zu halten.

Zur Zeit, als eine für hohe Drücke vollkommen gasdichte Stopfbüchse nicht zur Verfügung stand, hat man sich damit geholfen, den Autoklavenkörper längs oder quer zu seiner Achse rotieren zu lassen (Abb. 3). Eine andere Arbeitsweise, um den Autoklavinhalt zu mischen, bestand in einer intensiven

Gasumwlung. Langjährige Entwicklungsarbeiten bei *Gebrüder Sulzer* ermöglichen aber heute den Bau von Stopfbüchsen, die auch bei hohen Temperaturen als absolut gasdicht angesprochen werden dürfen (Abb. 4, 5 und 6). Der Arbeitsdruck von Apparaturen für Hochdruckreaktionen wird damit nicht mehr von der Stopfbüchse begrenzt, sondern vom Werkstoff, und es können auch bei hohen Drücken Rührwerke verwendet werden.

Auch die Frage der Heizung solcher Hochdruckapparaturen mit ihren sehr starken Wndungen mußte neu überprüft werden. Bei kleineren Aggregaten kommt man noch mit der elektrischen Strahlungsheizung aus. Bei großen Apparaten dagegen würde die Beanspruchung des Materials durch die Wärme-
spannungen zu hoch, so daß hier die Induktionshei-

zung, die allerdings bei amagnetischen Baustoffen, wie z. B. austenitischen Chrom-Nickel-Sthlen, nicht verwendet werden kann, wesentlich günstigere Verhältnisse ergibt. Früher wurden bei Guapparaten

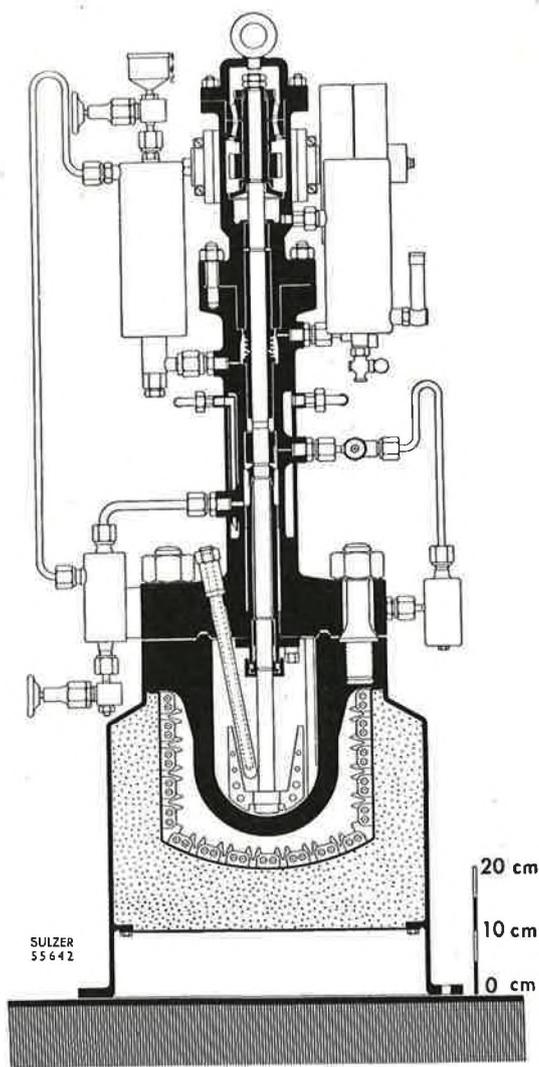


Abb. 4

Rhrwerksautoklav, geschmiedet aus austenitischem Chrom-Nickel-Molybdän-Stahl 18/8/2½, mit Strahlungsheizung von 11 kW Leistung; Betriebsdruck 300 at, Konstruktionsdruck 350 at, Probedruck 460 at, Betriebstemperatur 300 °C; Ankerrührer mit 250 T/min. und 1 PS Kraftbedarf.

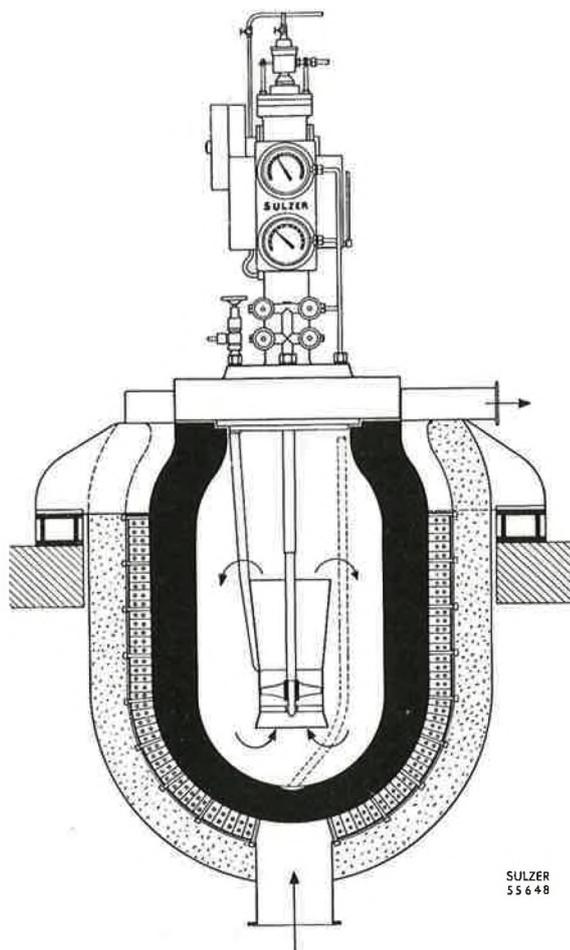


Abb. 5

Rhrwerksautoklav aus legiertem Stahlguß mit Sulzer-Intensiv-Rhrwerk, mit Induktionsheizung von 75 kW Leistung und Luft- oder Inertgas-Kühlung; Inhalt 250 l, Betriebsdruck 300 at, Konstruktionsdruck 310 at, Probedruck 410 at, Betriebstemperatur 200 °C; Intensivrührer mit 300 T/min. und 2 PS Kraftbedarf.

zur Heizung und Kühlung vielfach eingegossene Rohre, z. B. nach dem System FREDERKING, benützt. Bei Stahlguß- und geschmiedeten oder geschweißten Stahl-Behältern ist aber diese Möglichkeit nicht anwendbar, und es werden daher heute solche Heizkanäle an den Reaktionsgefäßen aufgeschweißt. Diese Bauweise wurde von der Firma *Gebrüder Sulzer* schon vor bald 15 Jahren zum erstenmal an Autoklaven ausgeführt. Es steht damit der Weg für die Verwendung von Dampf und Heißwasser mit Spannungen bis zum kritischen Druck sowie von hochsiedenden Flüssigkeiten, wie reinen Mineralölen, Gemischen von Diphenyl-Diphenyloxyd usw., offen.

Wenn der Chemiker ein Verfahren ausarbeitet und

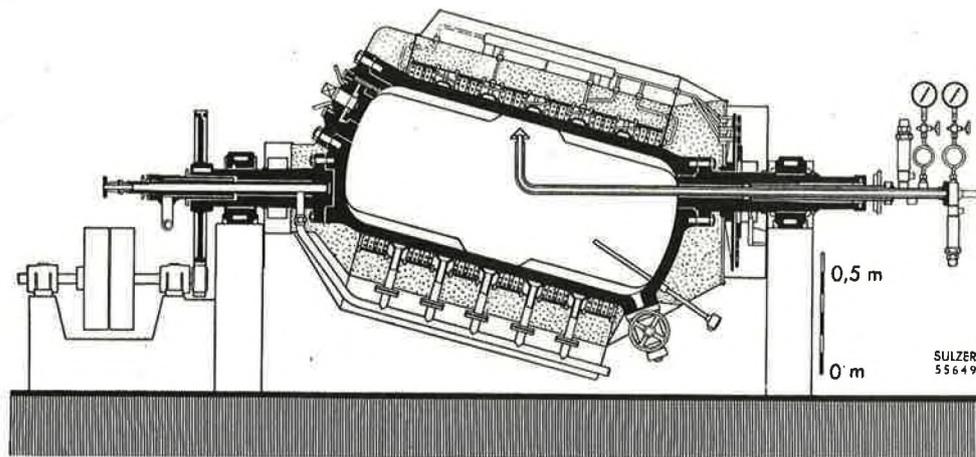


Abb. 6

Rotierender Autoklav aus Stahlguß mit Induktionsheizung von 75 kW Leistung, mit Flüssigkeits- und Luftkühlung; Inhalt 500 l, Betriebsdruck 100 atü, Probedruck 133 atü; Tourenzahl 20 p. Min., Kraftbedarf 6 PS.

dabei die Möglichkeiten der Fabrikation eines im Laboratorium neu entwickelten Produktes prüft, muß er darauf Rücksicht nehmen, daß dem Aufheizen und Abkühlen in solchen Hochdruckapparaten eine genügend lange Zeitspanne eingeräumt wird, da

scharfe Temperaturwechsel den Baustoff ungünstig beanspruchen und deshalb zu vermeiden sind.

Die bisher erreichten Resultate bilden die Grundlage, um auch auf diesem Gebiet neue Konstruktionen und Bauarten mit Erfolg weiterzuentwickeln.

Das Korrosionsverhalten des Aluminiums als Werkstoff in der chemischen Industrie

Von Dr. E. Zurbügg

Forschungslaboratorium der AIAG, Neuhausen

Einleitung

Bei der Werkstoffwahl im Apparate- und Behälterbau spielt die chemische Widerstandsfähigkeit des Baustoffes meistens die ausschlaggebende Rolle. Hängt doch von ihr sowohl die Reinheit und damit die Qualität des erzeugten Produktes als auch die Lebensdauer des Apparates und damit oft die Wirtschaftlichkeit des Herstellungsverfahrens für dieses Produkt ab. Aluminium hat sich in vielen Zweigen der chemischen Industrie seit Jahren bewährt. Neben seiner hohen Korrosionsbeständigkeit schätzt man hier auch seine leichte Verarbeitbarkeit (Verformbarkeit und Schweißbarkeit), sein kleines spezifisches Gewicht, seine hohe Wärmeleitfähigkeit, die Farblosigkeit seiner Salze sowie die mechanische Festigkeit besonders seiner Legierungen. Alle die chemischen Stoffe, für die Aluminium als Werkstoff erfahrungsmäßig verwendbar ist, können an dieser Stelle nicht aufgezählt werden. Ebenso unmöglich ist es, hier die Ergebnisse der zahlreichen durchgeführten Laboratoriumsversuche über das Verhalten des Aluminiums gegenüber bestimmten Chemikalien mitzuteilen. Es werden deshalb im folgenden nur allgemeine Gesichtspunkte über das chemische Verhalten des Aluminiums und seiner Legierungen erörtert.

Die natürliche Oxydhaut

Trotzdem Aluminium ein sehr reaktionsfähiges Metall ist — man beachte die hohe Bildungswärme

seines Oxydes ($2\text{Al} + 1\frac{1}{2}\text{O}_2 = 398\text{ kcal}$) sowie seine Stellung in der elektrolytischen Spannungsreihe — zeichnet es sich durch eine über Erwarten hohe chemische Widerstandsfähigkeit aus. Diese wertvolle Eigenschaft erklärt man sich durch eine sich bei Gegenwart von Sauerstoff oder auch sauerstoffhaltigen Stoffen (wie Wasser) in kürzester Zeit bildende, dichte, wasserunlösliche, $0,02$ — $0,05\ \mu$ dichte Oxydhaut, die das darunter liegende Metall vor weiterer Oxydation schützt. Durch sie wird das Aluminium auch passiviert, was zur Folge hat, daß Aluminium in neutralen und auch schwach sauren Elektrolyten sich als wesentlich edler erweist, als nach seinem Normalpotential zu erwarten wäre. In neutraler, durchlüfteter Kochsalzlösung z. B. ist Aluminium um ca. 300 mV edler als Zink und etwa gleich edel wie Kadmium. Dagegen bildet es im gleichen Elektrolyten im Element Al-Cr die Lösungselektrode, da Chrom ebenfalls durch die Ausbildung einer passivierenden Oxydschicht in der Spannungsreihe nach der edleren Seite hin verschoben wird.

Künstlich erzeugte Oxydschichten

Die Erkenntnis der hervorragenden Schutzwirkung der natürlichen Oxydhaut gab schon vor langem Anlaß zu Versuchen, diese Oxydhaut künstlich zu verstärken. Diese führten zu einem vollen Erfolg, und man verfügt heute über zahlreiche in die Praxis eingeführte Verfahren zur Erzeugung künstlicher Oxyd-

schichten auf Aluminium und Aluminium-Legierungen. Sie lassen sich in zwei Gruppen unterscheiden:

1. die chemischen Oxydationsverfahren,
2. die elektrolytischen oder anodischen Oxydationsverfahren.

Das bekannteste chemische Verfahren ist das MBV-Verfahren, bei welchem die Aluminiumoberfläche mit einer ca. 95° C warmen, wässrigen Lösung von 5 % Natriumkarbonat + 1,5 % Natriumchromat während ca. 10 Minuten behandelt wird (kleinere Gegenstände werden zur Behandlung in das heiße Oxydationsbad eingetaucht, innen zu oxydierende Behälter mit der MBV-Lösung gefüllt und Rohrleitungen mit der heißen Lösung durchpumpt). Der MBV-Überzug ist etwa 2 μ dick, hat graue bis graugrüne Farbe und besteht aus Aluminiumoxyd und Chromoxyd und deren Hydraten.

Bei der elektrolytischen Oxydation wird das Aluminium in einem geeigneten Elektrolyten unter Stromdurchgang oxydiert. Der für die Oxydation des Aluminiums erforderliche Sauerstoff wird beim Oxydationsvorgang in der elektrolytischen Zelle an der Anode frei und wandelt das Metall von der Oberfläche nach innen fortschreitend in Aluminiumoxyd um. Es kann sowohl mit Gleichstrom als auch mit Wechselstrom oxydiert werden. Bei dem am meisten angewandten GS-Verfahren arbeitet man mit Gleichstrom (G) und benützt verdünnte Schwefelsäure (S) als Elektrolyt. Unter normalen Oxydationsbedingungen (d. i. in 20prozentiger Schwefelsäure bei 20° C mit 1,5 A/dm² Stromdichte während 40 Minuten) erhält man eine Schichtdicke von etwa 15 μ .

Da die durch MBV-Behandlung und durch elektrolytische Oxydation erzeugten Schichten noch mehr oder weniger stark porös sind, erhalten sie erst nach Verschließen der Poren, z. B. durch Imprägnieren mit Wachs oder Kunstharz, ihr hohes Korrosionsschutzvermögen.

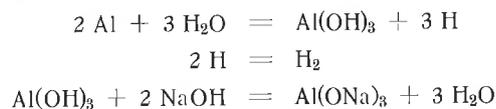
Korrosionsvorgänge

Für das Korrosionsverhalten von Aluminium und seinen Legierungen ist in erster Linie die Widerstandsfähigkeit der natürlichen (oder der künstlich verstärkten) Oxydhaut gegenüber den Angriffsmitteln maßgebend. Korrosion des Aluminiums tritt nur auf,

1. wenn die schützende Oxydschicht schneller abgelöst als wieder neu gebildet werden kann;
2. wenn die neu gebildete Schicht porös ist, oder
3. wenn die Oxydhaut von vornherein durchbrochen ist oder vom Korrosionsmittel durchbrochen werden kann.

Der erste Fall liegt bei der Einwirkung von starken Laugen, z. B. Natronlauge, vor. Diese vermögen die

natürliche Aluminiumoxydhaut und das sich neu bildende Oxyd unter Bildung von wasserlöslichem Aluminiumat zu lösen. Es spielen sich somit bei der Auflösung von Aluminium in Natronlauge folgende Vorgänge ab:



Den zweiten Fall haben wir bei der Einwirkung von wäbrigem Ammoniak auf Al. Hier entsteht eine festhaftende, aber poröse Deckschicht, die bis zur vollständigen Durchoxydation weiterwächst. Auch die Oxydationsvorgänge bei der künstlichen Verstärkung der Oxydhaut durch MBV-Behandlung und durch anodische Oxydation gehören hierher.

Der Angriff des Aluminiums durch Salzsäure ist ein Beispiel für den dritten Fall. Man muß sich vergegenwärtigen, daß handelsübliches Reinaluminium heterogene Einschlüsse von Eisenaluminid und Eisen-Silizium-Aluminid enthält, die, wo sie an der Oberfläche liegen, die Kontinuität des natürlichen Oxydfilmes unterbrechen. Die Salzsäure löst entweder die heterogenen Einschlüsse heraus, gelangt damit zum unbedeckten Aluminium und kann mit ihm in Reaktion treten, oder aber die relativ kleinen Chlorionen vermögen an der Grenzfläche zwischen Oxydhaut und dem säureunlöslichen Einschluß zum Aluminium vorzudringen und es unter Bildung von wasserunlöslichem Aluminiumchlorid zu lösen. Da die heterogenen Einschlüsse winzig klein, dafür aber äußerst zahlreich sind — es entfallen Hunderte auf 1 mm² —, so wirken sich diese unzähligen Lokalangriffe als gleichmäßige Oberflächenabtragung aus. Sind auch noch gröbere heterogene Einschlüsse in der Oberfläche, so geben sie, wenn sie edler als Aluminium sind und die Oberfläche mit einem Elektrolyt in Berührung kommt, Anlaß zu Lochfraß infolge Lokalelementbildung.

Einfluß der Verunreinigungen und Legierungsbestandteile

Aus vorstehendem leuchtet ein, daß die chemische Widerstandsfähigkeit des Aluminiums um so größer sein muß, je höher dessen Reinheitsgrad ist. Die höchste Korrosionsbeständigkeit besitzt Raffinal, d. i. elektrolytisch raffiniertes Aluminium von mindestens 99,99 % Reinheit. Die im handelsüblichen Reinaluminium vorhandenen Verunreinigungen können jedoch je nach dem einwirkenden Stoff einen sehr verschiedenen Einfluß auf das Korrosionsverhalten des Metalles haben. Während z. B. in verdünnter Salzsäure die Löslichkeit von Raffinal (99,99prozentigem Al) ungefähr tausendmal kleiner ist als die von 99,5prozentigem Aluminium, zeigen die beiden Metall-

sorten in ihrer Löslichkeit in verdünnter Schwefelsäure keinen ins Gewicht fallenden Unterschied.

Von den gebräuchlichen Legierungszusätzen bewirkt insbesondere das Kupfer eine starke Verminderung der Korrosionsbeständigkeit des Aluminiums, wobei schon Cu-Gehalte unter 0,1 % einen wesentlichen Einfluß haben können. Ähnlich wie Kupfer wirken Nickel und Silber und in schwächerem Maße auch Eisen.

Silizium und Zink sind bis zu Gehalten von 1 % ziemlich indifferent. Hochzinkhaltige Al-Legierungen sind weniger korrosionsbeständig, dagegen besitzen siliziumreiche Al-Legierungen, wenn auch nicht die hohe chemische Widerstandsfähigkeit des Reinaluminiums, so doch noch recht gute Korrosionsbeständigkeit.

Die Aluminium-Magnesium-Legierungen sind gegen chloridhaltige Angriffsmittel (z. B. Meerwasser und Kühltöten) beständiger als Reinaluminium; auch die Löslichkeit in Alkalien wird durch einen Mg-Zusatz zum Aluminium herabgesetzt.

Ein Mangan Gehalt bis zu 1,5 % erhöht oft die Korrosionsbeständigkeit der Al-Legierungen, insbesondere wird auch durch einen Manganzusatz das Verhalten der Al-Mg-Legierungen in sauren Korrosionsmitteln etwas verbessert.

Aus diesen Feststellungen ergibt sich, daß für den chemischen Apparatebau neben Reinaluminium auch die Cu-freien Al-Legierungen Aluman, Peraluman, Anticorodal und Silafont empfohlen werden können.

Einfluß der Wärmebehandlung

Die Wärmebehandlung der Aluminiumlegierungen kann sich in sehr hohem Maße auf ihr Korrosionsverhalten auswirken, da von ihr der Verteilungszustand der Legierungszusätze im Metall abhängt. Durch Glühen dicht unterhalb der Solidustemperatur (je nach Legierung zwischen 450 und 550 °C) werden die Legierungsbestandteile im Aluminium größtenteils in feste Lösung und damit in eine homogene Verteilung gebracht. Schreckt man nach diesem Lösungsglühen auf Raumtemperatur ab, so bleibt der homogene Verteilungszustand, in welchem die Legierung ihre größte chemische Beständigkeit besitzt, erhalten. Bei den vergüteten (härtbaren) Al-Legierungen erhält man durch Lösungsglühen, Abschrecken und Auslagern bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur den Zustand höchster Festigkeit und nennt diese Wärmebehandlung «Vergüten». Glüht man bei 250—350 °C, so scheiden sich die gelösten Legierungsbestandteile aus dem Mischkristall aus und treten als heterogen verteilte Kristallite auf. Die durch das vorerwähnte Vergüten erzielte Verfestigung wird dadurch rückgängig gemacht, d. h. die Legierung wird weichgeglüht. Da die heterogenen Ausscheidungen nicht nur

im Metallinnern, sondern auch an der Oberfläche vorhanden sind, setzen sie aus dem schon erwähnten Grunde die Korrosionsfestigkeit des Metalles herab. Eine Erwärmung auf 100—200 °C führt bei vorher homogenisierten Cu-haltigen Al-Legierungen zu einer Ausscheidung von Kupferaluminid in den Korngrenzen, welche Anlaß zu interkristalliner Korrosion geben kann.

Inhibitoren

In zahlreichen Fällen ist es möglich, die Angriffswirkung von Säuren, Laugen oder Salzlösungen durch Zusatz geringer Mengen gewisser Stoffe zu diesen Lösungen zu verringern oder vollständig zu unterbinden. Solche angriffsverzögernde oder -verhindernde Schutzstoffe nennt man *Inhibitoren*. Am bekanntesten ist die Schutzwirkung von *Wasserglas* in alkalischen Lösungen. Durch Zusatz von etwa 0,5 % Wasserglas läßt sich die Löslichkeit von Aluminium in Alkalikarbonaten (Soda), Alkaliphosphaten, Alkalisulfit usw. aufheben. Größere Zusätze können auch den Angriff von Alkali-Laugen auf das Aluminium erheblich einschränken. Ähnlich wirken hier auch *Kolloide*, wie Pflanzen- oder Knochenleim, Gummi arabicum und Agar-Agar. Ein vielfach anzuwendender Schutzstoff ist *Natriumchromat*. Dieses ist wirksam in Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kochsalz und Chlorcalcium-Lösungen. *Organische Amine*, wie z. B. Triäthylamin, verhindern die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus feuchten Chlorkohlenwasserstoffen, wie Trichloräthylen, Tetrachlorkohlenstoff usw. Auch *Wasser* kann unter Umständen als Inhibitor wirken: Während vollkommen wasserfreie Alkohole und Fettsäuren bei Siedetemperatur mit Aluminium heftig reagieren, unterbleibt die der GRIGNARDSchen ähnliche Reaktion, wenn sie Spuren von Wasser enthalten.

Berührung mit Fremdmetallen

Dem schon erwähnten Umstand, daß sich das Aluminium in der elektrolytischen Spannungsreihe unter die unedelsten Metalle einreicht, muß beim Apparate- und Behälterbau für die chemische Industrie stets Rechnung getragen werden. Ein Zusammenbau von Aluminium und Aluminium-Legierungen mit edleren Schwermetallen ist in Fällen, wo Elektrolyte Zutritt haben, unzulässig, da dies unvermeidlich einen Korrosionsangriff des Leichtmetalls zur Folge hätte. Auch ist darauf zu achten, daß Al nicht mit Flüssigkeiten in Berührung kommt, die Ionen wesentlich edlerer Metalle, insbesondere von Kupfer, Nickel, Silber, Quecksilber und Blei, enthalten, da sich diese Metalle auf der unedleren Aluminiumoberfläche auszementieren (metallisch abscheiden) und dort Anlaß zu Korrosionsschäden durch Lokalelementbildung geben.

Die Färberei als wissenschaftliches Problem

Von Prof. Dr. R. Haller, Riehen bei Basel

Wenn man zum erstenmal der Färberei von Gespinnstfasern beiwohnt, fällt auf, daß das Eintauchen und Umziehen des Materials im Färbebad genügt, nicht allein die Faser zu färben, sondern so zu färben, daß spätere Waschoptionen den Farbstoff nicht mehr von dem Gespinnst zu entfernen vermögen.

Dieses ist schon PLINIUS (23—79 n. Chr.) aufgefallen, als er bei den Ägyptern beobachtete, daß Gewebe, welche mit gewissen Substanzen, Beizen, getränkt wurden, aus dem Färbebottich in verschiedenen Farben zum Vorschein kamen. Wir haben hier die alte Färberei mit Alizarin vor uns, welcher Farbstoff bekanntlich mit Tonerde, Eisen und Zinn verschiedene Farbtöne ergibt. PLINIUS registriert aber nur die Tatsache, ohne sich den Kopf darüber zu zerbrechen, wieso es möglich sei, aus einem einzigen Färbebad verschiedene Farbtöne zu färben. Ungefähr so wie PLINIUS hat sich später verschiedene Jahrhunderte lang niemand um die tieferen Ursachen dieses zweifellos auffallenden Phänomens gekümmert. Erst im 17. Jahrhundert, als der Minister COLBERT in Frankreich die staatliche Beaufsichtigung der Färbereibetriebe anordnete und der Färberei ein großes Interesse entgegenbrachte, begannen auch hervorragende Gelehrte sich mit der Färberei zu beschäftigen, nicht allein hinsichtlich der technischen Richtung, sondern auch hinsichtlich der Vorgänge, welche zu der Verbindung Farbstoff—Faser führten.

Ältere Theorien

Solche Überlegungen scheint zum erstenmal DUFAY¹ gemacht und die Vereinigung von Farbstoff und Faser als eine chemische Verbindung angesehen zu haben, weil Wolle und Baumwolle in einer Farbbrühe (wahrscheinlich Cochennille) sich vollkommen verschieden verhielten; Wolle färbte sich an, Baumwolle nicht. DUFAY ist so der erste Vertreter der chemischen Färbetheorie geworden. Ganz anders beurteilt HELLOT² die Vorgänge beim Färben; er nimmt in den Gespinnstfasern zum vornehieren — ich betone, daß dies auf keinerlei tatsächlichen Feststellungen beruhte — ein System von Poren an, welche sich im siedenden Färbebad öffnen sollten und in ihnen die färbenden Substanzen ablagern, welche beim Schließen der Poren beim Erkalten darin eingeschlossen bleiben. Hier haben wir den ersten Vertreter der rein physikalischen oder mechanischen Färbetheorie; in der Folge werden wir

das Gegenspiel dieser beiden Auffassungen verschiedentlich antreffen, und zwar bis in das 20. Jahrhundert hinein. Spätere Vertreter der letzteren Auffassung, wie beispielsweise LE PILEUR D'APLIGNI, wollen die Farbaufnahme von der Größe der verschiedenen Poren — bei der Wolle sehr groß, bei der Seide kleiner und spärlicher, während die Poren der Baumwolle für die Farbstoffaufnahme ungeeignet sein sollten — abhängig machen. MAQUER³, auch BERGMANN, vertreten wiederum die chemische Auffassung, CHEVREUL spricht sogar von Salzbildung von Faser und Farbstoff.

Alle diese Auffassungen, vielleicht mit Ausnahme derjenigen von CHEVREUL, welcher sich seine Anschauungen aus den Resultaten von Experimenten bildete, waren rein hypothetische Annahmen. Man würde heute von Arbeitshypothesen sprechen.

Dieses änderte sich, als von WALTER CRUM⁴ 1864 ein gewichtiges Argument im Streit der Meinungen angesetzt wurde: die mikroskopische Beobachtung gefärbter Fasern. Leider lassen sich seine Beobachtungen nicht bestätigen; wohl hat er das *Lumen*, den zentralen Kanal in der Baumwollfaser, beobachtet, darin will er aber auch bei der Untersuchung mit dem Mikroskop Alizarinrotlackteilchen festgestellt haben. Neuere Untersuchungen haben diese Beobachtungen nicht bestätigen können, das Lumen bleibt völlig frei von Farbstoff; auch PERSOZ⁵ nimmt ausgesprochen äußere Ablagerung des Tonerdelackes an der Oberfläche der Faser an, was auch den tatsächlichen Verhältnissen entspricht.⁶ RUNGE⁷, der sich auch intensiv mit der Färberei befaßte, ist ein Anhänger der chemischen Theorie und spricht sogar von «baumwollsaurem Eisenoxyd». Eine scheinbar kräftige Stütze der chemischen Auffassung der Färbung wurde in der JAQUEMINSCHEN⁸ Reaktion erblickt, wonach sich Wolle in einer ammoniakalischen Lösung der Rosanilinbase tiefrot färbt. Es wurde daraus auf chemische Bindung von Wollfaser und Farbbase, vermittelt durch die sauren Gruppen der amphoteren Wolle, geschlossen. Später stellte es sich aber heraus, daß auch native pflanzliche Bastfasern, ja sogar in gewissem Grade auch native Baumwolle in gleicher Weise reagieren.⁹

³ MAQUER, Dictionnaire de chimie (1778).

⁴ CRUM, Bull. Soc. Ind. Mulhouse (1864).

⁵ PERSOZ, SCHÜTZENBERGER, Farbstoffe, Berlin (1873).

⁶ MINAJEFF, Zeitschr. für Farben und Textilchemie, p. 233 (1907).

⁷ RUNGE, Farbenchemie (1832).

⁸ JAQUEMIN, C. r., p. 82 (1876).

⁹ HALLER, Ber. Schweiz. Botan. Ges. 56, 325 (1946).

¹ DUFAY, Mémoire de l'Académie royale (1737).

² HELLOT, Mémoire de l'Académie royale, Paris (1786).

Theorie von Witt

Eine eigene Auffassung von der basischen Färbung auf Wolle vertritt WITT, indem er die gefärbte Faser als eine starre Lösung des Farbstoffs in der Faser ansieht. Die WITTSche Ansicht hat viel Bestechendes, doch bezeichnet WITT den Lösungsvorgang als einen chemischen Vorgang und die Lösung als eine Molekularverbindung nach unbestimmten Verhältnissen. Er dehnt aber seine Theorie auch auf alle anderen Farbstoffgruppen aus, insbesondere auf die substantiven Farbstoffe. Hätte er damals mikroskopische Querschnitte durch in diesen Farbstoffen gefärbte Fasern gemacht, so hätte ihn die Inhomogenität der Färbung, welche im vollkommenen Widerspruch steht mit dem Bild einer starren Lösung, von der Haltlosigkeit seiner Auffassung überzeugen müssen. Nur für eine Faser, die aber damals, als WITT seine Theorie aufstellte, noch gar nicht im Gebrauch war, bei Acetatseide, kann man allenfalls bei der Färbung in Cibacetfarbstoffen von einer starren Lösung sprechen.

Bis gegen Ende des 19. Jahrhunderts pflegte man bei der Bearbeitung von färbetheoretischen Fragen alle die damals bekannten Fasern, vegetabilische und animalische, gewissermaßen als einheitliches Substrat zu behandeln. Erst GNEHM und RÖTHELI¹⁰ begannen die einzelnen Fasern getrennt auf ihr färberisches Verhalten zu untersuchen und kamen nun zu folgenden wichtigen Schlußfolgerungen: Das Färben der verschiedenen Gespinnstfasern ist kein einheitlicher Vorgang. Die Färberei der Pflanzenfasern beruht nicht auf denselben Prozessen wie die der Tierfasern. Auch für letztere ist für jeden Einzelfall die Entstehungsart keine einheitliche.

Neuere Ergebnisse

Nun begann eine emsige Forschertätigkeit auf dem Gebiete der Färberei. Der Verfasser untersuchte vorzugsweise an der Baumwolle, ob die Existenz von Poren — dieselben hatten ihre Rolle noch nicht ausgespielt — tatsächlich nachzuweisen sei.¹¹ Dadurch, daß er verschiedene Färbungen nacheinander auf die Faser applizierte, z. B. Indigo + Manganomanganit, Indigo + Paranitranilinrot, Chromgelb + Indigo und *vice versa* konnte er feststellen, daß die zweitfolgende Färbung von der ersten nicht verhindert wurde, was unbedingt der Fall hätte sein müssen, wenn Poren die Ursache der Färbung gewesen wären, denn die erste Färbung hätte ja der zweiten den Platz versperrt. Aber ein anderes außerordentlich bedeutungsvolles Moment ergab sich weiter bei diesen Untersuchungen, näm-

lich, daß das färbende Pigment völlig auf die äußere Oberfläche der Faser beschränkt ist. Die eigentliche Zellwand selbst zeigt kaum eine Färbung, das Lumen nur in einzelnen Fällen, wie beim Paranitranilinrot. Das war eine Beobachtung, welche sich mit der chemischen Färbetheorie zunächst nicht vereinbaren ließ.

Während es sich hier um mineralische und organische Pigmente handelte, welche aus den Komponenten auf die Faser niedergeschlagen wurden, also nach GNEHM und RÖTHELI «rein mechanische Präzipitate auf den Fasern», so waren ähnliche Verhältnisse zunächst bei den direkten Baumwollfärbungen nicht vorauszusehen. Es war daher höchst überraschend, daß sich bei den meisten Färbungen mit *substantiven Farbstoffen* das folgende Bild ergab: Untersucht man Querschnitte von Fasern, in solchen Farbstoffen gefärbt, so ergibt sich, daß die große Masse der Zellwand kaum gefärbt ist, daß vielmehr der eigentliche Träger der Färbung die äußere Oberfläche des Faserindividuums ist. Der Farbstoff bildet also einen eigentlichen Ring um den Faserquerschnitt. Auch diese Beobachtung läßt sich mit der chemischen Theorie nicht vereinbaren, denn dann hätte auch die Zellwand selbst mit dem Farbstoff eine Verbindung eingehen müssen.

Eingehende Untersuchungen haben nun ergeben, daß wir es bei den Färbungen mit substantiven Farbstoffen mit ausgesprochenen Adsorptionsverbindungen zu tun haben, wobei die Oberflächenattraktion im allgemeinen nur an der äußeren Oberfläche der Faser, in gewissen Fällen aber auch an der inneren, micellaren Oberfläche zur Wirkung gelangt.

Auch gewisse in der Druckerei übliche Prozesse widersprechen der chemischen Theorie. Es gelingt nämlich, durch oxydative, auch reduktive Prozesse beispielsweise substantive Färbungen zu zerstören. Man bedient sich dieser «Ätzprozesse», um örtlich auf substantiven Färbungen weiße Figuren zu erzeugen. Wäre nun die Färbung eine chemische Verbindung von Farbstoff und Faser, so könnten bei der Spaltung dieser Verbindung die ehemaligen Komponenten nicht ohne mehr oder weniger eingreifende chemische Veränderung wieder erhalten werden. Nun stellt sich aber heraus, daß, während der Farbstoff selbst weitgehend aufgespalten wird, das Substrat, hier die Baumwolle, keine Spur irgendeiner chemischen Beeinflussung zeigt.

Das *Experimentum crucis* oder die Trennung von Farbstoff und Substrat, und zwar so, daß beide Komponenten vollkommen intakt aus der Spaltungsprozedur hervorgehen, wurde im Jahre 1924 in vollkommen anderer Weise erbracht. Zwar hatte man schon früher, beispielsweise Indigofärbungen, durch Anwendung von Extraktionsmitteln, z. B. Eisessig, in die Komponenten zu trennen versucht, mußte aber jedesmal feststellen, daß insbesondere die Baumwolle durch die ziemlich lange Extraktion bei Siedetem-

¹⁰ GNEHM und RÖTHELI, Diss. Zürich (1898).

¹¹ Ch. Ztg. p. 169 und 182 (1912).

peratur des Eisessigs merkliche chemische Veränderungen erlitt.

Im Jahre 1924 nun machte der Verfasser mit RUPERTI¹² zusammen die merkwürdige Beobachtung, daß, wenn Indigofärbungen auf Baumwolle in Wasser 1—2 Stunden unter Druck erhitzt werden, die Faser sich vollkommen entfärbt. Nimmt man sie nun zur eingehenden Untersuchung unter das Mikroskop, so findet man, daß die Baumwolle, welche vor dieser Prozedur keine Spur von Farbstoff im Lumen erkennen ließ, jetzt wohl ausgebildete große Kristalle von Indigo im zentralen Kanal zeigt. Während die Indigofärbung auf Baumwolle reinoberflächlich bleibt, scheint also der Farbstoff während der gekennzeichneten Behandlung in Wasser unter Druck bei etwa 105—110° C die wohl unter diesen Bedingungen quellende Zellwandung in hochdisperssem Zustand passiert zu haben und im Lumen wiederum zu den genannten großen Kristallen zusammengetreten zu sein. Daß es sich um Indigokristalle handelte, konnte einwandfrei nachgewiesen werden, ebenso daß die Cellulose der Baumwolle nicht die geringste Veränderung erlitten hatte.

Damit war der einwandfreie Beweis erbracht, daß zunächst die Indigofärbung auf Baumwolle keine chemische Verbindung von Faser und Farbstoff darstellt. Wie die Wanderung des Farbstoffs durch die Zellwand erfolgt, ist noch unaufgeklärt, ebenso warum der wandernde Indigo sich in diesen schön ausgebildeten Kristallen im Lumen sammelt. Daß diese Untersuchungen weiterentwickelt wurden, war bei der Bedeutung der Sache hinsichtlich der Beurteilung der Verhältnisse Faser—Farbstoff selbstverständlich.

Zunächst zeigten alle Küpenfarbstoffe dieses Verhalten, wobei allerdings die «physikalische Kondensation», wie dieser Vorgang benannt wurde, nicht bei allen Farbstoffen dieser Kategorie in gleich prompter Weise eintrat. Das anthrachinoide Indanthrenblau RS z. B. konnte in seinen Färbungen nur unter rigorosen Bedingungen in Glycerin, 2 Stunden bei 200° C erhitzt, kondensiert werden.¹³ Im Laufe der Untersuchungen ist es dann auch gelungen, alle Küpenfärbungen zur Kondensation zu bringen.

Wie steht es nun aber mit den anderen Farbstoffgruppen? Schon bei Beginn dieser Untersuchungen, die der Verfasser damals mit RUPERTI ausführte, wurde diese Kondensation, bei Färbungen in unlöslichen Azofarbstoffen, Pararot und Naphtylaminbordeaux beobachtet. In der Folge zeigte sich, daß alle die unlöslichen Azofarbstoffe in ihren Färbungen sehr leicht kondensiert werden können.¹⁴ Auch hier erhält man die Farbstoffe im Lumen in zum Teil hervorragend schön ausgebildeten Kristallformen.

Für die substantiven Färbungen waren zum vorneherein keine charakteristischen Kristallbilder zu erwarten, da diese Produkte bekanntlich nur selten zur Kristallisation zu bringen sind. Trotzdem tritt hier unter den bekannten Bedingungen Kondensation ein, die sich in der Weise äußert, daß die vordem vollkommen homogene Färbung inhomogen wird, auf der Oberfläche der Faser zu größeren Aggregaten zusammentritt und das Bild einer groben Auflagerung darbietet. Ja, es ist sogar gelungen, eine Färbung in Chromgelb einwandfrei zur Kondensation zu bringen, also ein mineralisches Pigment. Färbungen, wie die vorbehandelten, werden als «Appositionsfärbungen» bezeichnet, d. h. es sind Färbungen, bei denen die Hauptmasse des Farbstoffs der Faseroberfläche aufliegt.

Wie steht es nun aber mit den «Intuszeptionsfärbungen», bei denen der Farbstoff in der Faser vollkommen gleichmäßig verteilt ist? Hier kommt zunächst die basische Färbung in Frage, z. B. Methylenblau. Von derselben wissen wir aber, daß die basischen Farbstoffe an sich keine Affinität zur Cellulosefaser haben, sondern durch Beizen, Mittelsubstanzen, im vorliegenden Falle Gerbstoffe, auf dem Substrat befestigt werden müssen. Hier ist von vorneherein an eine Verbindung von Cellulose und Farbstoff im chemischen Sinne nicht zu denken; die Verbindung vollzieht sich allerdings in der Faser, aber mit den dort abgelagerten Mittelsubstanzen.

Was nun die Beizenfärbungen, deren Prototyp das Alizarinrot, anbelangt, so konnte auch hier einwandfreie Kondensation nachgewiesen werden, obwohl beim Charakter dieser Farblacke die Bildung von Kristallen nicht zu erwarten war.

Aus dem Mitgeteilten läßt sich nun für die Färbungen auf vegetabilischem Material mit Recht behaupten, daß keine dieser Färbungen auf einer chemischen Umsetzung von Fasermaterial und Farbstoff beruht. Es wird damit einem jahrhundertelangen Streit endgültig ein Ende gemacht. Wo es gelingt, durch rein physikalische Mittel in irgendeiner Weise in Vereinigung getretene Substanzen so zu trennen, daß die Komponenten als solche wieder aus der Trennung hervorgehen, hat eine chemische Verbindung nicht stattgefunden.

Wie verhalten sich nun aber die animalischen Fasern? Hier mußte natürlich die Arbeitsmethode geändert werden. Wolle löst sich bekanntlich in Wasser unter Druck; Wasser ist als Kondensationsmedium also nicht zu brauchen. Hier hat sich Glycerin als Kondensationsmittel bewährt. Damit konnte eine Kondensation von Küpenfärbungen auf Wolle einwandfrei erreicht werden, doch erfolgt die Kondensation nicht so leicht wie auf Baumwolle, da die Struktur der Wolle, die aus einzelnen Zellen aufgebaut ist, der Wanderung der Teilchen Widerstand entgegensetzt. Die Teilchen lagern sich vorzugsweise

¹² Melliand Textilber., p. 189 (1925).

¹³ OKANY-SCHWARZ, Diss. Zürich 1934.

¹⁴ RUPERTI, Melliand Textilber., p. 942 (1927).

an den Begrenzungen der Schuppenzellen ab, so daß die anfangs vollkommen homogene Färbung einer sehr inhomogenen Platz macht. Für die saure Färbung auf Wolle konnte eine Kondensation nicht erreicht werden, ebensowenig bei einer Färbung in Neolanfarbstoffen.

Schlusfolgerungen

Wenn wir nun das Fazit aus allen diesen Feststellungen ziehen, so können wir sagen, daß die Färbungen mit allen Farbstoffkategorien auf Baumwolle auf rein physikalischen Vorgängen und keinesfalls auf chemischen Umsetzungen beruhen. Das gilt generell für alle vegetabilischen Fasern.

Bei der Wolle sind die Küpenfärbungen sicher nicht auf chemische Reaktionen zwischen Wollsubstanzen und Farbstoff zurückzuführen. Bei den Resultaten beim Versuch der Kondensation von sauren Wollfarbstoffen, wozu gewissermaßen auch die Neolanfarbstoffe gehören, darf angenommen werden, daß hier chemische Vorgänge der Färbung zugrunde liegen.

Durch das Mittel der physikalischen Kondensation ist es also gelungen, Licht in die verworrenen Verhältnisse zwischen Farbstoff und Faser zu bringen und das Endprodukt dieser oft recht komplizierten Prozesse, die Färbung, ihrer eigentlichen Natur nach zu erkennen.

Über die Entwicklung von Chloratsprengstoffen

Von Dr. Carl Rubin

Schweizerische Sprengstoff AG. Cheddite, Liestal-Isleten

Die Chlorat- und Perchloratsprengstoffe haben sich in den letzten Jahrzehnten derartig fortschrittlich entwickelt und ständig an Bedeutung gewonnen, daß es sich wohl der Mühe lohnt, dieselben einer näheren Würdigung zu unterziehen. Die Möglichkeit, Sprengstoffe zuzubereiten, welche Chlorate enthalten, ist seit über einem halben Jahrhundert ein viel erörtertes Ergebnis der chemischen Forschung. Wenn trotzdem die Sprengstoffindustrie sich den Chloratgemischen gegenüber bis vor einigen Jahrzehnten skeptisch, um nicht zu sagen abweisend, verhalten hat, so hatte dies hauptsächlich zwei wichtige Ursachen. Die eine derselben war der Preis dieser Salze, welcher nicht immer so günstig war wie in den letzten Jahrzehnten.

Preisgestaltung

Die hauptsächlich in der Praxis eingeführte Herstellungsmethode, die früher angewandt wurde, bestand in der Behandlung siedender Kalkmilch mit freiem Chlor, welches damals ebenfalls sehr teuer war und in obgenanntem Herstellungsprozeß ungünstig ausgenützt wurde. Infolgedessen waren die Chlorate teuer und konnten kaum mit den Nitraten konkurrieren. Dasselbe gilt in noch erhöhtem Maße von den Perchloraten, welche wiederum aus den Chloraten hergestellt wurden.

Mit der Einführung der elektrolytischen Arbeitsmethoden in der chemischen Industrie hat sich dies verändert. Durch die Elektrolyse heißer Lösungen von Kaliumchlorid bzw. Natriumchlorid wird dasselbe glatt in Kalium- bzw. Natriumchlorat übergeführt und dieselben Verfahren haben auch für

die Herstellung der Perchlorate Gültigkeit. Wie es heute möglich ist, den Luftstickstoff mittels Hilfe des elektrischen Stromes in Nitrate zu verwandeln, ebenso ist es möglich, durch dasselbe Agens die Alkalichloride zu Chloraten und Perchloraten zu oxydieren. Der Schwerpunkt dieser Verfahren liegt in der billigen Beschaffung von elektrischer Energie, aus welchen Gründen die elektrische Chloratindustrie auch hauptsächlich in den an Wasserkräften reichen Gegenden zu Hause ist.

Die Chlorate und Perchlorate gehören somit heute zu den leicht und in unbegrenzten Mengen zugänglichen Substanzen, zu deren Gewinnung zwei in unerschöpflicher Menge uns von der Natur dargebotene Hilfsmittel erforderlich sind, nämlich die immensen Vorräte an Alkalichloriden und die immer sich erneuernde Kraft des fließenden Wassers. Die gegen diese Salze früher geltend gemachten Bedenken zu hoher Fabrikationspreise sind daher heute ausgeschaltet.

Gefährlichkeit der Chlorate

Aber ein anderes Moment gegen die Einführung der Chlorate in die Sprengstoffindustrie war die Gefährlichkeit derselben, denn es unterliegt keinem Zweifel, daß in den Chloraten der Sauerstoff weit lockerer gebunden ist als in den Nitraten. Es ist längst bekannt, daß Gemische von Chloraten mit gewissen harmlosen Substanzen gefährlich sind, da dieselben schon bei Schlag oder geringer Erhitzung explodieren können. Solche Gemische als Sprengstoffe zu verwenden, war nicht ratsam. Die Spreng-

stofftechnik wandte sich schon damals der Herstellung von Sprengstoffen zu, welche nur durch Vermittlung von starken Initialzündungen zur Explosion zu bringen waren und welche gegen die im täglichen Verkehrsleben und bei Verwendung im Bohrloch vorkommenden Stoß-, Schlag- und Reibungswirkungen unempfindlich sind.

Die Erfindung ALFRED NOBELS, brisante Sprengstoffe durch eine aus Knallquecksilber bestehende Sprengkapsel zur Explosion zu bringen, veranlaßte dann im Jahre 1870 HERMANN SPRENGEL, diese Erfindung auch bei seinen von ihm erstmals hergestellten Chloratsprengstoffen anzuwenden.

Die SPRENGELschen Sprengstoffe zeichneten sich dadurch aus, daß die Chloratmischung erst an der Verbrauchsstelle bereitet wurde, bis dahin aber die beiden den Sprengstoff bildenden Bestandteile Kaliumchlorat und Nitrobenzol getrennt aufbewahrt wurden. Von dieser Neuerung wurde in Italien und Frankreich eine Zeitlang praktischer Gebrauch gemacht. SPRENGEL hat dann später, wie auch eine Anzahl anderer Erfinder, eine große Anzahl Sprengstoffe durch Mischen von Kaliumchlorat mit verbrennbaren organischen Substanzen hergestellt. Da aber das Mischen des Kaliumchlorats mit festen verbrennbaren Substanzen mehr oder weniger gefährlich war, bedienten sich verschiedene Erfinder, um die Reibung beim Mischen zu umgehen, brennbarer Flüssigkeiten. Allein auch diese Sprengstoffe fanden ihrer allzu großen Empfindlichkeit gegenüber Schlag und Reibung und dem Nachlassen der Detonationsfähigkeit nach kurzer Lagerung wegen keinen Eingang in die Praxis.

Den Gedanken SPRENGELS, Sauerstoffträger und verbrennliche Substanzen unmittelbar in der Verwendung zusammenzubringen, wurde später in den sog. PROMETHE-Sprengstoffen wieder aufgenommen, wurden doch dieselben einerseits aus Kaliumchlorat und etwas Mangansuperoxyd und andererseits aus einem Gemenge von Nitrobenzol oder Terpentinöl zusammengesetzt. Die Mineure konnten sich aber mit einem derartigen, aus zwei Bestandteilen bestehenden Sprengstoff nicht befreunden und so sind auch die PROMETHE-Chloratsprengstoffe zu keiner nennenswerten Bedeutung gelangt.

Wenn nun auch eine große Anzahl Mischungen von Chloraten mit verbrennlichen Substanzen entstanden, so hafteten denselben doch stets noch die Fehler der allzu großen Empfindlichkeit gegenüber Stoß und Reibung usw. an, so daß leicht unbeabsichtigte Explosionen eintraten.

Die der Einführung von Chloratsprengstoffen entgegenstehende Schwierigkeit konnte mit der Zeit nicht als unüberwindlich betrachtet werden. Es hatte sich gezeigt, daß die Empfindlichkeit der Chloratmischungen gegen Schlag, Stoß und Reibung ganz außerordentlich herabgesetzt wurde, wenn man den

verbrennbaren Teil der Mischung aus Substanzen anfertigt, welche eine weiche, plastische oder schmiegsame Beschaffenheit haben.

Die auf diesem Prinzip basierende wichtigste Mischung war das sog. BRAUKSche Pulver, welches im Jahre 1890 entstand. Dieses heute nur noch historisch interessante Präparat bestand aus einem Gemisch von Kaliumchlorat und Karnaubawachs und ist heute auch schon wieder aus dem Handel verschwunden. Immerhin lag ihm eine glückliche Idee zugrunde und diese ist in den modernen Chlorat- und Perchloratsprengstoffen in wesentlich vervollkommener Weise wieder verwertet worden. Aber diese modernen Erzeugnisse haben sich auch den großen Fortschritt zunutze gemacht, der für die Sprengstoffindustrie durch die Einführung der aromatischen Natronverbindungen gegeben war, welche einen großen Teil des zu ihrer Verbrennung erforderlichen Sauerstoffs bereits in intramolekularer Bindung enthalten.

Cheddite und ähnliche Sprengstoffe

Nachdem nun aber bereits SPRENGEL, BRAUK und andere Erfinder Chloratsprengstoffe herstellten, welche durch die Sprengkapsel detonierten und nicht wie die früheren Mischungen durch direkte Zündung mit der Zündschnur, veranlaßten sie die neue elektrolytische Chloratindustrie zu neuem Wettbewerb zwecks Erlangung eines handhabungssicheren Chloratsprengstoffes.

Zu Anfang dieses Jahrhunderts glückte es dann dem französischen Chemiker STREET in Verbindung mit der elektrolytischen Chlorat erzeugenden Firma *Bergès, Corbin & Cie* in *Chedde*, einen Chloratsprengstoff von großer Beständigkeit und relativ großer Unempfindlichkeit gegenüber Schlag und Stoß herzustellen, welcher, nach der Ortschaft Chedde benannt, den Namen *Cheddite* erhielt.

Der damalige Cheddite setzte sich aus ca. 80 % Kaliumchlorat und 20 % Dinitrotoluol, Nitronaphthalin und Rizinusöl zusammen. Die beiden Nitrokörper sollten den intramolekularen Sauerstoff in den Sprengstoff hineinbringen und dadurch, daß nicht bloß einer von ihnen, sondern zwei verwendet wurden, wurde ein günstig eutaktisch herabgesetzter Schmelzpunkt erzeugt. Diese Herabdrückung wurde noch gesteigert und gleichzeitig eine gewisse Zähigkeit bewirkt durch den Zusatz des außerordentlichen dickflüssigen, aber selbst bei niedriger Temperatur zum Erstarren durchaus nicht geeigneten Rizinusöls.

Man muß zugeben, daß einem derartigen Gemenge, welches in seiner komplexen Natur fast an die mühselig herausprobierten Gemische der vergangenen Tage rein empirischen Schaffens erinnert, ein wertvoller Erfindungsgedanke zugrunde lag, welcher den heutigen in den langen Jahren weiter ausgebauten Chedditen zu Nutzen kommt.

Ein weiterer namentlich in Deutschland ziemlich verbreiteter Chloratsprengstoff, *Silesia* genannt, beruht auf der Mischung von Chloraten und nitrierten Harzen. Da die gewöhnlichen Harze gewisse Mengen von aromatischen Verbindungen enthalten, so sind sie befähigt, bei einer Behandlung mit Salpetersäure eine gewisse Menge von Nitroverbindungen zu erzeugen. Das so entstandene Gemisch läßt sich chemisch nicht leicht definieren, aber es entspricht jedenfalls der Forderung, ein plastisch weiches Material zu sein, welches im Gemenge mit Chloraten eine genügende Unempfindlichkeit gegen Schlag und Stoß besitzt.

Von neuzeitlichen Chloratsprengstoffen, welche im deutschen und österreichischen Bergbau großen Absatz finden, sind noch die *Chloratite*, Gemenge von Chloraten mit Nitroverbindungen des Toluols oder Naphthaline, Ölen oder Fetten und teilweisem Zusatz bis zu 5 % Nitroglycerin zur Sicherung der Explosionsübertragung, zu erwähnen, ferner der *Miedziankit*, ein Gemenge von Kaliumchlorat, Petrol oder Paraffinöl und Holzmehl, welcher in den letzten Jahren eine zunehmende Verbreitung im Kali-bergbau gefunden hat.

In neuester Zeit bemüht man sich ebenfalls, den höheren Sauerstoffgehalt der Perchlorate in ähnlicher Weise für den Aufbau von Sprengstoffen auszuwerten, wie es für die Cheddite bzw. Percheddite geschah. Im Gegensatz zu den Chloratsprengstoffen, die für Kriegszwecke eine weniger wichtige Rolle spielen und im wesentlichen als Handgranaten- und Minenfüllungen verwendet wurden, nehmen die Perchlorate auch in der Kriegstechnik einen wichtigen Platz ein.

Schlußfolgerungen

Fragt man sich, was mit den Chloratsprengstoffen erreicht wurde, so kommt man an dem beststudierten Beispiel der Cheddite zu der Überzeugung, daß wir heute über Chloratsprengstoffe verfügen, welche gegen Schlag-, Stoß- und Reibungsangriffe, wie man sie im Erwerbsleben erwarten darf, als sehr wenig empfindlich bezeichnet werden können.

Auch Fälle, in denen Cheddite den Wirkungen des Feuers ausgesetzt wurde, wie es doch in den Wechselfällen des gewerblichen Lebens sich auch ereignen kann, haben nach genügend vielseitigen Erfahrungen im allgemeinen recht günstige Resultate ergeben. Die Eisenbahnverwaltungen, welche als Träger des Verkehrs in allererster Linie dazu berufen sind, die Frage nach der Transportsicherheit von Sprengstoffen zu untersuchen, haben nicht gezögert, auch zu dieser Errungenschaft Stellung zu nehmen. Sie sind zu der Ansicht gekommen, daß die modernen Chloratsprengstoffe nicht dasjenige Mißtrauen verdienen, welches man ihnen zunächst auf Grund der bösen Erfahrungen mit den alten Chloratpulvern entgegenbrachte. Dieselben sind daher für den Eisenbahntransport wie die Ammonsalpetersprengstoffe seit vielen Jahren zum unbedingten Stückgutverkehr zugelassen.

Der Schritt, den die Sprengstoffindustrie in der Bekämpfung der natürlichen Bösartigkeit der Chloratsprengstoffe bereits getan hat, ist ein so großer und wichtiger, daß man bei Betrachtungen über die uns für die Zukunft bevorstehende Entwicklung sich der Hoffnung nicht verschließen kann, daß es gelingen wird, noch weiter Fortschritte in der gleichen Richtung zu machen.

Andreas Sigmund Marggraf und zweihundert Jahre Rübenzucker

Von Dr. E. P. Häussler

Der Schwerpunkt der Entwicklung der Chemie im 18. Jahrhundert lag hauptsächlich in Frankreich und England. In Deutschland lebten damals nur zwei Männer, die hinsichtlich ihrer Leistungen ihren französischen und englischen Zeitgenossen gleichgestellt werden können. Es sind dies der Leibarzt König Friedrich Wilhelms I., ERNST STAHL, der Begründer der Phlogistontheorie — die übrigens erst viel später ihre volle und gerechte Würdigung gefunden hat — und der Direktor der physikalisch-mathematischen Klasse der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften in Berlin, ANDREAS SIEGMUND MARGGRAF (1709—1782).

Diesem ist es allerdings hinsichtlich seines Ruhmes ähnlich ergangen wie später seinem großen Gießener Kollegen, JUSTUS VON LIEBIG, durch den dann in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts die Führung in der chemischen Forschung auf Deutsch-

land übergang. Dessen Name ist durch den LIEBIGschen Fleischextrakt und den LIEBIGschen Kühler¹, und z. T. auch durch seine neue Lehre von der Ernährung der Pflanze und der Bodendüngung unsterblich geworden, während doch seine Hauptverdienste auf dem Gebiete der organischen Chemie und der Ausbildung des chemischen Unterrichts durch Schaffung von geeigneten Laboratorien liegen.

MARGGRAF, der eigentlich Anorganiker war, hatte im Zusammenhang mit seinen Untersuchungen über Pflanzenaschen und anorganische Salze in einigen Pflanzen, z. B. der Runkelrübe, unter anderem auch das Vorhandensein von Rohrzucker festgestellt. Er hat diese Entdeckung ohne jede Aufmachung und in der gleichen bescheidenen Art wie die Ergebnisse

¹ Die heute noch gebräuchliche Form der Kühler ist von GÖTTLING (1794) empfohlen worden.

seiner anderen Forschungen publiziert; ein eingehenderes, späteres Studium seiner Veröffentlichungen hat dann ergeben, daß er auf Grund seiner Leistungen, besonders auf dem Gebiete der anorganischen Salze und der analytischen Chemie, als Vorläufer von SCHEELE und BERGMAN angesehen werden muß.

Da es nun aber zweihundert Jahre her ist, daß MARGGRAF diese erst viel später zu so großer Bedeutung gelangte Entdeckung bekanntgemacht hat, mag es angezeigt sein, näher darauf einzugehen.

Im Gegensatz zu der bis dahin üblichen chemischen Untersuchung der Pflanzen, wonach diese einfach einer trockenen Destillation unterworfen oder verascht und die Destillate bzw. die eventuellen Sublimata sowie die Asche selbst als Bestandteile der betreffenden Pflanzen angesehen wurden, hatte MARGGRAF dieselben mit Wasser ausgezogen und die so gewonnenen Extrakte nach Reinigung und Konzentration untersucht; so hatte er z. B. Salze der «Sauerklee säure» (Oxalsäure) und einiger Oxysäuren erhalten.

«Solches gab mir Gelegenheit, auch die Teile der Pflanzen, welche einen offenbar süßen Geschmack haben, hierauf zu untersuchen, und da fand ich, daß einige derselben nicht allein etwas Zuckerähnliches, sondern einen wahren, vollkommenen und dem gebräuchlichen bekannten, aus dem Zucker-Rohr bereiteten, vollkommen gleichen Zucker enthalten.»

Diejenigen Pflanzen, in deren Wurzeln MARGGRAF den «wahren Zucker» feststellte, waren hauptsächlich *Beta alba* = weißer Mangold und *Beta rubra* = roter Mangold oder rote Rübe, und «das vornehmste Kennzeichen, daß sie Zucker in sich halten, daß sie, wenn sie in Scheiben zerschnitten und getrocknet werden, nicht allein sehr süß schmecken, sondern auch, mit einem *Microscopio* betrachtet, kristallinische, dem Zucker gleich stehende weiße Teilchen hin und her auf sich eingesprenzt sehen lassen».

Und «da der Zucker ein Salz ist, welches sich in *Spiritu Vini* auflöst, so glaubte ich, daß durch denselben, besonders wenn er höchst rectificiert ist, der Zucker-Teil von den übrigen Teilen der Pflanzen, zum Besten abgesondert werden könnte» . . .

Ein Vorversuch mit reinstem Zucker und heißem rektifiziertem Weingeist ergab eine Zuckerlösung, aus der sich bei langem Stehenlassen in der Kälte der Zucker in Kristallen wieder ausschied, worauf MARGGRAF getrocknete und grobpulverisierte weiße Mangoldwurzeln ebenso behandelte und den darin enthaltenen Zucker als harte Kristalle in einer Ausbeute von ungefähr 8 % erhielt.

Da aber «diese Scheidungsart zu kostbar» war, schlug er den «ordinären Weg» ein, nämlich die Wurzeln auszupressen, den Saft durch Absitzenlassen zu klären, dann mit «Ochsenblut und dergleichen *gelatinosis*» zwecks weiterer Klärung zu «verschäumen», nach dem Kolieren einzudicken, worauf

nach genügend langem Stehenlassen der Rohrzucker auskristallisierte.

MARGGRAF hat seine Untersuchungen noch nach verschiedenen Richtungen abgerundet; so fand er, daß die extrahierten Rüben immer noch etwas Zucker enthalten, dessen Extraktion sich nicht mehr lohne, die aber, nach Vergärung desselben mit Weißbierhefe, mit Vorteil auf Branntwein verarbeitet werden können. Er konnte ferner feststellen, daß nur die Wurzeln Zucker enthalten und aus dem Kraut (Stengel und Blätter) sich nur pflanzensaure Salze extrahieren lassen.

Diese hier, zum Teil im Urtexte, angeführten, bedeutsamen Versuche finden sich in «ANDREAS SIEGMUND MARGGRAFS Chymischen Schriften, Zweiter Theil, Berlin 1767»; die Originalabhandlung über den Zucker ist aber schon 1747 in der «Histoire de l'Académie Royale des Sciences et Belles Lettres à Berlin» erschienen, unter dem Titel «*Expériences chimiques, faites dans le dessin de tirer un véritable sucre de diverses plantes, qui croissent dans nos contrées*». Dabei steht freilich noch «Traduit du Latin». Die erste deutsche Übersetzung ist bereits 1751 im «Hamburgischen Magazin» erschienen.

Da aber das lateinische «Uroriginal» nicht mehr aufgefunden werden konnte, müssen wir uns an das Jahr 1747 halten. Wenn man nun aber glaubt, daß diese Entdeckung MARGGRAFS großes Aufsehen erregt habe, irrt man sich; es war schon viel, wenn der Name des Entdeckers überhaupt in der damaligen chemischen Literatur genannt wurde. So schreibt z. B. HAGEN, ein Landsmann MARGGRAFS, in seinem bekannten «Lehrbuch der Apotheker Kunst» (Königsberg und Leipzig 1786, S. 124) vom Zucker, der «ein wesentliches Pflanzensalz» sei, daß ihn «auch manche inländische Pflanzen» enthalten, und bemerkt nur nebenbei: «... zwei Loth desselben erhielt Herr Direktor MARGGRAF aus einem Pfunde Mangoldwurzeln».

Zu jener Zeit, als MARGGRAF seine Entdeckung machte, stammte der meiste Rohrzucker, der nach Deutschland gelangte, aus Amerika, er wurde als Roh-Zucker importiert und in Europa raffiniert; gegen das Ende des 16. Jahrhunderts gab es auch in Deutschland schon Zuckerraffinerien, die erste 1573 in Augsburg. Dann wurde Hamburg der Hauptplatz der Zuckerraffination. 1686 versuchte der Große Kurfürst die Raffination in Preußen einzuführen, aber erst 1750 gelang dies Friedrich dem Großen.

Durch die napoleonischen Kriege konnte zwar der ostindische Rohrzucker wieder mit dem amerikanischen in Konkurrenz treten, aber infolge der durch Napoleon I. in Berlin 1806 dekretierten Kontinental Sperre trat eine solche Zuckerknappheit ein, daß man gezwungen war, sich nach Rohstoffquellen in Europa umzusehen.

Glücklicherweise war man aber nun bei der Entdeckung von MARGGRAF nicht stehengeblieben. Einer seiner Schüler und späterer Nachfolger im Amte (1782), der aus Genf stammende FRANZ CARL ACHARD (1753—1821), hatte dessen Arbeiten über die Gewinnung des Rohrzuckers aus den Rüben wieder aufgenommen und dann, nach dem Tode MARGGRAFS, auf seinem Gute in der Nähe Berlins im großen ausgeführt. Aber erst gegen das Ende des 18. Jahrhunderts waren die Versuche von ACHARD erfolgreich und erst 1801, als der König ihm ein Darlehen von 50 000 Talern zum Ankauf der Domäne Cunern in Schlesien gewährt hatte, konnte dort die erste Rübenzuckerfabrik erstellt und in Betrieb genommen werden. 1803 erschien dann in Breslau die «Anleitung zum Anbau der zur Zuckerfabrikation anwendbaren Runkelrüben und zur vorteilhaften Gewinnung des Zuckers aus denselben von F. C. ACHARD».

Diese Anleitung und die oben erwähnten «Expériences chimiques...» MARGGRAFS sind die beiden klassischen «Grundschriften» der Rübenzuckerfabrikation.

Literaturangaben

- OSTWALDS Klassiker der exakten Wissenschaften, Nr. 159; Verlag Engelmann, Leipzig 1907.
- ANDR. SIEGM. MARGGRAFS Chymische Schriften, Theil 1 & 2; Wever, Berlin 1761—67.
- E. O. v. LIPPMANN, Abhandlungen und Vorträge: Zur Geschichte der Naturwissenschaften, Bd. 1, pag. 261; Veit & Co., Leipzig 1906.
- HAGEN, Lehrbuch der Apothekerkunst; Bey G. L. Hartung, Königsberg und Leipzig 1786.
- H. SCHELENZ, Zur Geschichte der pharmazeutisch-chemischen Destilliergeräte; Julius Springer, Berlin 1911.

Die Internationale Chemische Union

Die letzte Vorkriegsversammlung der Internationalen Chemischen Union (I.C.U.) vereinigte im Jahre 1938 in Rom unter dem Vorsitze von Prof. NICOLA PARRAVANO gegen drei- bis viertausend Teilnehmer aus 25 Ländern. Über die in allen Teilen wohlgeungene Tagung wurde ausführlich berichtet¹. Wie ernst die internationale Lage damals eingeschätzt wurde, ließ wohl der Ausspruch von Prof. M. T. BOGERT erkennen, welcher bei der Behandlung des Themas «Chemie im Kriege» ausführte, daß wohl «die kommenden Kriege eher in den chemischen Laboratorien und anderen wissenschaftlichen Versuchsanstalten hinter der Front entschieden werden als durch Armee und Flotte».

Die Beziehungen zwischen den Gelehrten der verschiedenen Staaten konnten seither nur unter erschwerten Bedingungen aufrechterhalten werden, sofern sie nicht gänzlich zum Erliegen kamen. Die Schwierigkeiten sind zwar noch nicht völlig behoben, doch drückte wohl A. V. HILL von der Royal Society den Wunsch aller Vertreter unserer Wissenschaft aus mit den Worten: «Das Weltgeschehen hat mehr denn je gezeigt, daß die Wissenschaft nicht nur in ihrem eigenen Interesse eine internationale Vereinigung besitzen muß, sondern daß sogar die ganze Zukunft der Zivilisation von der engen Zusammenarbeit der Wissenschaftler in aller Welt berührt wird.»

Der Wiederaufbau der I. C. U.

Anläßlich einer Besprechung zwischen M. T. BOGERT und Sir ROBERT ROBINSON kamen die beiden

Gelehrten zur nämlichen Schlußfolgerung, daß die internationalen Beziehungen unter den Wissenschaftlern erneut angeknüpft werden müßten und daß die I.C.U. sich «wie ein Phönix aus der Asche» erheben sollte, um der Wissenschaft und der ganzen Menschheit beachtenswerte Dienste zu leisten.

Im Frühjahr 1945 berief der damalige Sekretär für Auswärtiges der Royal Society in London, Sir HENRI TIZARD, eine Zusammenkunft der Vorsitzenden der verschiedenen nationalen Komitees der I.C.U. ein.

Wie M. T. BOGERT ausführte², waren alle Teilnehmer der von Sir IAN HEILBRON geleiteten Tagung in London (8. Mai 1945) einstimmig der Ansicht, daß die I.C.U. von neuem ins Leben gerufen werden müsse und daß die Nachkriegsorganisation im allgemeinen derjenigen anzupassen sei, die vor dem Kriege bestanden hatte.

Die wertvollen Erfahrungen der letzten 26 Jahre, welche die I.C.U. gesammelt hatte, ihre vorzüglichen internationalen Beziehungen und ihre anerkannte Bedeutung durften keinesfalls preisgegeben werden. Diese Unterlagen mußten dem neuen Aufbau dienen. Sie mußten getragen werden von der warmherzigen und begeisterten Mitarbeit derjenigen Chemiker, die davon überzeugt sind, daß die I.C.U. der Entwicklung der Chemie und der Förderung der Zivilisation nützliche Dienste zu leisten vermag.

Als erste Aufgabe wurde erkannt, daß die Oberleitung wiederhergestellt werden mußte. So wurden zunächst die Vorsitzenden der verschiedenen Komitees, deren Mitglieder und Bureaux (mit Ausnahme der Deutschen und der Japaner) für die Zeitspanne

¹ «Schweiz. Chem.-Ztg.» Nr. 13/14, 191 (1938).

² «Chem. Eng. News», 24, 19, 2608 (1946).

bis zur nächsten Konferenz in ihren Ämtern bestätigt. Diese Zusammenkunft ist für die Zeit vom 21. bis zum 24. Juli 1947 vorgesehen und wird in London stattfinden.

Verschiedene Mitglieder der Tagung von 1938 in Rom sind allerdings ausgeschieden. So sind die früheren Präsidenten Prof. PARRAVANO und COHEN, ebenso Prinz CONTI gestorben. Der frühere Vizepräsident KUHN schied als Deutscher aus, der Vizepräsident VON EULER und der Generalsekretär GERARD waren zurückgetreten.

Der Posten des Präsidenten der Finanzkommission wurde LESLIE H. LAMPITT übertragen, das Generalsekretariat RAYMOND DELABY, dem Generalsekretär der Société Chimique de France. Als Vizepräsidenten traten an die Stelle von Dr. VON EULER TH. SVEDBERG (Upsala) und auf den Platz von Dr. KUHN der von der Moskauer Akademie der Wissenschaften vorgeschlagene ALEXANDER NESMEYANOV.

Vom 24. bis 27. Juli 1946 fand eine weitere Zusammenkunft des Vorstandes der I.C.U. im Hause der Royal Society in London statt, deren Präsident und zugleich Vizepräsident der I.C.U., Sir ROBERT ROBINSON, zur Tagung eingeladen hatte.

Unter dem Vorsitz von M. T. BOGERT, dem Präsidenten der I.C.U., fanden sich von den 23 zugehörigen Vereinigungen deren 19 ein, unter ihnen auch die Vertreter der Schweiz.

An dieser Tagung wurden die folgenden Punkte behandelt:

Wiederaufnahme der Beziehungen zwischen den Delegierten der angegliederten Organisationen und Erneuerung der persönlichen Verbindungen, die vor dem zweiten Weltkrieg so wertvoll waren. Sie stellen den besten Beitrag für den internationalen Frieden und die Sicherheit dar.

Behandlung der gegenwärtigen Probleme und Aufgaben, um die Delegierten mit der Lage der Union vertraut zu machen.

Genehmigung aller Maßnahmen, welche das Bureau seit der Tagung in Rom getroffen hat, und Erteilung der erforderlichen Vollmachten für die Zeit bis zur Eröffnung des XI. Kongresses in London.

Es sind genaue Angaben von den zahlreichen internationalen Kommissionen einzufordern über ihre Beiträge, welche sie der I.C.U. seit 1919 geleistet haben. Diese Unterlagen sind von Bedeutung zur Gewinnung neuer Mitglieder, zur Feststellung der nunmehr fälligen Zahlungen und zum Zwecke einer möglichst weitgehenden künftigen finanziellen Beihilfe.

Vorbereitungen für die 14. Konferenz und für den XI. Kongreß, welche vom 17. bis 24. Juli 1947 in London stattfinden sollen.

Bereinigung der Statuten und Reglemente der Union, soweit die bisherigen Erfahrungen es als wünschenswert erachten lassen.

Die Arbeit hat begonnen

Die verschiedenen Sitzungen, an welchen die angeführten Punkte behandelt wurden, hatten einen vollen Erfolg. So wurden die vordem genannten Mitglieder bestätigt, alle Akten, Beschlüsse usw. des Bureaus gutgeheißen und einstimmig genehmigt.

Der Rahmen des Komitees wurde erweitert durch fünf neue Mitglieder, d. h. die Herren Prof. BERNER (Norwegen), Prof. BRINER (Schweiz), Sir IAN HEILBRON (Großbritannien), Prof. KRUYT (Holland) und Prof. VOTOCEK (Tschechoslowakei).

Das erweiterte Komitee, das als «Aktions-Komitee» bis zur Eröffnung der 14. Konferenz arbeiten wird, umfaßt außer den genannten fünf neuen Mitgliedern die Herren: Präsident BOGERT (USA), die Vizepräsidenten BOUGAULT (Frankreich), DONY-HENAUULT (Belgien), NESMEYANOV (UdSSR), ROBINSON (England), SWAIN (USA), SWIETOSLAWSKI (Polen), SVEDBERG (Schweden) und TOMITCH (Jugoslawien). Generalsekretär ist DELABY (Frankreich), Präsident der Finanzkommission LAMPITT (Großbritannien). Ferner gehörte dem Aktions-Komitee der seither verstorbene frühere Präsident BILMANN (Dänemark) an. Dem Komitee wurden die erforderlichen Vollmachten zugestanden.

Die Tätigkeit der I.C.U.

Sie besteht zur Hauptsache in der Berichterstattung über die verschiedenen Arbeiten der internationalen Kommissionen und Komitees. Den bestehenden 15 Kommissionen wurden drei neue angegliedert:

Eine Kommission für die Chemie der Makromoleküle; eine weitere Kommission, welche geringe Mengen giftiger Substanzen in der industriellen Atmosphäre zu ermitteln hat; schließlich eine Kommission, die sich mit der Normalisierung der Laboratoriumsgeräte befaßt.

Alle die verschiedenen Kommissionen sind jetzt an der Arbeit. Sie reorganisieren sich, prüfen die verschiedenen Probleme, welche ihr Arbeitsgebiet betreffen, und bereiten ihre künftige Tätigkeit vor.

Die Komitees werden bestimmt werden, welche im Zusammenarbeiten mit den englischen Lokalvereinigungen alle nötigen Vorbereitungen zu treffen haben. Die Schwierigkeiten, welche die Unterbringung der Teilnehmer an dieser Tagung und ihre Verpflegung mit sich bringen werden, wurden nicht außer acht gelassen. Es zeigte sich aber, daß allseitiger guter Wille dazu beitragen wird, diese Schwierigkeiten zu überwinden. Zudem ist eine internationale Vereinigung, wie die I.C.U., welche nur der Allgemeinheit dienen will, in einer besseren Lage als ein nationales Komitee. Die I.C.U. wird daher volle Unterstützung von allen Seiten finden. A. E b e r t

Union Internationale de Chimie

XI^e Congrès de Chimie pure et appliquée
14^e Conférence de l'Union Internationale de Chimie,
organisation à laquelle la Suisse a adhéré

17 au 24 juillet 1947 à Londres

Les travaux du Congrès sont répartis entre les sections suivantes:

1. Inorganic and Geo-Chemistry; 2. Physical Chemistry; 3. Organic Chemistry; 4. Biochemistry; 5. Chemistry in relation to Agriculture and Applied Botany; 6. Chemistry in relation to Applied Zoology and Veterinary Science; 7. Chemistry in relation to Food and Nutrition; 8. Chemistry in relation to Medicine and Therapeutics; 9. Chemistry in relation to Fuel, Power and Transport; 10. Chemistry in relation to Natural and Artificial Textiles; 11. Chemistry in relation to Plastics, Glass and Ceramics; 12. Chemistry in relation to Metals; 13. Chemical Engineering.

Le programme comprend en outre des Assemblées générales avec Conférences et une partie récréative avec réception, banquets et excursions dans Londres et ses environs.

Pour renseignements, inscriptions et annonces de communications à l'une des sections du Congrès, écrire à l'une des adresses suivantes:

Prof. E. BRINER, Président du Conseil de Chimie Suisse, Ecole de Chimie, Genève

Prof. H. GOLDSTEIN, Président de la Société Suisse de Chimie, Ecole de Chimie, Lausanne

Dr. R. VIOLLIER, Président de la Société Suisse de Chimie analytique et de Chimie appliquée, Chimiste cantonal, Bâle

Dr. E. GANZONI, Secrétaire de la Société Suisse des Industries Chimiques, Claridenstraße 35, Zurich

P.-D. Dr. H. MOHLER, Président de l'Association professionnelle suisse des Chimistes, Milchbuckstraße 54, Zurich 6

Le programme de la Conférence de l'Union Internationale de Chimie comprend des Assemblées des Délégués des différents pays ayant adhéré à l'Union, des Réunions du Conseil de l'Union et des Séances des 18 Commissions internationales de chimie créées par l'Union.

Pour renseignements concernant spécialement la Conférence de l'Union Internationale de Chimie, s'adresser au Professeur E. BRINER (adresse ci-dessus).

Chronique Chronik Cronaca

Ausbildung der Textilchemiker. Der Kantonsrat von Zürich genehmigte einen Kredit von Fr. 445 000 zur Schaffung einer Ausbildungsstätte für Textilchemiker an der Fachschule für Chemie des Technikums Winterthur. Der Kredit ist für Bauarbeiten und hauseigene Installationen bestimmt. Für Maschinen und Apparate stellte die Industrie einen Betrag von Fr. 350 000 zur Verfügung.

Expertenkurs für Laborantenprüfungen. Vom BIGA wurde am 3. und 4. März 1947 in der CIBA Aktiengesellschaft Basel ein Instruktionkurs für Fachexperten an Lehrabschlussprüfungen im Laborantenberuf durchgeführt, der von rund 30 Experten aus der ganzen Schweiz besucht war. Referate hielten Ing. EGLI vom BIGA sowie Dr. KAMBLI, Dr. ISCHER und P. SIEGRIST vom Basler Expertenkollegium. Nach einem einleitenden Referat von Dr. CH. SIMON, Basel, wurde der Entwurf für ein neues Prüfungsreglement diskutiert. Auch im neuen Reglement soll am Grundsatz, daß der Laborant ein «Gehilfe» des wissenschaftlich tätigen Personals ist, festgehalten werden. Der bereinigte Entwurf wird vom BIGA den zuständigen kantonalen Behörden und interessierten Berufsverbänden zur Vernehmlassung unterbreitet.

Ehrung. Die medizinische Fakultät der Universität Bern ernannte Prof. Dr. E. J. COHN von der Harvard Medical School in Boston «wegen seiner großen Verdienste um die Erforschung und Reindarstellung der Eiweißkörper des menschlichen Blutes, Forschungen, welche neue Aspekte in der Therapie eröffnen,» zu ihrem Ehrendoktor.

Prof. Dr. R. BURRI, alt Vorstand der Eidgenössischen Milchwirtschaftlichen und Bakteriologischen Anstalt Liebefeld-Bern, wurde vom Exekutivausschuß des IV. Internationalen Mikrobiologenkongresses (Kopenhagen, 20.—26. Juli 1947) zum Präsidenten der Sektion für milchwirtschaftliche und Nahrungsmittel-Mikrobiologie ernannt.

Prof. Dr. Emil Abderhalden, Ordinarius für physiologische Chemie an der Universität Zürich, beging am 9. März

seinen 70. Geburtstag. Der aus Oberuzwil stammende Gelehrte studierte an der Universität Basel und habilitierte sich 1904 in Berlin. Im Jahre 1911 wurde er nach Halle berufen, wo er lange Jahre wirkte und internationalen Ruf in den Gebieten der Physiologie und Sozialhygiene erlangte. Vor bald zwei Jahren kehrte Prof. ABDERHALDEN in die Schweiz zurück. — Der Zürcher Regierungsrat hat dem Wunsche von Prof. ABDERHALDEN Folge geleistet und ihn aus dem Amte entlassen unter gleichzeitiger Ernennung zum Honorarprofessor.

Ordinariat für Pharmakologie. Der Regierungsrat hat Prof. Dr. HANS FISCHER, bisher Extraordinarius für Pharmakologie an der Universität Zürich, zum Ordinarius befördert.

Titularprofessor Dr. Ernst Brandenberger, P.-D. an der ETH und Abteilungsleiter an der EMPA wurde vom Bundesrat zum a. o. Professor für allgemeine Metallkunde gewählt.

Dr. Wilfried Ritter, Bakteriologe an der Milchwirtschaftlichen und Bakteriologischen Anstalt Liebefeld-Bern, ist vom Bundesrat zum Adjunkten 1. Klasse derselben Anstalt befördert worden.

Hans Keßler, ing. agr., bisher Adjunkt 2. Klasse, und Dr. SAMUEL BLUMER, Entomologe 1. Klasse, wurden vom Bundesrat zu Adjunkten 1. Klasse bei der Eidgenössischen Versuchsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau Wädenswil befördert.

Alkohol-Kommissionen. Der Bundesrat wählte als Mitglied der Alkoholfachkommission an Stelle des demissionierenden alt Staatsrats Dr. PORCHET als neues Mitglied Staatsrat Dr. R. RUBATTEL in Lausanne. An Stelle des verstorbenen Ständerats Dr. A. SUTER (Schwyz) wurde Ständerat Dr. J. VIELI (Chur) als Ersatzmann der Alkoholkurs-Kommission gewählt.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes
Communications de l'Association professionnelle suisse des Chimistes
Comunicazioni dell'Associazione professionale svizzera dei Chimici

Präsident/Président : P.-D. Dr. H. Mohler, Stadtchemiker,
 Zürich
 Vize-Präsident/Vice-Président: Dr. A. Ferrero, 1, Avenue de
 Miremont, Genève
 Kassier/Caissier: W. Burri, Blochmonterstraße 3, Basel
 Sekretär/Secrétaire : Dr. Franz Moser, Hausen-Brugg
 Stellenvermittlung/Service de placement: Dr. E. Scheurer,
 8, Rue de l'ancien Stand, Montreux

Beitriffs-Anmeldungen und Adressen-Änderungen sind an den Sekretär zu richten. Jahresbeitrag Fr. 12.—, Studenten Fr. 8.—, Firmenmitglieder Fr. 20.—. Abonnementsbestellungen von Nichtmitgliedern auf die CHIMIA sind an den Kassier erbeten.
 Les demandes d'admission et avis de changement d'adresse sont à envoyer au Secrétaire. Cotisation annuelle fr. 12.—, étudiants fr. 8.—, membres collectifs fr. 20.—. Les demandes d'abonnement à CHIMIA, pour les non-membres, sont à adresser au Caissier.

Protokoll über die Generalversammlung 1947

Samstag, den 22. Februar, in Winterthur

Werkbesichtigung bei Gebrüder Sulzer AG.

Am Vormittag wurde die Maschinenfabrik der Gebrüder Sulzer AG. besichtigt. Namens der Geschäftsleitung wurden die Teilnehmer von Herrn Dr. OEDERLIN begrüßt, Herr Ing. MARTINAGLIA sprach über Entwicklung und Erzeugnisse der Firma, Herr OBERING, EGLOFF über Erzeugnisse für die Verfahrenstechnik.

Geschäftliche Sitzung im Schloß Wülflingen

Der Präsident, Herr P.-D. Dr. H. MOHLER, eröffnete die Sitzung um 14.30 Uhr. Die in CHIMIA 1, 41, 1947, mitgeteilte Traktandenliste wird genehmigt und die Herren Dr. HENZI und WILDT als Stimmzähler bezeichnet. Herr MEIER übernimmt das Protokoll. Der Präsident stellt fest, daß die Einladung statutengemäß erfolgte. Die GV ist somit nach Gesetz und Statuten beschlußfähig. Es sind 71 Mitglieder anwesend.

1. Bericht des Präsidenten

An der am 10. März 1946 im Kongreßhaus in Zürich abgehaltenen o.GV stellte Herr Dr. CH. SCHWEIZER sein Mandat als Präsident zur Verfügung. Als er im Jahre 1940 das Präsidium übernahm, war die Zahl der Mitglieder auf 45 gesunken. Herr Dr. SCHWEIZER erkannte richtig, daß dem Hauptzweck des Verbandes, der Pflege der Berufsinteressen, eine viel breitere Basis gegeben werden sollte und daß dazu die Fortbildung des Chemikers gehört. Durch Veranstaltung von Vorträgen und Kursen, in Verbindung mit einer von Herrn SCHÜRMANN durchgeführten systematischen Werbung, wurde das Interesse für den Verband wieder wacherufen und so konnte der Präsident bei seinem Rücktritt erfreulicherweise feststellen, daß die Mitgliederzahl am 10. März 1946 auf über 400 angestiegen war. Neben dem Präsidenten stellte auch der Sekretär, Herr Dr. P. LANZ, sein Mandat zur Verfügung. Als neuer Präsident wurde der Berichterstatter und als weitere Mitglieder des Vorstandes wurden die Herren W. R. BURRI, Dr. A. EBERT, Dr. A. FERRERO, R. MEIER, Dr. F. MOSER und Dr. CH. SCHWEIZER gewählt. Herr Dr. SCHWEIZER wurde für die erfolgreiche Förderung des Verbandes zum Ehrenmitglied ernannt. An der gleichen Generalversammlung fand die Statutenrevision statt. Das ausführliche Protokoll erschien in der «Schweizer Chemiker-Zeitung».

Konstituierung des Vorstandes. Am 31. März trat der engere Vorstand in Zürich zu einer Sitzung zusammen, die in erster Linie zur Erfüllung der formaljuristischen Bestimmung über die Präsidialübergabe einberufen worden war. Bei diesem Anlaß wurde auch der Vorstand wie folgt konstituiert:

Herr Dr. FERRERO: Vize-Präsident
 Herr BURRI: Kassier
 Herr Dr. MOSER: Sekretär

Herr Dr. SCHWEIZER steht als a. Präsident dank seiner großen Erfahrung dem Präsidenten zur Seite. Herr Dr. EBERT widmete sich im Berichtsjahr wie bisher vorwiegend der Zeitschrift und steht von Fall zu Fall zur Verfügung des geschäftsführenden Vorstandes, während Herr MEIER die Zusammenarbeit mit Kassier und Sekretär übernimmt.

A. o. GV in Basel. Am 15. September fand in Zürich eine weitere Sitzung des geschäftsführenden Vorstandes statt zur Diskussion der Frage der Herausgabe eines eigenen Verbandsorganes und der Organisation des Kurses über optische Methoden in Basel. Es wurde beschlossen, im Zusammenhang mit diesem Kurs eine a.o.GV einzuberufen, die am 19. Oktober nachmittags in Basel stattfand; am Vormittag des gleichen Tages trat der Gesamtvorstand zu einer Sitzung zusammen.

An der a.o.GV wurde einstimmig beschlossen, ein eigenes, für alle Mitglieder obligatorisches Verbandsorgan herauszugeben, dessen Abonnement im Mitgliederbeitrag eingeschlossen ist. Der Vorstand erhielt die Ermächtigung, mit einer Druckerei und einer Annoncenverwaltung Verträge abzuschließen. Ferner wurde eine dem Vorstand unterstellte Redaktionskommission mit dem Berichterstatter als Präsident gewählt und der Vorstand befugt, diese Kommission zu erweitern. Das in Abwesenheit des Sekretärs von Herrn Dr. P. LANZ verfaßte Protokoll ist in Nr. 1 der inzwischen ins Leben gerufenen Verbandszeitschrift CHIMIA, über die unter Traktandum 5 noch besonders referiert werden wird, publiziert worden.

Kurs über optische Methoden. Der am 19. und 20. Oktober im Physikalischen Institut der Universität Basel durchgeführte Kurs über optische Methoden wurde von etwa 150 Teilnehmern, wovon rund 100 Verbandsmitglieder und rund 50 Gäste, besucht. Referate über die am Kurs gehaltenen Vorträge sind in Nr. 1 der CHIMIA erschienen.

Redaktionskommission. Die Redaktionskommission wurde durch die Wahl der Herren Prof. Dr. A. VON ZEERLEDER, Neuhausen, Prof. Dr. E. CHERBULIEZ und Dr. G. MALET, beide Genf, erweitert. Die Kommission trat am 14. Dezember in Zürich erstmals zusammen.

Mehrere Besprechungen fanden im Hinblick auf die Zeitschrift mit den Herren Dr. EBERT und BURRI in Basel statt, jeweils im Anschluß an die Vorlesungen des Präsidenten an der dortigen Universität.

Mitgliederbestand. Im Bericht für 1945 konnte Herr Dr. SCHWEIZER ein erfreuliches Ansteigen unserer Mitgliederzahl von 135 auf 328 feststellen. Der Anstieg hielt auch im Berichtsjahr an, indem Ende 1946 unserem Verband 503 Mitglieder angehörten. Leider haben wir den Verlust

von Herrn Dr. F. MÜLLER, Basel, zu beklagen, sieben Mitglieder sind verreist und waren bisher nicht zu erreichen, die Aufnahme eines Mitgliedes konnte wegen ungenügenden Studienausweises nicht bestätigt werden, so daß der Effektivbestand 494 Mitglieder beträgt.

Der Zuwachs geht weiter; heute sind wir in der Nähe von 600 angelangt. Herr Prof. Dr. P. KARRER, der uns 1945 bei Anlaß des 25jährigen Verbandsjubiläums mit einem Festvortrag beehrte und nun für die erste Nummer der CHIMIA einen Leitartikel zur Verfügung stellte, hat ebenfalls den Beitritt erklärt, desgleichen der derzeitige Präsident der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, Herr Prof. H. GOLDSTEIN, ferner die Herren Professoren TREADWELL, REICHSTEIN und FIERZ. Wir freuen uns aber auch an den vielen andern Chemikern, die sich mit uns zusammengeschlossen haben. Besondere Freude bereiten uns die Studenten der Hochschulen und der Techniken Burgdorf und Winterthur, die durch ihren Beitritt zeigen, daß sie schon frühzeitig an der Gestaltung ihres späteren Berufslebens mitarbeiten wollen. Dankbar sind wir ebenfalls den Firmenmitgliedern, die uns durch den Beitritt ihre Sympathie bekunden.

Beim Überblicken der Mitgliederverhältnisse dürfen wir feststellen, daß der SCHV in wenig mehr als zwei Jahren den Bestand seiner Mitglieder von 135 auf fast 600 erhöhen konnte und zu einer kraftvollen Organisation geworden ist. Wir sind uns bewußt, daß unser Verband für den Chemikerstand damit eine große Verantwortung übernommen hat.

Beziehungen zu anderen Gesellschaften. Der Präsident nahm an der Jahresversammlung der Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie in Solothurn teil und wohnte in Basel einer Sitzung des BIGA zur Normierung der Laborantenprüfungen bei. Der Vize-Präsident vertrat uns am 20. Kongreß für Industrielle Chemie in Paris. Sein Bericht lautet:

Tenu à Paris du 22 au 28 septembre 1946, ce Congrès a connu un succès sans précédent, grâce à son impeccable organisation et à la valeur des travaux présentés. 21 nations du monde entier y étaient représentées — dont la Suisse — et 1250 congressistes ont pris part à ses travaux, visites d'Usines et excursions. Grâce à la Société de Chimie Industrielle de France — organisatrice du Congrès —, grâce à son distingué Président, M. ROBERT BIENAIMÉ, et à son Comité, les délégués officiels et les congressistes ont reçu un accueil inoubliable. En plus de l'intérêt scientifique et technique très grand des réunions générales et des séances des 19 sections, ce XX^e Congrès de Chimie Industrielle a permis de renouer, très heureusement, d'excellentes et très cordiales relations internationales, entre savants de divers pays, notamment entre la Suisse et la France. Votre délégué s'est efforcé, depuis, de maintenir ces heureux contacts.

Korrespondenzen. Im Jahre 1946 führte der Vize-Präsident 52, Herr Dr. SCHWEIZER 319, der Sekretär 240 (ohne Protokolle und gedruckte Zirkulare) und der Präsident 314 Korrespondenzen.

Einem Verband von bald 600 Mitgliedern vorzustehen, ist eine große und schöne, aber auch die letzte freie Minute beanspruchende Aufgabe und so kann der ganze Vorstand auf ein vollgerütteltes Maß Verbandsarbeit zurückblicken. Ohne die stets hilfsbereite Mitarbeit der Kollegen im Vorstand, aber auch der beiden Damen des Sekretariats in Hausen und von Herrn SCHÜRMANN der Firma Mosse hätte der Präsident seine Aufgabe nicht erledigen können. Für diese wertvolle Mitarbeit möchte ich an dieser Stelle den herzlichsten Dank aussprechen.

Der Bericht wird von der GV einstimmig genehmigt, ebenso das Protokoll von Herrn Dr. P. LANZ über die a. o. GV in Basel.

2. Bericht des Kassiers und der Rechnungsrevisoren

Der Kassier, Herr BURRI, erstattet Bericht über die Rechnungsführung des abgelaufenen Jahres und stellt dabei fest, daß auch weiterhin genügend Mittel zur Verfügung stelen, um die Geschäfte in bisheriger Weise fortzuführen. Die Rechnungsrevisoren bestätigen die Richtigkeit der Eintragungen und beantragen, die Rechnung zu genehmigen und dem Kassier Decharge zu erteilen. Der Bericht wurde in Abwesenheit der Rechnungsrevisoren von Herrn MEIER verlesen.

Die Berichte von Kassier und Rechnungsrevisoren werden unter Verdankung der geleisteten Arbeit einstimmig genehmigt und dem Kassier Decharge für das Jahr 1946 erteilt.

3. Festsetzung des Jahresbeitrages

Um Mittel für planende Arbeiten, z. B. Schaffung einer Sozialkommission, zur Verfügung zu haben, beantragt der Präsident namens des Vorstandes eine Erhöhung des Jahresbeitrages für ordentliche Mitglieder und für Firmenmitglieder unter Belassung des jetzigen Beitrages für Studenten, und zwar für

ordentliche Mitglieder von Fr. 12.— auf Fr. 15.—,
Firmenmitglieder von Fr. 20.— auf Fr. 25.—,
studierende Mitglieder Fr. 8.— (gleichbleibend).

Die Herren Dr. KAISER und Dr. BÆRLOCHER unterstützten den Antrag, Herr Dr. BÆRLOCHER findet jedoch die Erhöhung des Firmenmitgliederbeitrages zu gering, die Herren Dr. SCHWEIZER, Dr. JAAG und Dr. EBERT sind gegen eine weitere Erhöhung. Schließlich wurde dem Antrag des Präsidenten zugestimmt, in der Meinung, daß der Beitrag von Fr. 25.— für Firmen als Mindestbeitrag zu betrachten sei.

4. Bericht über die Stellenvermittlung

Herr Dr. SCHEURER gab über die Tätigkeit der Stellenvermittlung nachstehende Statistik.

	1943	1944	1945	1946
Gemeldete Stellen	156	160	291	403
Versandte Plis	28	34	45	51
Stellensuchende				
Jahresanfang	10	19	13	30
Zuwachs	18	14	38	55
Jahresende	28	33	51	85
Ausgeschiedene				
in Stellung				27
gestorben				1
desinteressiert				6
unbekannte Adresse				3
total	9	20	21	37
Bestand am Jahresende	19	13	30	48

Von den Ende 1946 gemeldeten Stellensuchenden waren 35 Schweizer, 2 Schweizerinnen, 9 Ausländer oder Staatenlose, 2 Ausländerinnen. Herr Dr. SCHEURER äußert den Wunsch, offene Stellen der Stellenvermittlung des SCHV bekanntzugeben, bevor sie in der Tagespresse ausgeschrieben würden, und setzt sich für ältere Chemiker ein, für die es immer schwieriger werde, eine geeignete Stelle zu finden.

Dem Bericht folgte eine ausgiebige Diskussion. Herr Dr. WIESER betonte, daß im Staatsdienst die Pensionskasse das Hindernis zur Anstellung älterer Chemiker bilde. Herr Dr. BÆRLOCHER regt an, die Firmen in regelmäßigen Zwischenräumen durch Zirkular auf die Stellenvermittlung des SCHV hinzuweisen. Herr Dr. KAISER wünscht Auskunft über die Beiträge, die Stellensuchende an den SCHV zu entrichten haben. Es sind dies 5% vom ersten Monatslohn, gleichgültig, ob die Stelle durch den SCHV vermittelt oder durch

eigenen Einsatz erhalten wurde. Der Präsident betont, daß die Beiträge nur der Deckung der Unkosten dienen sollen. Ferner stellt der Präsident in Aussicht, die Frage zu prüfen, wie Herr Dr. SCHEURER entlastet werden könne.

Hierauf wird der Bericht einstimmig genehmigt unter Verdankung der großen Arbeit, die Herr Dr. SCHEURER durch die Leitung der Stellenvermittlung dem SCHV leistet.

5. CHIMIA

Der Präsident erstattet über die neue Zeitschrift nachfolgenden Bericht.

Anläßlich der a.o.GV wurde der Vorstand ermächtigt, zwecks Herausgabe einer eigenen Zeitschrift mit einer Druckerei und einer Annoncenverwaltung Verträge abzuschließen. Als Vertragspartner wählte der Vorstand Sauerländer & Co., Aarau, und Mosse AG., Zürich und Basel. Ein weiterer Vertrag, der sich aus den beiden anderen direkt ergibt, erfolgte mit dem Rascher-Verlag in Zürich. Die Firma Rascher übernahm den Kommissionsverlag der CHIMIA für den Buchhandel und stellte dafür das Erscheinen ihrer eigenen Zeitschrift ein, mit der Verpflichtung, solange dieser Vertrag besteht, weder unter dem gleichen Namen noch unter einem anderen Titel und in anderer Form irgendeine Zeitschrift herauszugeben, welche die CHIMIA konkurrenzieren könnte. Unsererseits wurde der Firma Rascher ein Vorzugsrecht eingeräumt, falls wir uns entschließen sollten, die CHIMIA nicht mehr auf eigene Rechnung herauszugeben. Dieser Vertrag liegt im Interesse beider Parteien, unserem Verband wurden dadurch 600 bis 700 freie Abonnenten zugeführt. Der Vorstand zögerte daher nicht, auch diesen Vertrag abzuschließen.

Einige Worte zur neuen Zeitschrift. CHIMIA ist eine lateinisierte Übersetzung des Wortes «Chemie». Von Herrn Dr. SCHWEIZER wurde CHYMIA angeregt, im Sinne von PARACELsus. Nach einem Gedankenaustausch mit Kollegen wählten wir CHIMIA, das allgemein verständlich und auch dem Sprachempfinden unserer welschen Kollegen angepaßt ist. CHYMIA erschien auch als zu alte Sprachform. Ein Untertitel wurde weggelassen, weil die Gebiete, die wir pflegen, sehr umfangreich und ausdehnbar sind.

Im Zeitschriftenwesen wird heute das A-4-Format bevorzugt. Die Schweizerische Normenvereinigung gab eine Ordnungsleiste für die Gestaltung von Zeitschriften heraus, die wie für andere neue Zeitschriften auch für uns wegleitend war. Von der Schweizerischen Vereinigung für Dokumentation wird ebenfalls eine Einheitlichkeit im Zeitschriftenwesen angestrebt, und es liegt im schweizerischen Interesse, wenn wir diese Bestrebungen mit der CHIMIA unterstützen. Die Farbe stellt in Beziehung zu SAUERLÄNDER. SAUERLÄNDER gab einige wissenschaftliche Bücher in Grün heraus, weshalb wir dem Vorschlag dieser Firma, Grün zu wählen, zustimmten.

Aus der Einführung in der ersten Nummer ergibt sich die Zielsetzung der Zeitschrift. Die CHIMIA will der Fortbildung des Chemikers (und anderer Berufsarten) dienen, sie orientiert über Fortschritte der wissenschaftlichen und praktischen Chemie, über Wirtschafts-, Patent-, Berufs- und Standesfragen und will den Chemiker auch durch Referate, Rezensionen, Sitzungs- und Verhandlungsberichte auf dem laufenden halten. Wir möchten eine Zeitschrift, die der großen Bedeutung der Chemie für das schweizerische Wirtschaftsleben angemessen ist. Da die schweizerische chemische Industrie internationale Bedeutung besitzt, muß unsere Zeitschrift bei aller Betonung der praktischen Seite doch so redigiert sein, daß sie einem internationalen Maßstab standhält. Wir dienen damit der schweizerischen chemischen Industrie in ihrer Gesamtheit, die heute ein erst-rangiger Wirtschaftsfaktor ist, und fördern auch das Ansehen unseres Verbandes.

Bei dieser Zielsetzung war es ganz besonders wertvoll, daß wir die CHIMIA mit der Arbeit von Herrn Prof. Dr. P. KARRER, «Vitamine als Bausteine von Fermenten», eröffnen durften. In folgenden Nummern sollen auch technologische Fragen in vermehrtem Maße behandelt werden. Nachdem erst zwei Nummern vorliegen, dürfte eine Diskussion darüber, ob das gesteckte Ziel erreicht ist, noch verfrüht sein. Zuhanden der Redaktionskommission bin ich gerne bereit, jederzeit Anregungen und Wünsche über die Gestaltung der Zeitschrift entgegenzunehmen, die zweckmäßig schriftlich eingereicht werden.

Von den verschiedenen Gratulationen, die bei Anlaß des Erscheinens der Zeitschrift eingingen, sei die von Herrn Prof. FICHTER, dem Präsidenten der Redaktionskommission unserer Schwesterzeitschrift, besonders erwähnt. Mit dem Wunsche für eine erfreuliche Entwicklung der CHIMIA gibt Herr Prof. FICHTER der Hoffnung Ausdruck, daß wir friedlich nebeneinander den Schweizer Chemikern dienen werden. Das ist auch unser Wunsch und unser Ziel!

In der Aussprache dankte Herr Dr. SCHWEIZER dem Präsidenten für die große Arbeit, die bei der Schaffung der neuen Zeitschrift geleistet werden mußte und erklärte, daß es der Präsident in der vorangegangenen Vorstandssitzung kategorisch abgelehnt hat, irgendwelche Entschädigung dafür anzunehmen. Herr Dr. BÄRLOCHER regt an, die Referate nur einseitig zu bedrucken, damit sie zur Registrierung herausgeschnitten werden könnten. Der Präsident bemerkt, daß eine ähnliche Anregung von Herrn Dr. KAISER für die Patente vorliege. Herr Dr. AMMANN regt an, die Referate mit der DK-Klassifikation zu versehen. Der Präsident bemerkt, daß noch einige drucktechnische Fragen zu studieren seien und nimmt die verschiedenen Anregungen zur Prüfung entgegen. Herr Dr. SCHWEIZER gibt einige Aufklärungen über die von ihm bearbeitete Rubrik «Referate». Anfänglich habe Mangel an Referaten bestanden, heute sei man der beschränkten Platzverhältnisse wegen gezwungen, Referate zurückzuweisen. Die Referate würden nach einem bestimmten Prinzip ausgewählt. Allgemein kam in der Diskussion zum Ausdruck, daß die CHIMIA große Zustimmung gefunden hat.

Auf Antrag des Präsidenten wird der Vorstand ermächtigt, für die Beiträge in die CHIMIA ein Zeilenhonorar auszurichten, dessen Höhe in die Kompetenz des Vorstandes fällt. Außerdem stimmte die GV dem Antrag zu, dem Kassier für seine große Mehrarbeit, die ihm durch die verbandseigene Zeitschrift erwachsen ist, zu entschädigen, wobei sich die Entschädigung auf die durch die freien Abonnenten erwachsene Mehrarbeit bezieht. Auch diesem Antrag wurde einstimmig zugestimmt.

6. Reglement für Kommissionen

Der Präsident stellt den Antrag, den Vorstand zur Aufstellung eines Reglements für Kommissionen zu ermächtigen. Nach einem solchen Reglement soll der Vorstand befugt sein, neben der Redaktionskommission andere Kommissionen, z. B. eine Sozialkommission, zu ernennen. Die GV stimmt diesem Antrag einstimmig zu.

In diesem Zusammenhang gibt der Präsident bekannt, daß wegen der erforderlichen Eintragung des Verbandes in das Handelsregister bereits wieder an eine Revision der Statuten herantreten werden muß. Die GV nimmt in zustimmendem Sinne davon Kenntnis.

7. Verschiedenes

Im Interesse der Kosteneinsparung beantragt der Präsident, daß Einladungen zu Versammlungen, Sitzungen, Veranstaltungen, Kursen usw. nur noch durch die CHIMIA als offizielles, für alle Mitglieder obligatorisches Verbandsorgan erfolge, unter Einhaltung der statutarischen Fristen. Die GV stimmt dem Antrag einstimmig zu.

Ferner beantragt der Präsident, den Vorstand zu ermächtigen, die Frage der Schaffung einer eigenen Geschäftsstelle des SCHV zu prüfen und Bericht und Antrag einzubringen. Auch diesem Antrag stimmt die GV einstimmig zu. Herr Dr. FERRERO betont die großen Aufgaben, die dem Verband bevorstehen, besonders in bezug auf die Verteidigung von Standesinteressen.

Herr Dr. KAISER äußert den Wunsch, daß sich der SCHV bemühe, zur Mitarbeit bei der Revision des Patentgesetzes herangezogen zu werden. Der Präsident nimmt diese Anregung entgegen und beantragt, Herrn Dr. KAISER als unseren Vertreter in dieser Kommission zu bestimmen. Die GV stimmt zu.

Weiter regt Herr Dr. KAISER an, Rechnung und Budget vervielfältigt an der GV aufzulegen. Dieser Anregung kann ohne weiteres entsprochen werden.

Herr Dr. BÆRLOCHER bittet, bei Büroarbeiten auch die Schreibstube der Auslandschweizer zu berücksichtigen.

Damit ist die Traktandenliste erschöpft und der Präsident schließt die Sitzung um 16.30 Uhr mit dem Dank für das Vertrauen und die wertvolle Mitarbeit der Anwesenden.

Der Präsident: P.-D. Dr. H. Mohler
Der Protokollführer: R. Meier

Neue Mitglieder

Pallmann H., Prof. Dr., Vorstand des agrikuturchem. Institutes ETH, Zürich
Aebi H., stud. chem. TW, Heimatstr. 8, St. Gallen
Berther C., stud. chem., Storchengasse 3, Chur
Brandenberger E., Dipl. Chem., Aebnitstr. 62, Gümligen BE
Blaß Ulrich, stud. phil. II, Lehfrauenweg 1, Zürich
Bourquenez J., stud. chem. ETH, Boncourt (J. B.)
Burkhard M., stud. chem. TB, Forstmatt, Solothurn
Fehlmann F., Dr. chem., Kahlstr. 12, Basel
Frech W., stud. ing. chem., Wielsteinstr. 42, Frauenfeld
Genge Heinz, stud. chem. TB, Tiefenmösli 7, Ostermündingen
Gubser H., Dr. sc. nat., Gotthardstr. 2, Basel

Hübner W., Dipl. Ing. Chem., Turgi AG
Jahn R., Dr., Kantonschemiker, Muesmattstr. 19, Bern
Kobler A., Assistent ETH, Hadlaubstr. 29, Zürich 7
Kreis K., stud. chem., Ermatingen TG
Kramer H., Dr. chem., Belp
Kupfer R., Dipl. Ing. Chem., Hadlaubstr. 43, Zürich 6
Leutwyler F., Dr., Asylstr. 104, Zürich 7
Lutz O., stud. chem. TB, Post Tägerwilen TG
Manz W., cand. chem., Marthalen ZH
Meyer J., Dr., Techn. Dir., 9, Rue de la Paix, Renens/Lausanne
Niffenegger R., stud. chem. TB, Kirchberg 3
Oberlin H., Dr., Käferholzstr. 36, Basel
Perriard Ch., Dr., Petit Chasseur, Sion
Pfiister R., stud. chem., 24, Rue de la Confédération, Genève
Rentsch W., Chemiker, Im Grund, Affoltern am Albis
Ritschard Werner, stud. chem., Hess-Str. 7, Gümligen
Saemann R., stud. chem. Univ. Zeh., Landhausweg 5, Aarau
Schaufelberger J., Dr., Hirzbrunnenstr. 20, Basel
Schenkel-Rudin H., Dr., Föhrenstr. 6, Neuwelt BL
Schlaeppi F., stud. chem. TB, In den Ziegelhöfen 129, Basel
Schweizerhall, Säurefabrik, Schweizerhalle BL
Stäuble M., Dr., Spalenring 91, Basel
v. Steiger J., Dr., c/o. A. Fischer, Josefstr. 42, Zürich 5
Theiler H., stud. chem. TB, Zähringerstr. 31, Bern
Tottoli Giov., Ing. Chem., Bäumlhofstr. 143, Basel
Widmer W., Dr. chem., Bäumlhofstr. 98, Basel
Wikler E., cand. ing. chem., Case-Ville 2421, Lausanne
Winkler W., stud. chem. TW, Brühlbergstr. 45, Winterthur
Waldmeyer H., stud. chem. TW, Möttelistr. 32, Winterthur
Zehender F., Dr. phil. II., Streulistr. 74, Zürich 7
Zimmermann K., stud. chem. ETH, Spreitenbach AG
Boller A., stud. ing. chem., Rosenbergstr. 39, Wallisellen
Kißling B., stud. chem. TW, Buelrainstr. 5, Winterthur

Begründete Einsprachen sind laut Art. 3 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des SCHV zu richten.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Chemische Gesellschaft, Physikalische Gesellschaft und Naturforschende Gesellschaft Zürich

Gemeinsame Sitzung vom 13. Januar 1947

H. C. Urey, *Chemical Properties of Isotopic Compounds*

Noch zu Beginn dieses Jahrhunderts war man fest überzeugt, die chemischen Eigenschaften jedes Elementes, inbegriffen sein Atomgewicht, seien eindeutig bestimmt. Dieses erwies sich als ein folgenschwerer Irrtum, der überwunden werden mußte, um zu der Erkenntnis zu gelangen, daß die Elemente in mehreren Varianten mit verschiedenem Atomgewicht existieren. Die oft wiederholte Behauptung, die Isotopen verhielten sich chemisch durchaus gleich, ist ungenau. Es sind, wenn auch meist sehr kleine, durch die Differenz im Atomgewicht bedingte Unterschiede vorhanden. Diese können sowohl theoretisch begründet als auch experimentell nachgewiesen werden.

Die Gleichgewichtskonstante einer Reaktion



(worin A* ein Isotopes von A bedeutet) ist stets von 1 verschieden, so daß sich also die Isotopen nicht völlig gleichartig verteilen. Es hängt dies damit zusammen, daß die Energieniveaus von Isotopen Molekeln voneinander verschieden sind. Eine besondere Rolle spielt hier die Nullpunktsenergie. Bei Molekeln, deren Spektren geklärt sind, läßt sich der Isotopeneffekt mit großer Sicherheit voraussagen und damit das Gleichgewicht von Austauschreaktionen wie der obigen statistisch berechnen.

Bei Wasserstoff und Deuterium sind die Unterschiede im chemischen Verhalten besonders groß, da hier das Verhältnis der Atomgewichte der Isotopen 1:2 ist. Wie sich das in Zahlen ausdrückt, zeigt Tab. 1, welche theoretisch berechnete Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion zwischen je zwei Stoffpaaren (eines aus der ersten Horizontalreihe und das andere aus der ersten Vertikalreihe) enthält.

Tabelle 1
Wasserstoff-Deuterium-Austausch

	$\left(\frac{D_2O}{H_2O}\right)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{DCl}{HCl}$	$\frac{DBr}{HBr}$	$\left(\frac{D_2}{H_2}\right)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{DI}{HI}$	$\frac{LiD}{LiH}$	$\frac{NaD}{NaH}$	$\frac{KD}{KH}$
$\left(\frac{D_2O}{H_2O}\right)^{\frac{1}{2}}$	1.000	2.334	2.854	3.354	3.518	7.187	7.864	8.743
$\frac{DCl}{HCl}$		1.000	1.223	1.437	1.508	3.080	3.370	3.746
$\frac{DBr}{HBr}$			1.000	1.175	1.233	2.518	2.756	3.063
$\left(\frac{D_2}{H_2}\right)^{\frac{1}{2}}$				1.000	1.049	2.143	2.345	2.607
$\frac{DI}{HI}$					1.000	2.043	2.235	2.485
$\frac{LiD}{LiH}$						1.000	1.094	1.216
$\frac{NaD}{NaH}$							1.000	1.112
$\frac{KD}{KH}$								1.000

Weitere ähnliche Tabellen betrafen den Austausch der Isotopen des Bor B¹⁰ und B¹¹, des Kohlenstoffs C¹² und C¹³, des Stickstoffs N¹⁴ und N¹⁵, des Sauerstoffs O¹⁶ und O¹⁸ und des Chlors Cl³⁵ und Cl³⁷. Mit steigender Ordnungszahl werden die Abweichungen der Gleichgewichtskonstanten von 1 immer kleiner. Bei reinen Gasreaktionen ist die Übereinstimmung zwischen berechneter und experimentell bestimmter Gleichgewichtskonstante ausgezeichnet. Sobald eine flüssige Phase mit im Spiel ist, wird die statistische Berechnung der Gleichgewichtskonstante unsicher oder unmöglich. Alle Reaktionen, deren Gleichgewichtskonstante wesentlich von 1 abweicht, lassen sich zu Anreicherungsverfahren verwenden.

Tabelle 2
Natürliches Vorkommen von Kohlenstoff- und von Sauerstoffisotopen

C ¹³ : C ¹²	beobachtet	berechnet	Autor
CO ₂ aus Luft	1.000		NIER und GULBRANSEN, Am. Soc. 61 , 697 (1939)
Vulkanische Kohle	1.004		
Kalkstein	1.018	1.012 (?)	
Pflanzen (fossil und rezent)	0.980		
Fleisch der Venusmuschel	0.997		
O ¹⁸ : O ¹⁶			
Ozeanwasser	1.000		DOLE und SLOBOD, Am. Soc. 62 , 471 (1940)
Kalkstein	1.035	1.016 (?)	
Eisenerz	1.00		
Luftsauerstoff	1.019	1.003 bis 1.005	DOLE, J. Chem. Phys. 4 , 268 (1936)
Süßwasser	0.991	0.991	

Es handelt sich um Verhältniszahlen gegenüber dem Wert für Luftkohlenäure bzw. Ozeanwasser.

Die Dampfspannung isoter Verbindungen ist im allgemeinen verschieden, und zwar sind bei niedrigerer Temperatur die leichteren und bei höherer Temperatur die schwereren Verbindungen die flüchtigeren; dazwischen liegt ein Punkt mit gleicher Dampfspannung. Dieses Verhalten kann zu Anreicherungen verwendet werden.

Auch in der Natur ist die Verteilung der Isotopen durchaus nicht konstant, so kann man zwischen dem natürlichen Wasser verschiedener Quellen und Wasser aus Luftsauerstoff und reinem Wasserstoff H¹ Dichteunterschiede im Betrage von 6,0 bis 8,6 Gamma feststellen. Das Verhältnis der Kohlenstoffisotopen C¹³ und C¹² ist für CO₂ aus Luft, vulkanischer Kohle, Kalkstein und im Körper von Pflanzen und Tieren verschieden. Besonders auffallend sind die Unterschiede im Verhältnis der Sauerstoffisotopen O¹⁸ und O¹⁶ im Ozeanwasser, im Süßwasser und in verschiedenen Mineralien (Tab. 2).

Zur Gewinnung winzig kleiner Mengen von reinen Isotopen ist der Massenspektrograph vorzüglich geeignet, wo die Atome verschiedenen Gewichts durch magnetische und elektrostatische Ablenkung getrennt werden. Für die Herstellung größerer Mengen arbeitet die Thermodiffusion (CLUSIUS) am besten. Dagegen kommt zur Gewinnung großer Mengen reiner Isotopen nur eine chemische Methode in Frage. Abgesehen von der im größten Maßstabe durchgeführten Abtrennung der Uranisotopen wird in Amerika von der *Sun Oil Co.* das Element C¹³ industriell hergestellt (Monatsproduktion etwa 500 g). Die hierzu erforderliche Apparatur hat mehrere hunderttausend Dollars gekostet. Als Preis des Produktes wurde in der Diskussion etwa 300 \$ pro Gramm angegeben.

Ferner bereitet die *Eastman Kodak Co.* die industrielle Herstellung von N¹⁶ vor. Das Produkt ist noch nicht im Handel. Die bisherige Produktion ist gratis an Forschungsinstitute abgegeben worden. Verwendet werden diese Isotopen in erster Linie als Markierungssubstanzen (Tracers) bei physiologischen Versuchen. E. Herzog

Physikalische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 20. Januar 1947

O. Stern, Die Methode der Molekularstrahlen

Es handelt sich dabei nicht etwa um eine geheimnisvolle Strahlenart, sondern um Strahlen von verdampfender Materie (oder von Gasen). Die betreffende Substanz, z. B. Natrium, wird in einem kleinen elektrischen Ofen erhitzt. Ein Spalt in der Ofenwand von einigen Hundertstelmillimetern Breite erlaubt den Austritt des Dampfes, ein zweiter Spalt von ähnlichen Dimensionen begrenzt den Strahl, so daß er nur noch in einer Richtung fliegende Teilchen enthält. Das ganze befindet sich in einer möglichst hoch evakuierten Kammer, in welcher man Strahllängen von 1 bis 2 Meter erreichen kann. Weiter zu gehen verbieten experimentelle Schwierigkeiten, so erwünscht dieses auch im Interesse der Meßgenauigkeit wäre. Ein gekühlter Schirm am anderen Ende der Kammer fängt den Strahl auf. Messen läßt sich die Geschwindigkeit der Moleküle, die Ablenkung des Strahles durch die Schwerkraft, durch magnetische Felder usw. Die Methode gestattet in prinzipiell sehr einfacher Weise, durch direkte Messungen die Grundhypothesen der klassischen kinetischen Gastheorie und der Quantentheorie zu überprüfen. E. Herzog

Sitzung vom 6. Februar 1947

J. J. Trilat, Structure des films minces des Hules de Graissage et Application à la détermination de l'Oncuosité

Haben wir zwischen zwei parallelen Metallplatten eine

dicke Ölschicht, so läßt sich die obere Platte auf der unteren ohne merklichen Widerstand verschieben. Dieses ist ein hydrostatisches Problem und soll im folgenden nicht weiter berücksichtigt werden. Nähern wir die beiden Platten auf einige hundert Moleküllängen des Schmiermittels, so tritt ein Widerstand auf, welcher von der Geschwindigkeit der Verschiebung abhängig ist. Nähern wir die beiden Platten weiter, auf sagen wir etwa 10 Moleküllängen, so wird dieser Widerstand eine konstante, meßbare Größe, welche der Vortragende als *Onctuosité* (wörtlich übersetzt *Öligkeit*) bezeichnet. Jetzt sind die Metallplatten mit einem Ölfilm überzogen. Das Öl tritt bei Verstärkung des Druckes nicht mehr seitlich aus, aber bei schneller Bewegung oder hohem Druck kann dieser Film unter Umständen reißen, so daß die unerwünschte Reibung von Metall auf Metall und Anfrassung des Metalles eintritt.

Die Moleküle des Schmiermittels sind lange Ketten. Einige davon, speziell die Fettsäuren, Fettalkohole und auch Glyceride, sind Dipole, bei welchen die elektrischen Ladungen unsymmetrisch auf die Länge des Moleküls verteilt sind. Zwischen diesen und den Metalloberflächen findet eine elektrostatische Anziehung statt, mit dem Resultat, daß sich die Schmiermittelmoleküle mit ihrem aktiven Kopf im Metall verankern, eventuell unter Bildung einer Metallseife. Es entsteht eine monomolekulare Schicht, bei welcher die Kohlenwasserstoffketten senkrecht zur Metallfläche stehen. Dem schließt sich eine weitere Schicht an von Molekülen, welchen denen der ersten Schicht ihr Kohlenwasserstoffende zuzukehren, eine weitere Schicht Kopf gegen Kopf usw. Alle diese Moleküle stehen senkrecht zur Metallfläche, doch wird die Orientierung mit steigendem Abstand vom Metall immer unvollkommener. Zwischen den einzelnen Schichten entstehen Gleitflächen, wie wir diese auch bei manchen Kristallen kennen. Diese Struktur läßt sich durch Röntgen- und neuerdings durch Elektronenspektrographie nachweisen. Man erhält Überlagerungen der Röntgenogramme des Metalles, der Metallseife und der orientierten Schmiermittelmoleküle. Reine Paraffine sind keine Dipole. Sie bilden gleichwohl Filme, die aber weniger fest am Metall haften und bei hohem Druck oder hoher Geschwindigkeit reißen. Dafür netzen diese Öle das Metall leichter und verteilen sich leichter auf diesem als die polaren Fettkörper.

Aus diesen Tatsachen ergibt sich die Möglichkeit, Mineralöle durch kleine, als *Dope* bezeichnete Zusätze polarer Körper in ihrer Schmierwirkung bei hohem Druck und bei schnellaufenden Teilen wesentlich zu verbessern.

Zur Prüfung solcher Schmiermittel mißt der Vortragende die Oberflächenspannung an einer Trennungsschicht Wasser/Öl. Diese wird durch die polaren Zusätze herabgesetzt, so daß man Ölsäure in Mineralöl mit größerer Genauigkeit bestimmen kann als durch chemische Analyse. Gießt man mit Ölsäure versetztes reines Paraffinöl über Stahlkugeln und läßt es unten wieder ablaufen, so kann man auf diese Weise feststellen, daß ein Teil der Ölsäure selektiv von den Stahlkugeln zurückgehalten wird. Ebenso wird etwas Ölsäure beim Filtrieren durch Papier zurückgehalten, selbstverständlich nur so lange, bis das Papier mit Ölsäure gesättigt ist. Läßt man ölsäurehaltiges Öl durch eine Metallkapillare austreten, so bildet sich innerhalb der Kapillare allmählich ein fest haftender Film, welcher die Ausflußöffnung verkleinert. Die Ausflußgeschwindigkeit nimmt also zunächst ab und wird erst konstant, wenn der Film voll ausgebildet ist.

Zwischen *Onctuosité* und Kettenlänge in homologen Reihen besteht eine einfache Abhängigkeit. Die in der Natur vorkommenden Gemische verhalten sich günstiger als reine Präparate von einheitlicher Kettenlänge.

E. Herzog

Berner Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 20. Juni 1946

R. Signer, Über die Molekülgröße des Seidenfibroins

Die technische Bedeutung der Naturseide ist heute noch groß. Tab. 1 stellt die Festigkeit einiger Fasermaterialien und diejenige des Stahles in Vergleich.

Tabelle 1

Faserart	Reißlänge in km
Casein-Kunstfaser	8
Wolle	12
Beste Kunstseide	22
Seide	32
Nylon	65
Bester Stahl	19

Nylon überflügelt alle der genannten Fasern an Festigkeit, sogar Stahl, der bezüglich Reißlänge (19 km = 150 kg/mm²) wegen seines hohen spezifischen Gewichtes ungünstig abschneidet. (Die Reißlänge ist diejenige Länge eines Materialstreifens von beliebiger, aber gleichbleibender Breite und Dicke, bei welcher er, an einem Ende aufgehängt gedacht, infolge der eigenen Schwere im Aufhängepunkt abreißen würde.) Die Nylonfaser, wie eine Glasfaser aus der Schmelze erstarrt, hat einen dichten, gleichmäßigen Bau, so daß die Faser gar keine Porosität besitzt. Sie nimmt im Gegensatz zu den andern Fasern keine Feuchtigkeit auf, was sich bei der Transpiration der Haut sehr unangenehm auswirkt. Trotz der gegenwärtigen «Nylonmanie» wird die Naturseide mit ihrem Glanz, ihrer Dehnbarkeit und dem vorzüglichen Isolationsvermögen gegen Wärme ein sehr geschätztes Fasermaterial bleiben, wahrscheinlich auch aus dem Grunde, weil sie, wie Gold, nicht in unbeschränkten Mengen beschafft werden kann.

Bei der Untersuchung der Molekülgröße eines Naturstoffes stellt sich sofort das Problem, das Material nicht denaturiert in die Hand zu bekommen. Cellulose bedarf zur völligen Reinigung so vieler Operationen, daß es schließlich fraglich ist, ob nicht die Molekülgröße stark vermindert wurde. Die Darstellung des reinen Fibroins zum Zwecke der Untersuchung seiner Molekülform und seines Molekulargewichtes¹ ist relativ einfach. Die Rohseidenfaser besteht aus zwei den Gerüststoff bildenden, aus Fibroin aufgebauten Einzelfasern, die von einer leimartigen, gelblichen, aus Sericin bestehenden Hülle umgeben sind, die mengenmäßig 20—30% des Seidengewichtes ausmacht. In dem Moment, in welchem die Seidenraupe ihre 30% Trockenrückstand enthaltende Drüsenflüssigkeit verspinnt, bildet sich innerhalb weniger Sekunden durch Zug der Seidenfaden («Streckspinnverfahren»). Der metastabile Zustand der übersättigten Lösung wird aufgehoben. Dauert der Zug länger als 10'', so geht die 15—20% ausmachende Elastizität verloren.

Seidenfibroin erträgt Temperaturen bis 170° und soll auch gegen Wasser bis 180° beständig sein, spez. Gew. 1,40—1,45, Durchmesser eines Fadens 17—40 μ. Es ist ein relativ einfacher Eiweißkörper vom Typ der in Wasser unlöslichen Skleroproteide. Gemäß Tab. 2 (nach COHN und EDSALL) sind 21,7% des Gewichtes des Seidenfibroins noch nicht bekannt. 50% des Moleküls sind Glycin und Alanin.

¹ R. SIGNER und R. STRÄSSLE, Viskositätsmessungen an Lösungen von Seidenfibroin, Helv. 30, 155 (1947), und R. STRÄSSLE, Die Molekülgröße des Seidenfibroins bei verschiedenem alkalischem Abbau, Diss. Bern, 1946.

Neue Zeitschriften

Analytica Chimica Acta, Internationale Zeitschrift für alle Gebiete der analytischen Chemie. Herausgeber P. E. WENGER, Genf. Elsevier Publishing Company, Inc, New York-Amsterdam. Vol. 1, Nr. 1, 1947.

Biochimica et Biophysica Acta, Internationale Zeitschrift für Biochemie und Biophysik. Herausgeber W. T. ASTBURY,

Leeds, A. BRAUNSTEIN, Moskau, C. F. CORI, St. Louis, CL. FROMAGEOT, Lyon, K. LINDERSTRÖM-LANG, Kopenhagen, H. G. K. WESTENBRINK, Utrecht, R. W. G. WYCKOFF, Bethesda. Elsevier Publishing Company, Inc, New York - Amsterdam, Interscience Publishers, Inc, New York. Vol. 1, Nr. 1, 1947.

Extrats Referate Relazioni

Analytische Chemie / Chimie analytique

Jodometrische Bestimmung von Penicillin-Präparaten. J. F. ALICINO, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **18**, 619—20 (1946). — Penicillin verbraucht in neutraler wäßriger Lösung kein Jod. Wird es jedoch durch Penicillase oder Alkali inaktiviert, so bindet es nach Neutralisation mit HCl eine äquivalente Menge Jod. Die Differenz zwischen dem Jodverbrauch des Leerversuches (ohne Alkalibehandlung) und demjenigen der inaktivierten Probe entspricht dem vorhandenen Penicillin. Die Rücktitration des Jods erfolgt bei der Blindprobe sogleich nach dem Jodzusatz, bei der Haupttitration nach 30 Minuten. H. Forster

Anwendung metallurgisch-mikrochemischer Verfahren in der Leichtmetall-Industrie. 1. Teil: Überwachung der Fabrikation. D. F. PHILLIPS, Metallurgia (Manchester) **35**, 111—13 (1946). — Der vorliegende erste Beitrag zu einer Artikelreihe über die Anwendung mikroanalytischer Verfahren in der Leichtmetall-Industrie für Forschung und Betrieb bringt Angaben über die bei High Duty Alloys betriebmäßig gebräuchlichen Analysemethoden zur Überwachung der Zusammensetzung der verarbeiteten Al-Legierungen. Zu den eigentlichen Mikroverfahren gehört die Spektralanalyse, während kolorimetrische und polarographische Verfahren, bei denen mit besonders kleinen Proben gearbeitet wird, zu den Halbmikro-Methoden gerechnet werden. Es wird hingewiesen auf die hauptsächlichsten Analyseverfahren zu stellenden Anforderungen. Anschließend folgen kurze Beschreibungen der bei Spektralanalyse und Kolorimetrie verwendeten Einrichtungen und Arbeitsmethoden. A. Koller

Die kolorimetrische Bestimmung von Antimon in Aluminium-Legierungen mittels Kaliumjodid und Thioharnstoff. J. H. BARTRAM und P. J. C. KENT, Metallurgia (Manchester) **35**, 91—2 (1946). — Es wird ein kolorimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Sb in Al-Legierung beschrieben, bei dem die mit KJ auftretende Gelbfärbung durch SbJ_3 ausgewertet wird, während störende Begleitstoffe wie z. B. Cu und freies J durch Zusatz von Thioharnstoff und Hydrazin unschädlich gemacht werden. Die Reproduzierbarkeit ist gut, und die Ergebnisse stimmen überein mit denen der polarographischen Bestimmung oder nach Vorschrift der British Aluminium Co. erhaltenen. A. Koller

Viskositätsmessung von Celluloselösungen in Kupfer-II-äthylendiamin (TAPPI Suggested Method T 230 sm—46). Paper Trade Journal **124**, 37—41 (1947). — Diese, vom Chemical Committee der Technical Association vorgeschlagene neue Methode soll es möglich machen, die Viskosität von Celluloselösungen, und zwar sowohl von ungebleichten als auch von gebleichten Cellulosen, rasch und genau zu bestimmen. Sie unterscheidet sich grundsätzlich von der angenommenen TAPPI-Methode T 206 m—37 dadurch, daß das $Cu(OH)_2$ nicht in NH_3 , sondern in Äthylendiamin gelöst

wird. Als Vorteil wird angegeben, daß die Kupfer-II-äthylendiamin-Lösung viel stabiler sei als die analoge Kupfer-II-amin-Lösung und eine Bestimmung sich in 30—45 Minuten durchführen lasse und zwar sowohl im Viskosimeterrohr als auch nach der Kugelfallmethode. Es ist unverständlich, daß die Amerikaner für ihre bisherige Standardmethode immer noch eine Lösungszeit von 15 Stunden (über Nacht) vorschreiben, wo man für gebleichten Zellstoff mit weniger als 30 Minuten, für ungebleichten Zellstoff mit längstens einer Stunde Lösungszeit auskommt. Auch nach der schwedischen Schnellmethode CCA 16 genügt eine Lösungszeit von 10 Minuten. A. Küng

Allgemeine chemische Technik
Technique chimique générale

Literaturbericht über Betriebsoperationen. Ind. Eng. Chem. **39**, 3—42 (1947). — Zu Beginn des letzten Jahres wurde mit der Veröffentlichung von Literaturberichten über Betriebsoperationen begonnen, denen hier die zweite Reihe folgt. Es werden von Spezialisten behandelt: Filtration, Materialhandhabung, Quetschen und Mahlen, Adsorption, Adsorbieren und Anfeuchten, Zentrifugieren, Hochtemperatur-Destillation, Molekular-Destillation, Trocknen, Verdampfen, Lösungsmittel-Extraktion, Flotation, Wärmeübertragung und Mischen. Ch. Schweizer

Allgemeine anorganische Industrien
Industries inorganiques générales

Langbeinit . . . Förderung und Behandlung. G. T. HARLEY, G. E. ATWOOD, Ind. Eng. Chem. **39**, 43—7 (1947). — Im Gegensatz zum Kainit ($MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$) ist der ebenfalls in Salzlageren vorkommende Langbeinit ($K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$) bis vor wenigen Jahren in der Düngemittelindustrie unbekannt geblieben. Heute nimmt er in den USA als Kalium- und Magnesiumdünger bereits einen wichtigen Platz ein; im Fiskaljahr 1945/46 wurden davon 85701 amerikanische Tonnen gewonnen. Das aus dem Salzlager von Carlsbad in New Mexico (USA) geförderte Salz ist in kaltem Wasser relativ schwer löslich, so daß es nach Zerkleinern durch bloßes Waschen mit frischem Wasser von Halogensalzen und Lehmverunreinigungen befreit werden kann. Der feste Langbeinit wird dann zentrifugiert und getrocknet. Will man einen nicht magnesiumhaltigen Kaliumdünger haben, so nimmt man einen Ionenaustausch mit Sylvin (KCl) vor und erhält dann ein Produkt von 90—95 % K_2SO_4 -Gehalt. Die entstandene $MgCl_2$ -Lauge wird ablaufen gelassen. Ch. Schweizer

Metallurgie / Métallurgie

Gewinnung von Tonerde aus Lehm. O. REDLICH, C. C. MARCH, H. F. ADAMS, F. H. SHARP, E. K. HOLT, J. E. TAYLOR, Ind. Eng. Chem., Ind. Ed. **38**, 1181—7 (1946). — Das alte Problem einer Gewinnung von Tonerde aus Lehm und ähnlichen silikatreichen Rohstoffen ist von großer Bedeutung

für die USA, weil guter Bauxit im Inland nicht in genügender Menge verfügbar ist. Das Sulfit-Aufschlußverfahren nach GOLDSCHMIDT ist unbefriedigend in bezug auf die Entfernung von SiO_2 und Fe, während die Verfahren nach BUCHNER oder PEDERSEN einen großen Brennstoffaufwand erfordern. Es wird nun eine neue Variante beschrieben, bei der Lehm mit einer Mischung von H_2SO_3 und H_2SO_4 ausgelaugt wird. Es bildet sich ein schwerlösliches basisches Al-Sulfat, das nachher durch H_2SO_4 -Zusatz in neutrales Fe-armes Sulfat übergeführt wird. Reine SiO_2 -freie Tonerde erhält man durch Auflösen von basischem Sulfat in NaOH. Durch Erhitzen der Lösung im Autoklaven (evtl. unter Zugabe von Rotschlamm) wird das SiO_2 ausgeflockt. Anschließend wird aus der Aluminatlösung das Al als Hydroxyd ausgefällt durch Zugabe von H_2SO_4 . Die einzelnen Arbeitsgänge sollen glatt durchführbar sein mit guter Ausbeute.

A. Koller

Zical, eine neue Aluminium-Legierung sehr hoher Festigkeit. M. TOURNAIRE, *Revue de l'Aluminium* **23**, 303—5 (1946). — Während vieler Jahre wurde in verschiedenen Ländern eifrig an der Entwicklung von Al-Zn-Mg-Legierungen gearbeitet, u. a. auch in Frankreich, wo jetzt eine solche Legierung unter der Bezeichnung Zical in den Handel kommt mit der Zusammensetzung (in %): 7—8,5 Zn, 1,8—3 Mg, 1—2 Cu, 0,1—0,4 Cr und 0,1—0,6 Mn.

A. Koller

Allgemeine organische Industrien Industries organiques générales

Hochdruck-Kohlenvergasung in Deutschland. H. M. WEIR, *Ind. Eng. Chem.* **39**, 48—54 (1947). — Kurz vor und während des Krieges bestand in Deutschland die Tendenz, zur kontinuierlichen Gaserzeugung überzugehen. Um die exotherme Dampf-Kohle-Reaktion zu kompensieren, wurde in die Reaktionszone entweder ein großer Teil des produzierten Gases nach Erwärmen wieder zurückgeführt oder Sauerstoff mit dem Dampf eingeführt. Es wird das Verfahren der Lurgi Gesellschaft für Wärmetechnik m. b. H. (Frankfurt a. M.) beschrieben, bei dem der billige, nach dem LINDE-FRANKL-Verfahren gewonnene Sauerstoff verwendet wurde. Damit hatte eine alte Idee endlich ihre Verwirklichung gefunden. Es wird bei hohem Druck gearbeitet und ein Gas von hohem Heizwert erhalten. Als Rohmaterial diente bei niedriger Temperatur aus Braunkohle erhaltener Koks oder Braunkohle selbst. Das erzeugte Gas enthielt durchschnittlich 48—49 % H_2 , 21—24 % CO und 25—29 % CH_4 . Der Rest bestand aus höheren Kohlenwasserstoffen, N und CO_2 . Das Gas wurde hauptsächlich zur Versorgung der Städte verwendet, doch sind auch bereits Versuche unternommen worden, es der FISCHER-TROPSCH-Reaktion ($\text{CO} + \text{H}_2$) zur Gewinnung von Treibstoffen zuzuführen.

Ch. Schweizer

Entstehen elektrischer Ladungen beim Mischen von Erdölprodukten mit Luft. C. M. KLÄRNER, *Ind. Eng. Chem.* **39**, 92—3 (1947). — Bekanntlich können beim Durchfließen von Benzin und andern leichtsiedenden Erdölfraktionen durch Röhren oder beim Umrühren elektrische Ladungen entstehen, die zu Explosionen führen. Solche Explosionen können vermieden werden, indem man entweder die maximale Temperaturerhöhung vorausberechnet oder die entstehende Elektrizität durch Metallschirme oder -drähte von der Oberfläche ableitet. Zinkpulver hat nur vorübergehende Wirkung; Magnesium- und Eisenpulver sind wirkungslos. Es sei daran erinnert, daß L. BRUNINGHAUS (Recherches Inventions **7**, 735—7, 1936) festgestellt haben will, daß mit Kupfer oder Messing in Berührung gewesenes Gasolin die Fähigkeit, sich elektrisch zu laden, vollständig verliert, wenn es über eine Metalloberfläche fließen gelassen werde.

Ch. Schweizer

Farbstoff-, Textil- und Zellstoffindustrie Industries des matières colorantes, des textiles et de la cellulose

Zur Kenntnis der p-Oxy-azo-Farbstoffe. H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEV, H. STREIFF, *Helv. Chim. Acta* **29**, 1718—64 (1946). — Um der noch ungeklärten Konstitution der p-Oxy-azo-Farbstoffe näherzukommen, wurden solche Farbstoffe durch Kondensation von asym. N-Methyl-phenylhydrazin-p-sulfosäure mit 1,4-Naphthochinon und 2-Methyl-1,4-naphthochinon hergestellt. An diesen Farbstoffen wurde festgestellt, daß Salzbildung an der Sulfogruppe ohne Einfluß auf die Farbe ist. Ersetzung eines beweglichen Wasserstoffatoms durch eine Alkylgruppe hebt die Alkaliempfindlichkeit auf. Mit Mineralsäure tritt sowohl bei den nicht-alkylierten wie auch bei den O-Alkyl- und den N-Alkyl-Derivaten ein Farbumschlag ein. An dieser Farbänderung ist die Alkylgruppe nicht beteiligt (z. B. Wanderung, Abspaltung), denn auf Zusatz von Alkalien wird die ursprüngliche Verbindung wiederhergestellt. Ein Vergleich der Ausfärbungen der hergestellten Farbstoffe und ihrer Alkyl-derivate ließ erkennen, daß der nicht-alkylierte Farbstoff weder vollständig in der Oxy-azo-Form noch vollständig in der Chinonhydrazon-Form vorliegt, da er deutlich eine zwischen den beiden Alkylderivaten liegende Farbe aufweist. Allerdings scheint im nicht-alkylierten Farbstoff nicht ein Gemisch von reinem Azokörper mit reinem Hydrazon vorzuliegen, sondern eher eine zwischen zwei Grenzformen stehende oder pendelnde «Zwischenform», die je nach den äußeren Bedingungen näher bei der einen oder andern Grenzform liegt, denn Mischfärbungen aus N- und O-Methyl-derivat ergeben niemals die Nuance und Lebhaftigkeit einer Färbung mit nicht-alkyliertem Farbstoff. Schließlich konnte noch der allgemeine Mechanismus der Spaltung dieser Verbindungen durch Mineralsäure in der Hitze aufgeklärt werden.

Ch. Schweizer

Über Schutzkolloide. F. ENDERLIN, L. SCHIBLER, *Textil-Rdsch.* **2**, 3—11 (1947). — Schutzkolloide, deren Wirkung darauf beruht, daß sie infolge Hüllen gebundenen Wassers gegen die Koagulation durch Elektrolyte weitgehend geschützt sind und diesen Schutz auch auf instabile hydrophobe Dispersionen übertragen, spielen in Form zahlreicher Textilhilfsmittel eine wichtige Rolle, indem es mit ihrer Hilfe zum Beispiel gelingt, das Wiederaufziehen dispergierter Schmutzteilechen auf die Faser zu verhindern, die Aufnahme von Farbstoffen zu verlangsamen usw. Durch Bestimmung der Goldzahl (nach ZSIGMONDY) und der Rubinzahl (nach OSTWALD) wird die Schutzwirkung einer Reihe neuerer Textilhilfsmittel (Herstellerin: Ciba AG.) geprüft und in Vergleich gestellt zu den klassischen Schutzkolloiden wie Gelatine, Kasein und Natriumoleat. Das Egalisier- und Durchfärbemittel Albatex PO nimmt mit seinem außerordentlich hohen Schutzvermögen eine Sonderstellung ein.

E. Jaag

Zellstoffe aus Schälspänen des Fichtenreppelholzes. O. WURZ, *Textil-Rdsch.* **1**, 174—8 (1946). — Papierholz wird entweder mit Rinde, gerepelt oder weißgeschält angeliefert. Erfolgt die Holzschälung im Saft, so kann die Rinde mit dem Ziehmesser vollständig entfernt werden (weißgeschältes Holz). Bei gerepeltetem Holz werden im Walde nur die Hauptmengen von Rinde und Bast abgetrennt. Die Nachschälung erfolgt dann mit Maschinen in der Fabrik. Diese Maschinenschälspäne bestehen aus wechselnden Mengen von Rinde und Splintholz. Der Verfasser hat versucht, diese Abfälle sowohl einem sauren Sulfit- als auch einem alkalischen Sulfat-Aufschluß zu unterwerfen. Die erhaltenen Zellstoffe besaßen geringe Festigkeiten, welche mit zunehmender Zerkleinerung der Schälspäne eine weitere Verminderung zeigten. Von der Reinheit wird in der Arbeit nichts ausgesagt.

A. Küng

Etudes sur les charges des papiers et cartons. M. CHENE, M. DEISSEBERG, M. BORRET, Ann. Chim. anal. **28**, 68—73, 197—9 (1946), **29**, 13—4 (1947). — En étudiant la charge, destinée à augmenter le poids des papiers ou cartons et à leur conférer diverses propriétés, on examine le kaolin, le talc, le sulfate de baryum et l'oxyde de titane aux points de vue calcul du pourcentage de charge restant dans les papiers ou cartons, et de détermination de la nature de la charge.

Ch. Schweizer

Arzneimittel, Gifte, Kosmetika und Riechstoffe Produits pharmaceutiques, substances toxiques, produits cosmétiques et parfums

Herstellung von technischem DDT. H. S. MOSHER, M. R. CANNON, E. A. CONROY, R. E. VAN STRIEN, D. P. SPALDING, Ind. Eng. Chem., Ind. Ed. **38**, 916—23 (1946). — Seit die BAEYERSche Kondensation (Ber. **5**, 1094, 1872) von ZEIDLER (Ber. **7**, 1180, 1874) zur Herstellung von Dichlor-diphenyl-Trichloräthan aus Chloral (-alkoholat) und Chlorbenzol in Schwefelsäure und in Gegenwart von $AlCl_3$ als Katalysator:



angewendet wurde, sind zahlreiche Verbesserungen vorgeschlagen worden. Unter diesen steht an erster Stelle das Verfahren von P. MÜLLER (Geigy; USA-Pat. 2329074, 7. IX. 1943). In einer Zusammenstellung der bis 1944 erschienenen Literatur (J. Am. Chem. Soc. **36**, 1511, 1944) wurde festgestellt, daß seither keine bessere Synthese oder ein besserer Katalysator gefunden worden sei. Kürzlich (Ind. Eng. Chem., Ind. Ed. **38**, 211, 1946; J. Am. Pharm. Ass. **34**, 259, 1945) wurde noch die Verwendung von Chlorsulfonsäure als Kondensationsmittel vorgeschlagen.

In der vorliegenden Arbeit wurde nun versucht, die Optimalbedingungen für die Kondensation von Chloral und Chlorbenzol mit Schwefelsäure und die beste Methode für die Aufarbeitung und Reinigung des Reaktionsgemisches zu ermitteln. Dabei wurde nicht auf höchste Ausbeute, sondern auf größte Wirtschaftlichkeit hin gearbeitet. Bei Verwendung von 98—99prozentiger Schwefelsäure mit 4 Mol Chlorbenzol auf 1 Mol Chloral wurde so bei etwa 15 °C in 5 Stunden eine Ausbeute von 95—98 % DDT erzielt. Von den geprüften Reinigungsmethoden ergab Waschen mit konz. H_2SO_4 und nachfolgende Neutralisation mit Na_2CO_3 -Lösung die größte Ausbeute.

Ch. Schweizer

Synthese Penicillin-ähnlicher, acylierter Dipeptide (III). L. H. WERNER, A. WETTSTEIN, K. MIESCHER, Helv. Chim. Acta **30**, 432—40 (1947). — Wie d,1-Thiazolidin-4-carbonsäure (Helv. Chim. Acta **29**, 1874, 1946) und viele andere organische Verbindungen besitzen auch die 1-Thiazolidin-4-carbonsäure, d,1-2-n-Hexyl-thiazolidin-4-carbonsäure und d,1-2-Phenyl-thiazolidin-4-carbonsäure geringe antibakterielle Wirkung gegenüber Staphylococcus aureus.

Ch. Schweizer

Isolierung von Gentisinalkohol neben Patulin aus dem Kulturfiltrat eines Penicillium-Stammes und über einige Derivate des Gentisinalkohols. (1. Mitt. über antibakterielle Stoffe.) A. BRACK, Helv. Chim. Acta **30**, 1—8 (1947). — Die Kulturlösung eines aus der Luft eingefangenen und rein gezüchteten Penicillium-Stammes zeigte eine recht bemerkenswerte antibakterielle Wirksamkeit gegenüber Staphylococcus aureus, Streptococcus haemolyticus und Escherichia coli. Bei der Isolierung des wirksamen Prinzips wurden zwei kristallisierende Substanzen erhalten, welche fast die ganze antibakterielle Wirksamkeit der Kulturlösung repräsentierten. Die eine der beiden Substanzen wurde als der bereits beschriebene Gentisinalkohol (2,5-Dioxy-benzylalkohol) identifiziert. Bei der zweiten Substanz handelte es sich um Patulin, ein γ -Pyronderivat, das zuerst aus der Kul-

turlösung von Penicillium patulum isoliert worden ist. Neben diesen beiden Substanzen wurde aus den Kulturfiltraten in ganz geringer Menge Gentisinsäure gewonnen, welche eine etwa 10mal schwächere Wirksamkeit zeigte.

Ch. Schweizer

Darstellung und antibakterielle Wirksamkeit einiger im Kern substituierter Derivate des Gentisinalkohols. (2. Mitt. über antibakterielle Stoffe.) J. RENZ, Helv. Chim. Acta **30**, 124—39 (1947). — Die Einführung von Alkyl-, Alkylen- oder Aralkylresten in den Kern des Gentisinalkohols (vgl. Helv. Chim. Acta **30**, 1, 1947) hatte keinen Einfluß auf die antibakterielle Wirksamkeit im Plattentest mit Staphylococcus aureus, wenn die Substanzen in äquimolekularen Konzentrationen geprüft wurden, trotz Änderungen der physikalischen Eigenschaften, insbesondere der Löslichkeit und der Molekulargröße.

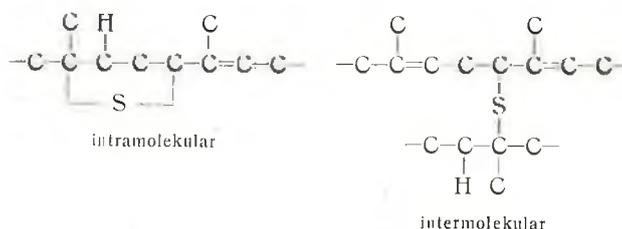
Ch. Schweizer

Darstellung und antibakterielle Wirkung einiger heterocyclischer Derivate des Hydrochinons. (3. Mitt. über antibakterielle Stoffe.) E. SEEBECK, Helv. Chim. Acta **30**, 149—54 (1947). — Ebensovienig wie durch Einführung von Alkyl-, Alkylen- und Aralkylresten in den Kern des 2,5-Dioxybenzylalkohol (Helv. Chim. Acta **30**, 124, 1947) konnte durch Ersatz der Oxymethylgruppe dieses Alkohols und eines seiner Homologen durch heterocyclische Ringe (Darstellung von Thiodiazol-, Thiazol- und Thiazolidinderivaten des Hydrochinons) eine Verstärkung der antibakteriellen Wirkung erzielt werden.

Ch. Schweizer

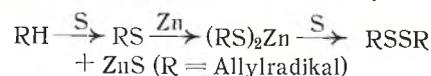
Kautschuk und Kunststoffe Caoutchouc et autres matières plastiques

Schwefelbindungen in Vulkanisaten. Schlußfolgerungen aus Reaktionen mit Halogenen. S. R. OLSEN, C. M. HULL, W. G. FRANCE, Ind. Eng. Chem., Ind. Ed. **38**, 1273—82 (1946). — Aus den beschriebenen Versuchen scheint hervorzugehen, daß sich beim Vulkanisieren der Schwefel zuerst mit α -Methylengruppen zu einem Mercaptan vom Allyltypus oder RS-Radikal verbindet, worauf dann dieses Mercaptan intra- oder intermolekular an eine Doppelbindung angelagert wird. Die intermolekulare Bindung ergibt die für die physikalischen Eigenschaften des Vulkanisates verantwortlichen Querverbindungen zwischen den Fadenmolekülen. Bei der intramolekularen Bindung entstehen wahrscheinlich Ringe vom Thiophantypus. Es würden also Alkyl-Allyl-Thioester folgender Typen entstehen:



Ch. Schweizer

Schwefelbindungen in Vulkanisaten. Anorganische Sulfide als Anhaltspunkte für Disulfidbindungen. C. M. HULL, S. R. OLSEN, W. G. FRANCE, Ind. Eng. Chem., Ind. Ed. **38**, 1282—8 (1946). — Bei der Vulkanisation mit Schwefel in Gegenwart von Zinkseife scheinen nach der Reaktionsfolge:



Disulfidquerverbindungen zu entstehen. Mit natürlichem Latex bilden sich größere Mengen von ZnS als mit GR-S. Daraus wird geschlossen, daß beim natürlichen Vulkanisat mehr Disulfidbrücken zwischen α -Kohlenstoffatomen vorkom-

men, während beim GR-S die Thioesterbindungen vom Alkyl-allyl-Typus (Ind. Eng. Chem. **38**, 1273, 1946) zu überwiegen scheinen.
Ch. Schweizer

«Gel-Lack». Technik zur Herstellung von Schutzüberzügen. C. J. MALM, H. L. SMITH jr., Ind. Eng. Chem., Ind. Ed. **38**, 937—41 (1946). — Die kürzlich entwickelte «Gel-Lack»-Technik (Kodak, USA-Pat. 2324098 (13. VII. 1943; 2350742—4, 6. VI. 1944) beruht auf der Erzeugung eines plastischen Überzuges («plastisches Furnier») durch bloßes Eintauchen der Gegenstände in eine auf etwa 50 ° C gehaltene dickflüssige Lösung von gemischten Celluloseestern. Nach dem Herausnehmen erstarrt der Überzug bei gewöhnlicher Zimmertemperatur zu einem festen Gel, das weder locker noch runzelig wird. Diese Gelbildung kann ohne Verdampfen von Lösungsmitteln vor sich gehen, was dem Verfahren den Namen gegeben hat.
Ch. Schweizer

Landwirtschaft, Gärungsgewerbe, Lebensmittel und Hygiene / Agriculture, fermentations, denrées alimentaires et hygiène

Das Madison Holzverzuckerungsverfahren. E. E. HARRIS, E. BEGLINGER, Ind. Eng. Chem., Ind. Ed. **38**, 890—5 (1946). — In einem Bericht über die Holzverzuckerungsanlage in Ems hat M. TRECHSEL (Neue Zürcher Zeitung, Beilage Technik, 12. VI. 1946) darauf hingewiesen, daß schon SCHOLLER erkannt habe, daß bei seinem Verfahren der gebildete Zucker möglichst rasch entfernt werden müsse, um nicht seinerseits

zersetzt zu werden. Gegenüber dem in Schüben arbeitenden Verfahren von SCHOLLER scheint das erwähnte Ziel noch besser mit dem MADISON-Verfahren erreicht zu werden, das auf einem kontinuierlichen Durchfluß von 0,5—0,6prozentiger H₂SO₄ bei 150—180 ° C durch das zerkleinerte Abfallholz beruht. Dadurch soll aber nicht nur der Zucker möglichst schnell dem zersetzenden Einfluß entzogen, sondern auch weniger gärungshemmende Nebenprodukte gebildet, weniger Dampf gebraucht und die Apparatur geschont werden. Aus 1 amerikanischen Tonne (9072 kg) rindenfreien «Douglas Fir»-Holzabfällen wurden 64,5 Gallonen (zu 3,785 Liter) 95prozentiger Alkohol erhalten; die Verzuckerung war in 2,8 Stunden beendet.
Ch. Schweizer

Gewinnung von Milchsäure aus verdünnten Lösungen. A. A. DIETZ, Ed. F. DEGERING, H. H. SCHOPMEYER, Ind. Eng. Chem. **39**, 82—5 (1947). — Bei der Milchsäuregärung wird die Milchsäure in großer Verdünnung erhalten. Wegen der leichten Löslichkeit ihrer Salze kann sie nicht quantitativ ausgefällt werden. Auch das Rektifizieren befriedigt nicht, da sie sich beim Erhitzen zersetzt. Bessere Resultate wurden bisher auch mit andern Verfahren nicht erzielt. Es konnte nun aus einer 5,3 % enthaltenden Lösung die Milchsäure in kontinuierlicher Veresterung mit Äthanol oder Propanol und intermittierender Extraktion mit 1,2-Dichloräthan als Äthyl- oder Propyllaktat gewonnen werden. Die Ester werden dann durch Destillation auf den gewünschten Reinheitsgrad gebracht. Die reine Milchsäure wird schließlich durch Verseifung der so konzentrierten und gereinigten Laktate erhalten.
Ch. Schweizer

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

(Nach den Mitteilungen des eidgenössischen Amtes für geistiges Eigentum)

Zweite Hälfte November und erste Hälfte
Dezember 1946

Kl. 2 e, Nr. 245593. 2. I. 45. Verfahren zur Herstellung eines zur Förderung des Pflanzenwachstums und als Schädlingsbekämpfungsmittel geeigneten Produktes. Imperial Chemical Industries Limited, London. Priorität: Großbritannien, 13. IX. 43.

Kl. 2 e, Nr. 245595. 15. VI. 45. Verfahren zum Sterilisieren von Erde und Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens. Hans Bucheli, Luzern.

Kl. 3 c, Nr. 245599. 11. X. 44. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen. CIBA Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 8 a, Nr. 245607. 3. IX. 45. Verfahren zur Herstellung keramischer Formkörper und Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens. Robert Itschner, Zürich.

Kl. 24 a, Nr. 245642. 4. VII. 44. Verfahren zur Darstellung eines Umsetzungsproduktes einer organischen, sulfonsäuregruppenhaltigen Verbindung mit einer quaternären Ammoniumverbindung. J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 24 b, Nr. 245644. 25. II. 46. Verfahren zur Herstellung eines wasserundurchlässigen Stoffes. Jakob Roderer, St. Gallen.

Kl. 34 d, Nr. 245659. 4. X. 43. Mittel zur Färbung von Nahrungs- und Genußmitteln und Verfahren zur Herstellung eines solchen. Aktieselskabet Grindstedvaerket, Grindsted (Dänemark).

Kl. 36 a, Nr. 245661. 1. VIII. 42. Verfahren zur Überführung flüssiger Stoffe in Pulverform. Aktieselskabet Niro Atomizer, Hellerup bei Kopenhagen. Priorität: Dänemark, 9. X. 41.

Cl. 36 d, n° 245662. 24. III. 45. Procédé et dispositif pour le traitement de liquides par centrifugation. Société Anonyme

des Appareils Centrifuges, Reuil-Malmaison (Seine et Oise). Priorité: France, 28. III. 44.

Kl. 36 h, Nr. 245663*. 27. V. 46. Elektrolyseur, insbesondere für die Herstellung von Sauerstoffverbindungen des Chlors. Dr. Alfred Suter, Bad Attisholz.

Kl. 36 i, Nr. 245664. 10. VII. 45. Verfahren zur kontinuierlichen Verfestigung von flüssigem Schwefel und Überführung des verfestigten Produktes in Pulver, Gries, Schuppen usw. Säurefabrik Schweizerhalle, Schweizerhalle.

Cl. 36 i, n° 245665. 26. II. 40. Procédé de préparation d'un mélange gazeux contenant au moins du bioxyde de chlore et du chlore. The Mathieson Alkali Works, New York.

Kl. 36 m, Nr. 245666. 15. VIII. 45. Verfahren zur Herstellung von Aluminiumfluorid. Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft, Chippis.

Kl. 36 m, Nr. 245667. 15. VIII. 45. Verfahren zur Gewinnung von Aluminiumfluorid. Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft, Chippis.

Kl. 36 o, Nr. 245668. 27. I. 43. Verfahren zur Herstellung von l-Ascorbinsäure. Pieter Lucas Stedehouder, Bussum. Priorität: Niederlande, 18. II. 42.

Kl. 36 o, Nr. 245669. 3. III. 43. Verfahren zur Herstellung von Reduktinsäure. Koninklijke Industrie-ele Maatschappij voorheen Noury & van der Lande NV., Deventer. Priorität: Niederlande, 8. IV. 42.

Kl. 36 o, Nr. 245670. 30. III. 42. Verfahren zur Herstellung des Natriumsalzes einer neuen, ungesättigten Sulfonsäure. Bata AG., Zlin (Tschechoslowakei). Priorität: Deutsches Reich, 19. V. 41.

Kl. 36 o, Nr. 245671. 15. X. 45. Verfahren zur Isolierung von Vanillin. F. Hoffmann-La Roche & Co Aktiengesellschaft, Basel.

- Kl. 36 o, Nr. 245672. 1. XI. 45. Verfahren zur Herstellung von α -Chlor- α -aceto-butylolacton. F. Hoffmann-La Roche & Co Aktiengesellschaft, Basel.
- Kl. 36 p, Nr. 245673. 20. XI. 44. Verfahren zur Herstellung eines Imidazolidonabkömmlings. F. Hoffmann-La Roche & Co Aktiengesellschaft, Basel
- Cl. 36 p, n° 245674. 20. II. 45. Procédé de préparation de la pipérazine. Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris 8^e. Priorité: France, 21. IV. 44.
- Kl. 36 p, Nr. 245675. 17. I. 46. Verfahren zur Darstellung von 1,2-Dimethyl-3-cyano-3-phenyl-pyrrolidin. F. Hoffmann-La Roche & Co Aktiengesellschaft, Basel. Priorität: Großbritannien, 31. I. 45.
- Kl. 36 p, Nr. 245676.* 12. II. 46. Verfahren zur Herstellung von 2-Methyl-4-amino-5-äthoxymethyl-pyrimidin. F. Hoffmann-La Roche & Co Aktiengesellschaft, Basel. Priorität: Großbritannien, 8. III. 45.
- Kl. 36 q, Nr. 245677. 11. IV. 44. Verfahren zur Herstellung eines chitosanartigen Erzeugnisses. Henkel & Cie. GmbH., Düsseldorf-Holthausen. Priorität: Deutsches Reich, 8. IV. 43.
- Kl. 36 q, Nr. 245678. 28. VII. 44. Verfahren zur Herstellung primärer Amine. Lonza-Werke Elektrochemische Fabriken GmbH., Weil/Rhein. Priorität: Deutsches Reich, 27. VII. 43.
- Kl. 36 q, Nr. 245679. 28. VI. 45. Verfahren zur Herstellung eines 4-Chlor-benzolsulfonamides. J. R. Geigy AG., Basel.
- Kl. 38 c, Nr. 245681. 27. VI. 44. Nicht oder nur wenig korrodierend wirkendes Öl und Verfahren zur Herstellung desselben. Sven Christian Johansson, Göteborg. Priorität: Schweden, 30. X. 43.
- Cl. 41, n° 245882. 9. XII. 44. Procedimento per la fabbricazione di fogli igienici flessibili, elastici e chimicamente inerti, atti a sostituire la guttaperca. Società Paravinil, Milano.
- Kl. 41, Nr. 245683. 15. I. 45. Geformtes Gebilde und Verfahren zu dessen Herstellung. Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Aktiengesellschaft (Gampel), Basel.
- Cl. 41, n° 245684. 6. IV. 45. Mélange plastique. Société Rhodiaceta, rue Jean-Goujon 21, Paris 8^e. Priorité: France, 24. IV. 44.
- Cl. 42, n° 245685. 29. XII. 44. Procédé et installation pour la fabrication d'engrais à partir de boues d'égout. Olivier Barbey, Genève, et Alfred Schwab, Bussigny.
- Kl. 42, Nr. 245686. 5. VI. 45. Verfahren zur Herstellung von Kalksalpeterlösungen. Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Aktiengesellschaft (Gampel), Basel.
- Cl. 43, n° 245687. 28. VII. 44. Appareil pour la préparation et le débit d'une boisson réfrigérée et imprégnée de gaz carbonique. Westinghouse Electric & Manufacturing Company, East Pittsburgh (Pennsylvanie, E.-U. d'Am.).
- Kl. 44 b, Nr. 245688. 26. X. 42. Verfahren zum laufenden Überziehen band- oder drahtförmiger organischer Stoffe mit dünnen Schichten hochsiedender Stoffe nach dem thermischen Aufdampfungsverfahren. «Fides» Gesellschaft für die Verwaltung und Verwertung von gewerblichen Schutzrechten m. b. H. Berlin. Priorität: Deutsches Reich, 28. X. 41.
- Kl. 44 d, Nr. 245689. 11. XII. 41. Verfahren zur Erzeugung eines Phosphatüberzugs auf Eisen- oder Stahlflächen. American Chemical Paint Company, Ambler, Pa. (USA). Priorität: USA, 22. I. 41.
- Cl. 44 d, n° 245690. 6. X. 44. Procedimento di ossidazione chimica dell'alluminio e sue leghe. Agma Aktiengesellschaft, Vaduz.
- Cl. 60, n° 245720. 15. VIII. 44. Dispositif pour augmenter la sensibilité des compteurs proportionnels. Compagnie pour la Fabrication des Compteurs et Matériel d'Usines à Gaz, Montrouge (Seine). Priorité: France, 18. VIII. 43.
- Kl. 61, Nr. 245721. 28. X. 44. Verfahren und Vorrichtung zur Messung des Feuchtigkeitsgrades von Textilien, Holz und andern hygroskopischen Stoffen. Zellweger AG., Apparate- und Maschinenfabriken Uster, Uster.
- Kl. 67, Nr. 245729. 21. VII. 45. Apparat zum Anzeigen von Kohlenoxyd und anderen Gasen. Nils Erik Lindström, Stockholm.
- Kl. 75 b, Nr. 245743. 14. IX. 44. Verfahren zur Herstellung von Metall-Legierungen mit höchstens geringem Kohlenstoffgehalt. Det norske Aktieselskab for Elektrokemisk Industri, Oslo. Priorität: Norwegen, 18. VIII. 43.
- Cl. 76, n° 245744. 29. VI. 39. Procédé d'extraction d'aluminium de produits le contenant à l'état métallique. Israël Jacob Foundaminsky et Hirsch Løvenstein, Paris. Priorités: France, 11. VII. et 27. X. 38.
- Kl. 76, Nr. 245745. 20. VIII. 45. Verfahren zum Löschen und Trocknen der bei der Reduktion von Erzen anfallenden Schlacke. Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie., Baden.
- Kl. 116 h, Nr. 245836. 14. IV. 43. Verfahren zur Herstellung eines neuen p-Amino-benzolsulfonamids. CIBA Aktiengesellschaft, Basel.
- Kl. 116 h, Nr. 245837. 22. XII. 44. Verfahren zur Darstellung von p-[2,4-Diamino-1,3,5-triazinyl-(6)]-amino-phenylarsenoxyd. Dr. A. H. Friedheim, New York.
- Kl. 116 h, Nr. 245838. 8. V. 45. Verfahren zur Herstellung eines araliphatischen Amins. J. R. Geigy AG., Basel.
- Cl. 116 i, n° 245839. 18. IV. 45. Procédé de stérilisation et de purification de l'air. Henri Corblin, Paris. Priorité: France, 10. XI. 43.
- Cl. 2 e, n° 245920. 30. VII. 43. Procédé de fabrication d'un produit agricole pulvérulent contenant du soufre libre. Mayor & Cie, Société en commandite par actions, Lausanne.
- Cl. 11 a, n° 245945. 31. III. 44. Procédé de fabrication du verre dans les fours électriques comportant des éléments en carbone immergés dans le verre. Electroverre Romont S.A., Romont.
- Cl. 13 a, n° 245947. 14. III. 45. Brûleur à combustibles solides. Pierre-Georges Vicard, Lyon. Priorité: France, 8. XII. 43.
- Kl. 34 c, Nr. 245980. 31. X. 44. Verfahren zur Herstellung eines eiweiß- und vitaminreichen Extraktes aus Hefe, insbesondere aus Bierhefe. Paul Pollatschek, Basel.
- Kl. 36 a, Nr. 245981. 17. VIII. 44. Verfahren zur Gewinnung von haltbaren Konzentraten aus gelöste Stoffe enthaltenden Flüssigkeiten, z. B. aus Fruchtsäften. Patentverwertungsgesellschaft mit beschränkter Haftung «Hermes», Berlin.
- Cl. 36 g, n° 245982. 11. V. 44. Tour pour le traitement catalytique de gaz. Société de Produits Chimiques et Engrais d'Auby, Paris. Priorité: France, 9. VI. 43.
- Kl. 36 i, Nr. 245983. 8. I. 43. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Perverbindungen. Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roeßler, Frankfurt a. M.
- Kl. 36 k, Nr. 245984. 21. II. 45. Verfahren zur Herstellung von Blausäure aus Alkali- oder Erdalkalicyaniden. Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, Mailand. Priorität: Italien, 13. I. 44.
- Kl. 36 m, Nr. 245985. 8. IX. 43. Verfahren zur Herstellung von besonders kieselsäurearmen Natriumaluminiumlösungen. Aktieselskapet Norsk Aluminium Company, Oslo (Norwegen).
- Kl. 36 o, Nr. 245986. 25. I. 45. Verfahren zur aufeinanderfolgenden Synthese von Alkoholen und Kohlenwasserstoffen aus technischen CO/H₂-Gemischen. Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, Mailand. Priorität: Italien, 13. XII. 43.

Kl. 36 p, Nr. 245987. 20. XII. 45. Verfahren zur Herstellung von Tryptophan. F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel.

Cl. 36 q, n° 245988. 21. IV. 45. Procédé de préparation de l'acide 11-amino-undécyclique. Compagnie de Produits Chimiques et Electrometallurgiques Alais, Frogès & Camargue, et Société de Produits Chimiques des Terres Rares, Paris. Priorité: France, 21. IV. 44.

Kl. 37 a, Nr. 245989. 19. XII. 44. Verfahren zur Herstellung eines Azofarbstoffes. CIBA Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 37 b, Nr. 245990.* 31. I. 46. Verfahren zur Herstellung eines neuen Anthrachinonküpenfarbstoffes. Imperial Chemical Industries Limited, London.

Kl. 37 g, Nr. 245991. 20. IX. 44. Verfahren zur Herstellung von gegen den Einfluß von Schimmelpilzen haltbaren Schutzanstrichen. Dr. Ing. Bohuslav Brauner, Prag. Priorität: Deutsches Reich, 24. XII. 43.

Cl. 38 c, n° 245992. 6. X. 42. Procédé de préparation d'un lubrifiant. Compagnie Française de Raffinage, Paris. Priorité: France, 4. XI. 41.

Kl. 39 b, Nr. 245993. 4. VII. 45. Verfahren zur Herstellung von Bleinitroaminoguanidin. American Cyanamid Company, New York.

Kl. 40, Nr. 245994. 1. IX. 42. Verfahren zum Enthaaren bzw. Entwollen von Häuten bzw. Fellen, insbesondere Kaninchen- und Schaffellen. Jakob Zeller, Frinwillier (Bern).

Kl. 41, Nr. 245995. 27. IX. 44. Verfahren zur Polymerisation von ungesättigten Verbindungen. Gevaert Photo Producten NV., Antwerpen. Priorität: Deutsches Reich, 4. VIII. 43.

Cl. 41, n° 245996. 18. IV. 45. Procédé pour la préparation de latex de polysulfures d'oléfines. Produits Chimiques de Ribécourt, Paris. Priorité: France, 6. V. 44.

Cl. 81, n° 246061. 25. X. 45. Installazione per il trattamento termico di articoli vari e particolarmente di articoli di resine, gomme naturali e sintetiche. Società Paravinil, Milano.

Cl. 81, n° 246062. 26. X. 45. Procedimento per la fabbricazione di articoli flessibili ed elastici mediante un materiale fluido atto a gelatinizzarsi sotto l'azione del calore spruzzato su stampi riscaldati e impianto per l'esecuzione di tale procedimento. Società Paravinil, Milano.

Kl. 81, Nr. 246063. 13. XII. 45. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Gebilde wie Fäden, Borsten, Filme aus geschmolzenen Polymerisations- und Polykondensationsprodukten. Allgemeine Kunstzijde Unie NV., Arnhem (Niederlande).

Kl. 104 d, Nr. 246083. 25. IV. 45. Sicherungs- und Regeleinrichtung für Apparate und Anlagen, in denen ein Arbeitsmittel Temperatur- und Druckänderungen ausgesetzt ist. Aktiengesellschaft für technische Studien, Zürich.

Kl. 112, Nr. 246104. 20. X. 43. Elektronenmikroskop mit einer im Vakuumraum angeordneten photographischen Kamera. Manfred von Ardenne, Berlin-Lichterfelde-Ost. Priorität: Deutsches Reich, 28. X. 42.

Kl. 112, Nr. 246111. 5. X. 44. Vakuumdichte Durchführung und Verfahren zu deren Herstellung. «Fides» Gesellschaft für die Verwaltung und Verwertung von gewerblichen Schutzrechten mit beschränkter Haftung, Berlin. Priorität: Deutsches Reich, 7. X. 43.

Kl. 112, Nr. 246114. 13. III. 45. Verfahren zum vakuumdichten Einschmelzen einer metallenen Durchführung in Glas und nach diesem Verfahren erhaltene Durchführung. Albiswerk Zürich AG., Zürich.

Cl. 116 h, n° 246130. 21. VII. 43. Procédé pour la préparation de substances antibactérielles à partir de ferments. The-

rapeutic Research Corporation of Great Britain Limited, Londres. Priorité: Grande-Bretagne, 15. VI. 42.

Kl. 116 h, Nr. 246131. 4. X. 44. Verfahren zur Züchtung von antibakterielle Substanzen bildenden Schimmelpilzen und Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens. Interpharma AG. für chemische Produktion, Prag.

Kl. 116 h, Nr. 246133.* 11. VII. 46. Verfahren zur Haltbarmachung von p-Aminobenzoyldiäthylaminoäthanol enthaltenden Lösungen. Paul Manovill, Lugano-Castagnola.

Kl. 116 h, Nr. 246134. 20. III. 44. Verfahren zur Darstellung eines Salzes eines basischen Esters einer 1-Aryl-cycloalkyl-1-carbonsäure. J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 116 i, Nr. 246135. 15. XI. 45. Träger für Riechstoff. Fortschritt Patent-Verwertungs-Genossenschaft, Zürich.

Zusatzpatente

Kl. 2 e, Nr. 245876 (240408). 14. IX. 44. Apparatur zur Schädlingsbekämpfung. Berthoud & Co., Corseaux-Vevey.

Kl. 24 a, Nr. 245878 (234080). 5. VI. 42. Schlichtemittel für Kunstseide. Röhm & Haas GmbH., Darmstadt. Priorität: Deutsches Reich, 26. VIII. 41.

Kl. 36 o, Nrn. 245879—82 (242609). 10. I. 44. Verfahren zur Herstellung eines neuen Oxyhydrophenanthren-Derivates. CIBA Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 36 o, Nrn. 245883—87 (242836). 18. XII. 42. Verfahren zur Darstellung eines acylierten, aliphatischen Aminokarbonsäureamids. J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 36 p, Nrn. 245888—900 (242839). 23. III. 44. Verfahren zur Herstellung eines neuen Imidazolins. CIBA Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 37 a, Nrn. 245901—03 (242844). 25. I. 45. Verfahren zur Herstellung eines chromierbaren Monoazofarbstoffes. CIBA Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 116 h, Nr. 245907 (238597). 29. IX. 42. Verfahren zur Herstellung eines kosmetischen Mittels. F. Hoffmann-La Roche & Co, Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 116 h, Nrn. 245908—09 (242245). 16. XII. 42. Verfahren zur Darstellung eines basischen Amids einer 1-Aryl-zykloalkyl-1-karbonsäure. J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 116 h, Nrn. 245910—13 (242947). 18. XII. 42. Verfahren zur Darstellung eines acylierten, aliphatischen Aminokarbonsäureamids. J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 116 h, Nrn. 245914—15 (242950). 13. V. 43. Verfahren zur Herstellung eines N-substituierten Imino-di-fettsäureamides. J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 36 o, Nr. 246176 (239537). 17. IX. 41. Verfahren zur Herstellung von Vinylchlorid. Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Aktiengesellschaft (Campel), Basel.

Kl. 36 o, Nrn. 246177—79 (240789). 28. I. 42. Verfahren zur Herstellung einer neuen Verbindung der Cyclopentanopolyhydrophenanthrenreihe. Prof. Dr. T. Reichstein, Basel.

Kl. 36 o, 246180 (241651). 9. XI. 44. Verfahren zur Herstellung des ϵ -Thiokaprolaktams. Bata a. s., Zlin (Tschechoslowakei). Vertreter: Fritz Isler, Zürich. Priorität: Deutsches Reich, 11. X. 43.

Kl. 37 a, Nrn. 246181—84 (242843). 20. IX. 44. Verfahren zur Herstellung eines chromierbaren Azofarbstoffes. J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 37 a, Nrn. 246185—89 (242845). 16. IV. 45. Verfahren zur Herstellung eines metallisierbaren Polyazofarbstoffes. Sandoz AG., Basel.

Kl. 37 b, Nrn. 246190—92 (242846). 12. II. 45. Verfahren zur Herstellung eines neuen sauren Anthrachinonfarbstoffes. Sandoz AG., Basel.

Kl. 40, Nrn. 246193—95 (239956). 30. IX. 43. Verfahren zur Herstellung eines gerbend wirkenden Produktes. Sandoz AG., Basel.

Kl. 116 h, Nr. 246199 (234452). 20. III. 44. Verfahren zur Darstellung eines basischen Esters einer 1-Aryl-cycloalkyl-1-carbonsäure. J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 116 h, Nr. 246200 (242246). 10. VIII. 44. Verfahren zur Herstellung eines Diphenylalkylalkömmings. F. Hoffmann-La Roche & Co, Aktiengesellschaft, Basel. Priorität: Schweden, 26. X. 43.

Zweite Hälfte Dezember 1946

Kl. 3 c, Nr. 246205. 19. XII. 44. Verfahren zur Herstellung eines Kondensationsproduktes. J. R. Geigy AG., Basel.

Cl. 3 c, n° 246206. 2. II. 43. Procédé de destruction d'insectes. Société Anonyme dite: Progil, Lyon. Priorité: France, 1. X. 42.

Cl. 11 a, n° 246212. 31. III. 44. Procédé pour la fabrication du verre au moyen du chauffage électrique, et four pour la réalisation de ce procédé. Electroverre Romont S.A., Romont.

Cl. 11 a, n° 246213. 7. VI. 45. Procédé pour la fabrication continue du verre, et four pour la réalisation de ce procédé. Electroverre Romont S.A., Romont. Priorité: France, 7. VI. 44.

Kl. 24. b, Nr. 246236. 9. II. 45. Vorrichtung zum Trocknen von Fadengebilden. «Cuprum» Aktiengesellschaft, Glarus.

Cl. 28 b, n° 246243. 25. VI. 45. Procédé pour la fabrication de beurre pasteurisé et appareil pour la mise en œuvre du procédé. Jean-Marie Desmoulin, Paris. Priorité: France, 7. I. 44.

Kl. 33 a, Nr. 246245. 20. X. 44. Verfahren zur Gewinnung von triebfähigen Mikroorganismen. Dr. techn. dipl. Ing. Armin von Szilvinyi, Wien. Priorität: Deutsches Reich, 6. VII. 44.

Cl. 34 a, n° 246246. 11. IV. 45. Récipient. Gustave Glocker, ingénieur, Washington (Colombie, E.-U. d'A.).

Kl. 34 d, Nr. 246247. 5. II. 42. Verfahren zur Herstellung und Konservierung von Pflanzensäften. Hilppa Pirhonen, Mustiala (Finnland). Priorität: Finnland, 19. II. 41.

Kl. 36 f, Nr. 246248. 5. III. 45. Flüssigkeitsheber. Hans Meier, Zürich.

Cl. 36 g, n° 246249. 2. IX. 44. Procédé pour l'obtention de substances chimiques par réaction chimique et distillation, comportant l'intervention ou la production incidente de matières corrosives au cours de cette réaction et dispositif pour la mise en œuvre de ce procédé. Solvay & Cie., Bruxelles. Priorité: Belgique, 13. X. 43.

Kl. 36 m, Nr. 246250. 3. VIII. 43. Verfahren zur Herstellung von synthetischem Glimmer. «Fides» Gesellschaft für die Verwaltung und Verwertung von gewerblichen Schutzrechten mit beschränkter Haftung, Berlin. Priorität: Deutsches Reich, 12. VIII. 42.

Kl. 36 m, Nr. 246251. 18. IV. 45. Verfahren zur Gewinnung von Aluminiumfluorid aus Kieselfluorwasserstoffsäure und Aluminiumverbindungen. Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, Mailand. Priorität: Italien, 13. I. 44.

Kl. 36 m, Nr. 246252. 18. IV. 45. Verfahren zur Gewinnung von vollkommen oder nahezu kieselsäurefreiem Kryolith. Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, Mailand. Priorität: Italien, 5. II. 44.

Kl. 36 o, Nr. 246253. 5. III. 46. Verfahren zur Herstellung eines neuen Kondensationsproduktes. Chemische Fabrik G. Zimmerli AG., Aarburg.

Cl. 36 o, n° 246254. 17. I. 45. Procédé de fabrication de monochlorhydrine du glycol par réaction entre l'éthylène et l'acide hypochloreux. Charles Weizmann, Londres.

Cl. 36 o, n° 246255. 7. II. 45. Procédé de préparation de 7-déhydro-cholestérol. Glaxo Laboratories Ltd., Greenford. Priorité: Grande-Bretagne, 6. XII. 43.

Kl. 36 p, Nr. 246256. 24. VIII. 43. Verfahren und Vorrichtung zur ununterbrochenen Herstellung von zyklischen Isoximen (Lactamen). Bata AG., Zlin. (Tschechoslowakei). Priorität: Deutsches Reich, 4. IX. 42.

Kl. 36 q, Nr. 246257. 6. II. 46. Verfahren zur Herstellung von p-Oxy-phenyl-arsinsäure. Juan Abelló Pascual, Madrid. Priorität: Spanien, 7. II. 45.

Cl. 37 b, n° 246258. 19. X. 44. Procédé de préparation d'un nouveau colorant acide brillant de la série anthraquinonique. Sandoz S.A., Bâle.

Kl. 37 d, Nr. 246259. 4. III. 46. Verfahren zur Herstellung eines schwefelhaltigen Farbstoffes. Imperial Chemical Industries Limited, London. Priorität: Großbritannien, 5. III. 45.

Kl. 38 b, Nr. 246260. 30. VII. 43. Verfahren zur Trennung von naphthenische Öle, paraffinische Öle sowie Paraffin enthaltenden Produkten in einzelne Bestandteile in ununterbrochenem Arbeitsgang und unter Anwendung von Lösungsmitteln. Magyar Olajmüvek R. T., Budapest. Priorität: Ungarn, 25. VIII. 42.

Kl. 39 c, Nr. 246261. 2. II. 46. Vorrichtung zum Entzünden einer Zündschnur und Verfahren zur Herstellung derselben. Leo Suter, Ebikon.

Cl. 41, n° 246262. 15. III. 45. Procedimento per la fabbricazione di articoli igienici, quali panciere, fascie, ecc., elastici e semipermeabili mediante resine sintetiche quali ad esempio le resine viniliche e stiroliche. Società Paravinil, Milano. Priorità: Italia, 13. IV. 44.

Cl. 41, n° 246263. 27. VIII. 45. Procédé pour la mise en solution de polyamides. Société Rhodiaceta, Paris. Priorité: France, 31. VIII. 44.

Cl. 43, n° 246264. 11. XII. 43. Installation de filtration à nettoyage automatique. Pista S.A., Genève.

Kl. 43, Nr. 246265. 9. VIII. 44. Verfahren zur biologischen Abwasser-Vollreinigung. Paul Zigerli, Zürich.

Kl. 77, Nr. 246303. 7. IX. 44. Verfahren und Ofen zur ununterbrochenen Ausseigerung von Bestandteilen aus Legierungen oder verunreinigten Metallen, insbesondere zur Ausseigerung von Eisen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen. Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft, Chippis.

Cl. 79 n, n° 246313. 3. V. 44. Procédé de décarburation à l'état solide de pièces en acier et produit sidérurgique en résultant. Charles-Adolphe Caillot, Paris. Priorité: France, 5. IV. 43.

Cl. 81, n° 246318. 15. III. 45. Procedimento per la fabbricazione di oggetti di resine termoplastiche di polimerizzazione, mediante una serie di stampi combinati con un unico serbatoio a pressione. Società Paravinil, Milano. Priorità: Italia, 13. IV. 44.

Kl. 96 f, Nr. 246340. 24. XI. 43. Misch- und Teilvorrichtung für Flüssigkeiten. Saspag AG., Luzern.

Kl. 116 h, Nr. 246387. 12. VI. 45. Verfahren zur Herstellung eines Ephedrinderivates. Dr. H. Herzog, Zürich.

Zusatzpatente

Kl. 3 c, Nrn. 246414—15 (243273). 30. X. 44. Verfahren zur Herstellung eines Trichlorvinylketons. J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 24 a, Nr. 246417 (228193). 11. I. 43. Einweich- und Was-serenthärtungsmittel. Henkel & Cie. GmbH., Düsseldorf-Holthausen.

Kl. 36 o, Nrn. 246418—21 (243331). 29. III. 44. Verfahren zur Herstellung eines neuen N-Polyoxy-alkylaminderivats. CIBA Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 37 a, Nrn. 246422—23 (229184). 5. II. 42. Verfahren zur Herstellung eines Disazofarbstoffes. CIBA Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 37 a, Nrn. 246424—27 (242841). 16. XI. 43. Verfahren zur Herstellung eines neuen Azofarbstoffes. CIBA Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 37 e, Nr. 246428 (241905). 12. IX. 44. Verfahren zur

Herstellung eines schwefelhaltigen Farbstoffes. Imperial Chemical Industries Limited, London. Priorität: Großbritannien, 7. VI. 43.

Kl. 116 h, Nr. 246432 (219520). 5. XI. 43. Verfahren zur Herstellung eines acylierten p-Aminobenzolsulfonamides. J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 116 h, Nr. 246433 (230594). 14. IX. 39. Verfahren zur Herstellung von m-Oxyphenyl-äthanolamin. CIBA Aktiengesellschaft, Basel. Prioritäten: Frankreich, 14. IX. 38 und 1. IX. 39.

Kl. 116 h, Nr. 246434 (238594). 16. IV. 41. Verfahren zur Herstellung eines Benzolsulfonimidoderivates. CIBA Aktiengesellschaft, Basel.

A. Ebert

Schluß des redaktionellen Teils

Schweizer Mustermesse 1947 Standbesprechungen

Glas-Filter-Geräte

Ernst Keller & Co. Basel

Glas-Filter-Geräte werden jetzt auch in der Schweiz hergestellt. Sie werden aus gekörntem und gesichtetem Pyrex-glas in Formen gesintert und mit dem Buchstaben «P» (Pyrex) bezeichnet. Die verschiedenen Formen sind nach den Zahlen vom Jenaer Glaswerk Schott & Gen. benannt, ebenso die Körnung (Porenweite). Der Filter aus Pyrexglas ist bei guter thermischer Haltbarkeit und höchster Wasser- und Säurebeständigkeit auch gegen Angriffe von Laugen und Salzlösungen widerstandsfähig.

Anwendungsmöglichkeiten:

Filter-Nutschen- und Tiegel	für präparative Arbeiten
Eintauchnutschen	für umgekehrte Filtration
Quecksilber-Filter	für Arbeiten mit Vakuum
Gas-Filter	zum Filtrieren von Gas oder Luft
Gaswasch-Flaschen	zur feinen Verteilung von Gasen in Flüssigkeiten
Extraktions-Apparate	für feste oder flüssige Stoffe

Holzfilterplatten

Holzfilterplatten für die chemische, pharmazeutische und Lebensmittel-Industrie stellt die Firma *Gottfried Barben in Einigen am Thunersee* her. Diese Holzfilterplatten werden in zweckentsprechender Holzart in jeder gewünschten Größe für Filterpressen und Filtriergeräte aller Systeme nach eingesandter Zeichnung oder nach Muster angefertigt und sind kurzfristig lieferbar.

Neue Laboratoriumsgeräte schweizerischer Konstruktion (Halle III, Stand 749)

Die Firma *Dr. N. Gerbers Sohn & Co., Zürich*, zeigt neben den bekannten Laboratoriumszentrifugen eigener Konstruktion (Modelle S 2500, K 3300, S 3700 und S 6000 T) eine neue kleine Handzentrifuge, welche als Type U 1500 bezeichnet wird und deren Leistung $2 \times 15 \text{ cm}^3$ beträgt. Der Apparat ist aus Guß von sauberer und gefälliger Form und wird mit einer Schraubzwinde am Tisch befestigt. Der Antrieb der Schleuderhülsen ist sehr leicht. Das Modell eignet sich besonders für Ärzte und Tierärzte sowie für kleinere chemische Betriebe, welche selten Schleuderproben auszuführen haben.

Die Labor-Rührwerke werden in der bekannten und beliebten Ausführung präsentiert. Die geschlossene und solide Form hat sich sehr gut bewährt. Der Antrieb durch Kollektormotor ist zweifellos in den meisten Fällen dem Antrieb durch Kurzschlußankermotor vorzuziehen, da das Anzugsmoment und die Motorleistung am Wellenende größer sind und die Tourenzahl beliebig reguliert werden kann. Das Rührspannfutter faßt sämtliche Durchmesser für Rührschäfte bis zu 10 mm sicher.

Die Firma zeigt auch eine Laboratoriums-Schnellwaage in gefälligem, weiß gespritztem Gehäuse mit Zeigerskala und direkter Ablesung der Bruchgramme von 0—1000 mg, in 10 mg bei einer Tragkraft von 250 g pro Schale. Dasselbe Modell kann auch für 500 und 1000 g Tragkraft bei etwas geringerer Empfindlichkeit geliefert werden.

Im weitem sind Apotheker- und Tarierwaagen in der üblichen soliden Ausführung zu sehen. Die Firma liefert neuerdings aber auch analytische Waagen mit und ohne Luftdämpfung und optischer Ablesung.

Ein weiteres interessantes Objekt bietet die neue Mikro-Schlagmühle C-81, die sich ausgezeichnet bewährt zum Zerkleinern von Untersuchungsproben, wie Kohle, Holz, Rinde, Trester, Getreide, Teeblätter, Mineralien, Gummi, Kork usw.

Im Jahre 1945 zeigte die Firma erstmals einen äußerst praktischen Laboratoriumsschrank für Weinkellereien und Mostereien zur Untersuchung von Obst- und Weinsäften auf Alkoholgehalt, Öchsle-Grade, Gesamtsäure, schweflige Säure, Extrakt usw. Mangels verschiedener Geräte konnte der Schrank in den letzten Jahren nicht mehr auf den Markt gebracht werden. Dieses Jahr ist er wiederum zu sehen und gelangt auch wieder in den Handel. Er eignet sich besonders für kleinere Betriebe, welche sich aus Platzgründen kein besonderes Laboratorium leisten können.

Salvis AG. Emmenbrücke (Halle V, Stand 1289)

Außer den Großküchenapparaten zeigt Salvis eine geeignete Auswahl ihrer seit Jahren bewährten elektrischen Wärmegeräte für Laboratorien. Wir finden da die Labor-, Brut- und Trockenschränke mit hochpräziser selbsttätiger Temperaturregulierung, ferner Tiegel- und Muffelöfen bis 1250 Grad Celsius, sodann die in Chemiker-Fachkreisen so geschätzten elektrischen Heizklotzen, Destillierapparate, Heiztrichter, Heizplatten und

Wasserbäder. Alle diese Geräte stellen, ihrer hohen Betriebssicherheit und ausgezeichneten Regulierfähigkeit wegen, für jedes Laboratorium sehr wertvolle Helfer dar.



An elektrischen Industrieöfen, die eine weitere Spezialität der *Salvis AG.* darstellen, zeigt die Firma einen Goldschmelzofen für 1250 Grad Celsius Temperatur, ein Modell, das bereits manchem Schweizer Goldschmied wertvolle Dienste leistet. Ferner zieht ein Keramik-Brennofen von $\frac{1}{8}$ m³ Inhalt bestimmt das Interesse jedes Fachmannes auf sich, stellt er doch in seiner überaus praktischen Bauart tatsächlich ein kleines Meisterwerk dar. Die großen Vorzüge dieses Ofens sind aber erst im Betriebe voll ersichtlich: nämlich die außerordentlich gleichmäßige Wärmeverteilung in der Muffel, die hohe Wirtschaftlichkeit und die überraschende Dauerhaftigkeit von Heizkörpern und Mauerwerk.

Glas und Spiegel AG. Basel 2

Diese Firma führt den Betrieb der nach einem Brandfall auf Stadtgebiet verlegten Spiegelfabrik Neuwelt (Otto Hotz AG.) weiter. Deren Leiter waren durch die hohen Ansprüche und speziellen Forderungen der Basler chemischen Betriebe seit jeher genötigt, auch technisch sehr schwierige Probleme einwandfrei zu lösen. Für den Chemiker zeigt sich sehr oft die Notwendigkeit, Reaktionen in Flüssigkeiten usw. optisch einwandfrei und unverzerrt beobachten oder photographieren zu können. Gegossene Glasbehälter können jedoch nie solchen Anforderungen genügen, so daß hier nur das Verkitten von plangeschliffenem Kristallglas in Frage kommen kann. Gegenwärtig ist es nun wieder möglich, auch die hierfür nötigen Spezialkitten in einwandfreier Zusammensetzung herzustellen.

Die Firma verarbeitet auch extra starke *Pyrexglas*-Zylinder selbst. Vor dem Kriege wurde auch laufend *Pyrex-Flachglas* in allen Formen verarbeitet, während vorläufig für flache hitzebeständige Schaugläser nur *Sekurit-Sicherheitsglas* geliefert werden kann. Für Dampfkesselanlagen usw. können allerdings seit kurzem wieder die in verschiedener Hinsicht sehr vorteilhaften *Pyrex-Reflexionswasserstandsgläser* (Rückseite monoprismatisch, Ansichtsseite als Vergrößerungslinse) in den Fabrikationsdimensionen geliefert werden. Daneben führt die Firma auch die *Klinger-Reflexionswasserstandsgläser*.

Da sehr oft auch das dickste vorrätige Kristallglas nicht

allen Anforderungen genügen kann, trotzdem normalerweise solches von 3—30 mm Stärke am Lager geführt wird, interessierte sich die Firma rechtzeitig auch für die Entwicklung auf dem Gebiete der Kunstharze usw. Die bis heute in bezug auf klare Durchsicht usw. besten Produkte, wie *Plexiglas* usw., scheiden allerdings für den Chemiker öfters aus, weil sie wohl öl- und benzinbeständig sind, hingegen von allen Estern und Benzolkohlenwasserstoffen angegriffen werden. Die Bearbeitungsmöglichkeit für *Plexiglas* usw. ist allerdings, und zwar unter sehr verminderter Bruchgefahr, nahezu unbeschränkt.

Manometer, Thermometer, Hygrometer

Die Firma *Haenni & Co. AG., Jegenstorf*, die seit vielen Jahren in der Halle III b, Gruppe Gas und Wasser, ihre Manometer, Thermometer und Hygrometer ausgestellt hat, finden wir dieses Jahr im zweiten Stock der neu erbauten, glänzend gelungenen Halle III b, Standnummer 2630, Gruppe 14, d. h. also dort wo bisher, nur zwei Stockwerke höher.

Der Stand zeigt in gewohnter Weise die schweizerischen Druck-, Temperatur- und Feuchtigkeitsmeßgeräte, welche in der gesamten Industrie verwendet werden. Auch Flugzeuginstrumente und Flüssigkeitsstandsmesser für Öltanks, wie sie im Zeitalter der Umstellung auf Ölheizung gebraucht werden, sind in verschiedenen Ausführungen zu sehen.

Als Neuigkeit zeigt die Firma *Haenni* verbesserte *Kleinmanometer*, verschiedene Variationen von Fahrzeuginstrumenten für Bahnen und Schiffe sowie ein Zusatzgerät für Fernübertragung von Meßwerten, insbesondere für Flugzeuge. Ein neuer Stoßdämpfer wird alle Fachleute, die Meßprobleme bei starken Druckvariationen und Druckstößen zu lösen haben, sehr interessieren. Papierindustrielle finden einen Schwerthygrometer zur Feuchtigkeitsmessung in Ballen und Käseerfächleuten einen verbesserten bewährten Käseerfächleuten für rasche Anzeige und leichtes Ablesen. Die Firma *Haenni* bringt zudem eine Psychrometertafel für Temperaturbereiche 0—100° C in Taschenformat unter Berücksichtigung jeder beliebigen Ortshöhe auf den Markt. Dieses Gerät wird alle diejenigen interessieren, die psychrometrische Messungen verschiedenster Art vorzunehmen haben.

Ventilator AG. Stäfa-Zürich

(Halle IX, Stand 3278)

Die ausgestellten Apparate stehen im engen Kontakt mit den für die Textilindustrie unentbehrlich gewordenen Hilfseinrichtungen. Welch gewaltige Leistungen vollbringen die modernen, automatischen Textilmaschinen! Das Höchste bezüglich Feinheit, Genauigkeit und Arbeitstempo kann aber nur erreicht werden, wenn das Material die ideale Temperatur, den richtigen Feuchtigkeitsgehalt aufweist. Dafür sorgen die von der Ventilator AG. entwickelten Luftbefeuchtungs- und Klima-Apparate und -Anlagen.

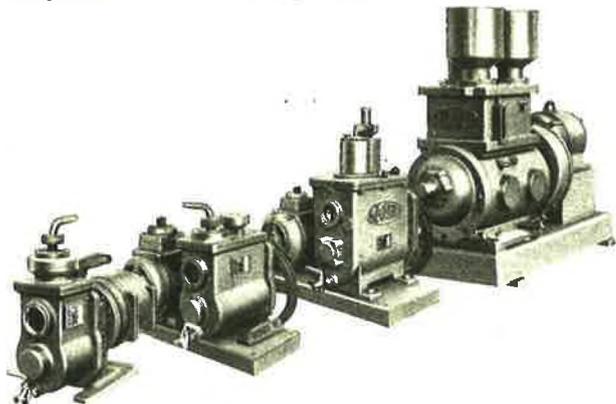
Die verschiedenen in der Textilindustrie verarbeiteten Materialien müssen öfters getrocknet werden. Auf diesem Gebiete stellt die Firma einen Dämpfeapparat *Texta* aus, der das Dämpfen der Garne in Strängen oder der auf Spulen sich befindlichen Schußgarne gestattet.

Aber auch die überall schon so oft angewendete Luftheizung findet in der Textilindustrie große Verwendung. Materiallager und Hallen, Werkstätten und Magazine werden mit den bewährten Heizapparaten der Ventilator AG. rasch und zugfrei belüftet und geheizt.

Ferner finden die noch ausgestellten Ventilatoren durch eine kräftige, jedoch gefällige Bauart allgemeine Beachtung. Die seit 1890 auf diesem Gebiete spezialisierte Firma hält Schritt mit der Entwicklung der Technik und bietet dem Besucher moderne und wirtschaftliche Erzeugnisse an.

Micafil AG. Zürich
(Halle V, Stand 1284)

Die Vakuumtechnik hat für den Chemiker in den letzten Jahrzehnten eine große Bedeutung erlangt. In dieser Beziehung bietet der Micafil-Stand großes Interesse. Nachdem diese Firma den Bau von Hochvakuum-Drehkolbenpumpen aller Größen aufgenommen hatte und auch eine besondere Ausführung für die Absaugung gesättigter Dämpfe entwickelte, ging sie zusätzlich zur Konstruktion von Quecksilberdampf-Diffusionspumpen über, denen nun Öldampf-Diffusionspumpen gefolgt sind.



Micafil Drehkolben-Vakuumpumpen

Auch die ausgestellten Kunstharzerzeugnisse dürften den Chemiker interessieren. Die Hochspannungsapparate, Nephelin-Kondensatoren und Wickelmaschinen werden von den Elektrikern mehr beachtet werden als von den Chemikern.

Trüb, Täuber & Co. AG. Zürich
(Halle V, Stand 1232)

Besonders interessante Apparate zeigt die Firma Trüb, Täuber & Co. AG., Fabrik elektrischer Meßinstrumente und wissenschaftlicher Apparate, Zürich. Ihr Elektronenmikroskop wird auch dieses Jahr wieder ein starker Anziehungspunkt für die Vertreter aus Wissenschaft und industrieller Forschung sein, sein einem normalen Mikroskop gegenüber etwa 10mal besseres Auslösungsvermögen läßt die Erschließung bisher unbekannter Gebiete zu. Als besonders wertvolle Neuerung weist das Instrument nunmehr verschiedene mittels Handgriff einstellbare Vergrößerungsbereiche zwischen 2000 und 16000 x linear auf.

Der Elektronen-Diffraktograph dient der Erforschung des Baues der Materie. Nur ganz geringe Substanzmengen genügen, um mit Hilfe der Elektronenbeugung wichtige Aufschlüsse über das Gefüge z.B. von Werkstoffen zu erhalten.

Als drittes Elektronengerät sehen wir einen 2-Strahl-Hochspannungsszillographen der Firma. Das Gerät dient besonders zur Blitzforschung und für die Aufnahme rascher elektrischer Vorgänge bei Stoßspannungsprüfungen an elektrischen Apparaten.

Das für diese Instrumente benötigte Hochvakuum wird von der TTC-Molekularpumpe in wenigen Minuten geliefert. Die Pumpe arbeitet ohne Heizung, Kühlung und ohne Ausfrierfallen.

Bei den elektrischen Meßinstrumenten finden wir neben dem neuentwickelten Q-Meter, einem Universalmeßinstrument für die Hochfrequenztechnik, die modernen Lichtzeigerinstrumente mit auch bei Tageslicht gut sichtbarer Lichtmarke. Für Elektrizitätswerke zeigt die Firma ein kombiniertes Synchronisiergerät, welches alle zur exak-

ten Einleitung der Synchronisation von Generatoren notwendigen Meßinstrumente in einem Gehäuse enthält.

Für den Chemiker und Bakteriologen wurden die elektrischen pH-Messgeräte entwickelt. Das eine Instrument dient mehr für Kontrollmessungen in Betrieben, während das andere, mit Röhrenvoltmeter ausgerüstet, für Messungen bei extrem hohen Elektrodenwiderständen geeignet ist, sowie für elektrometrische Titrations. Es läßt pH-Messungen auf $\pm 0,02$ pH bzw. ± 1 mV genau zu und gestattet den Anschluß eines Registrierinstrumentes. Das Gerät kann an das Lichtnetz angeschlossen werden.



pH- und elektrometrisches Titrations-Meßgerät

Im Gebiet der wärmetechnischen Meßinstrumente sehen wir den neu durchkonstruierten TTC-Mengenmesser. Dieses Meßinstrument ist jedem Großwärmeverbraucher zur Betriebskontrolle unentbehrlich, denn man kann nur genau kalkulieren, wenn man nicht auf Schätzungen angewiesen ist. Der seit Jahren bewährte Mengenmesser konnte wesentlich verbessert und vereinfacht werden, sein Eigengewicht wurde erheblich herabgesetzt. Bei nur geringen Wirkdrücken findet die Ringwaage Anwendung, ihr besonderes Kennzeichen ist die hohe Ansprechempfindlichkeit, sie kann als Mengenmesser, aber auch als Zug-, Druck- oder Differenzdruckmesser geliefert werden.

Sulzer-Erzeugnisse
(Halle V, Stand 1381)

Die Dieselmotorenabteilung der Firma Gebrüder Sulzer stellt zwei Aggregate aus. Das eine ist ein direkt umsteuerbarer Sechszylinder-Zweitakt-Schiffs-Dieselmotor neuester Konstruktion mit 290 mm Bohrung und 500 mm Kolbenhub, mit einer Leistung von 660 PS bei 330 U/min.

Als zweites Erzeugnis wird eine Diesel-Generatorgruppe für Traktion gezeigt. Der Dieselmotor ist eine vertikale Viertakt-Sechszylindermaschine mit 250 mm Zylinderbohrung und 320 mm Hub. Die Stundenleistung beträgt 735 PS bei 850 U/min, die Dauerleistung 655 PS bei 795 U/min. Der Motor arbeitet mit direkter Einspritzung und ist mittels einer Sulzer-Abgas-Turbogruppe aufgeladen.

Mit dem Dieselmotor ist ein Gleichstromgenerator der Maschinenfabrik Oerlikon direkt gekuppelt. Er ist für einen Stundenstrom von 1060 A, einen Dauerstrom von 860 A und eine maximale Spannung von 690 V gebaut. Dieser Hauptgenerator dient zum Speisen der Traktionsmotoren sowie, als Motor laufend, zum Anwurf des Dieselmotors, wobei der Strom einer Anlaßbatterie entnommen wird. Auf der gleichen Welle montiert und im Gehäuse des Hauptgenerators eingebaut ist der Hilfsgenerator, der für einen Dauerstrom von 180 A und eine Spannung von 150 V ausgelegt ist. Die-

ser Hilfsgenerator liefert den Strom für die Hilfsmaschinen, wie Kühlventilatormotor, Bremsluftkompressor- oder Vakuumpumpenmotor, Kompressormotor für Apparateluft, Kühlwasserpumpenmotor sowie für die Erregung des Hauptgenerators und das Laden der Anlaßbatterien.

Motoren der gleichen Bauart in Sechs- und Achtzylinderausführung werden im Leistungsbereich von 400 bis 1500 PS geliefert. Für größere Leistungen bauen Gebrüder Sulzer vertikale Zwölfzylindermaschinen in Zweireihenordnung.

Aus dem Gebiet des Kessel- und Apparatebaus werden zwei typische Erzeugnisse ausgestellt. Das eine ist das Brennkammer-Rohrsystem eines Sulzer-La-Mont-Zwangsumlaufkessels, bemessen für eine Dampfleistung von 8000 kg/h bei 50 atü Betriebsdruck und 450° C Überhitzungstemperatur. Die fertige Höhe der Brennkammer beträgt 5,7 m bei 3,5 m Tiefe und 2,4 m Breite. Dieser Kessel arbeitet mit Naturgasfeuerung. In der Frontwand des Rohrsystems sind zu diesem Zweck Aussparungen zur Aufnahme von zwei Hochleistungs-Gasbrennern vorgesehen.

Im Gegensatz zu Kesseln mit natürlichem Wasserumlauf wird beim Zwangsumlaufkessel die Zirkulation im Verdampferteil durch eine Umwälzpumpe aufrechterhalten. Das Wasser fließt dieser Pumpe aus der Kesseltrommel ungefähr mit Siedetemperatur zu und wird hierauf durch die parallel geschalteten Verdampferrohre gefördert. Das wesentliche Kennzeichen des La-Mont-Zwangsumlauf-Kessels ist die durch eine Umwälzpumpe erzwungene sichere Beherrschung des Wasserlaufes, die vor allem auch ein rasches Anfahren ermöglicht. Ferner ergibt sich durch den Zwangsumlauf eine weitgehende Freiheit in der Anordnung der Heizflächen, was die Anpassung an gegebene Raumverhältnisse besonders begünstigt.

Das zweite Objekt ist ein Hochdruckautoklav aus rostfreiem Stahl von 5 l Inhalt, ausgerüstet mit Strahlungsheizung für max. 300° C Reaktionstemperatur. Der Betriebsdruck beträgt 300 atü. Der Autoklav besitzt ein Rührwerk für die innige Mischung des zu behandelnden Gutes sowie eine gegen Wasserstoff absolut dichte Spezialstopfbüchse, die nur geringer Wartung bedarf.

Nebst den beiden erwähnten Apparaten werden noch einige typische Photographien gezeigt. Eine Schnittzeichnung stellt einen der beiden gegenwärtig im Bau begriffenen größten Hochdruck-Einrohrkessel Europas dar, mit einer dauernd max. Dampfleistung von je 210 t/h bei 85 atü Betriebsdruck und 520° C Überhitzungstemperatur, von denen jeder auf eine Turbogruppe von 50 000 kW arbeitet. Die Anlage ist bestimmt für die Elektrizitätsversorgung eines ausländischen Unternehmens.

Als Größenvergleich für die recht beträchtlichen Abmessungen des Kesselhauses ist daneben die Stirnseite des neuen Bürgerspitals Basel veranschaulicht.

Die Pumpen- und Ventilatorenabteilung zeigt dieses Jahr die Vielgestaltigkeit ihres Erzeugungsprogrammes. Obwohl fast jede der ausgestellten Maschinen einem anderen Verwendungszweck angepaßt ist, konnte nur ein kleiner Ausschnitt des gesamten Anwendungsgebietes zur Schau gebracht werden.

Da ist zunächst eine zehnstufige Hochdruck-Zentrifugalpumpe in Gliederkonstruktion, wie sie von der Firma neuerdings für die verschiedensten Industriezwecke gebaut wird. Ferner ist eine dreistufige Hochdruck- und eine zweistufige Mitteldruck-Zentrifugalpumpe in Sonderbauart zu sehen. Solche und ähnliche Pumpen werden in der Ölindustrie für das Fördern von kalten und heißen Ölprodukten bis zu Temperaturen von über 400° C verwendet. Eine selbstansaugende Benzinpumpe zeigt, wie ein hochveredeltes Erzeugnis dieser Industrie anstandslos gefördert werden kann.

Das wichtige Gebiet der Wasserversorgung ist durch eine zehnstufige Bohrlochpumpe und durch ein im Betrieb vorgeführtes, selbsttätiges Hauswasserpumpwerk *Aquabloc* vertreten. Das nicht minder bedeutende Gebiet der Abwasserförderung wird durch eine kleine selbsttätige und sich selbst steuernde Pumpengruppe dargestellt.

Für die Belüftung von Stollen bauen Gebrüder Sulzer die sich ausgezeichnet bewährenden Ventilatoren Typ *Frigair* mit Preßluftantrieb, wovon eine Größe zu sehen ist. Das ausgedehnte Verwendungsgebiet der Säureventilatoren für die chemische Industrie vertritt der ausgestellte Säureventilator, dessen gut abgerundete Formen nicht nur dem Fördergut, sondern auch dem säurefesten Schutzanstrich angepaßt sind.

Die Kälteabteilung stellt einen direkt mit einem Elektromotor gekuppelten Compound-Kältekompressor aus, der für eine Leistung von 65 000 kcal/h gebaut ist. Es ist speziell auf die schematische Darstellung einer Strahlungsheizung System Sulzer zu verweisen, für welche die Wärme aus der Umwelt, z. B. aus einem Fluß, mittels solchen Kompressoren auf ein für die Strahlungsheizung günstiges Temperaturniveau gepumpt wird. Der erwähnte Kompressor eignet sich sehr gut als Wärmepumpe. Er weist eine Heizleistung von ca. 125 000 kcal/h auf, bei Normalverhältnissen.

Zu der Darstellung der Strahlungsheizung stellt die Abteilung Heizung und Lüftung noch einen Taschenkessel von 50 m² Heizfläche auf, wie sie von der Firma in großer Zahl für die von ihr gebauten Heizungsanlagen gebaut werden. Dieser Typ wird von 10 bis 145 m² Heizfläche mit Wärmeleistungen von ca. 100 000 bis 1,7 Millionen kcal/h gebaut. Er braucht sehr wenig Platz und verbrennt mit guten Wirkungsgraden sozusagen alle Brennstoffe, die ernstlich in Frage kommen. Ursprünglich für Fein-Anthrazit und Feinkoks entworfen, sind in diesem Kessel während des Krieges Braunkohle, Holz, Walliser-Anthrazit usw. verfeuert worden. Heute wird er vielfach mit Ölfuehrung ausgerüstet. Die Kohlenzufuhr ist automatisch und die Bedienung einfach. Er eignet sich speziell für die Wärmezentralen großer Geschäftshäuser und als Heißwasserkessel bis zu Temperaturen von ca. 160° C für kleinere und mittlere industrielle Anlagen, wie auch für Spitäler.

An einem Modell in natürlicher Größe ist der Aufbau der Sulzer-Strahlungsheizung, System Crittall, veranschaulicht, bei der die Heizspiralen vorwiegend in der Decke liegen und mit der Armierung gemeinsam ganz einbetoniert sind. In den letzten zehn Jahren wurden 170 Sulzer-Deckenheizungsanlagen mit über 700 km Heizspiralen gebaut. Diese Länge genügt, um eine Rohrschleife von St. Gallen nach Genf und zurück zu legen oder eine Rohrschleife von Winterthur nach Basel, die achtmal hin und her läuft.

Die Sulzer-Deckenheizung ist die einzige Heizungsart, die sich auch im Sommer zur sehr wirksamen Kühlung von Räumen eignet.

Da die Deckenheizung mit niedrigen Wassertemperaturen arbeitet, kann man sie vorteilhaft mit Wärmepumpen verbinden, die dann sehr günstige Leistungsziffern aufweisen. Diese Kombination ist schematisch dargestellt; aus einem Fluß, See oder aus Grundwasser wird Umweltwärme entnommen und auf ein für die Strahlungsheizung günstiges Temperaturniveau hinaufgepumpt.

Die eigentliche Wärmepumpe ist durch einen direkt mit dem Elektromotor gekuppelten *Sulzer-Compound-Kältekompressor* von ca. 125 000 kcal/h Nutzleistung vertreten. Wie der Name sagt, dient dieser Kompressor auch als Kältemaschine, wobei er eine Kälteleistung von ca. 65 000 kcal/h aufweist.

Zur Berechnung des chemischen Umsatzes in technischen Pulversystemen aus der exakt bestimmten Reaktionsgeschwindigkeit

Von Robert Jagitsch und Björn Mattsson

Chalmers Tekniska Högskola, Institution för teknisk kemi, Göteborg

Bei den chemischen Umsetzungen in Pulversystemen der keramischen Industrie (Glas, Tonwaren, Zement, Hochfeuerfest, Isolatoren, sintermetallurgische Produkte) wie der chemischen Technologie überhaupt (Sulfat, Chlorkalk, Phosphat, Pigment usw.) kommen die festen Reaktionspartner wegen der verhältnismäßig geringen Reaktionsgeschwindigkeit in festen Phasen stets mehr oder weniger feinteilig zur Anwendung. Während man nun aber längst gelernt hat, sich nicht mit Bezeichnung und Herkunft der Rohstoffe allein zu begnügen, sondern zu ihrer weiteren Charakterisierung die chemische Analyse heranzieht, so finden Korngröße und Form technischer Pulver nur in den seltensten Fällen genügend Aufmerksamkeit. Erst in letzter Zeit wurde (nach Erkenntnis der Bedeutung der Ausbildungsform technischer Adsorptionsmittel und Katalysatoren) mit steigendem Nachdruck auf den Einfluß topochemischer Faktoren auf das chemische Verhalten der Rohstoffe und damit für eine gleichmäßig-hochwertige Produktion hingewiesen¹.

In der folgenden Abhandlung soll gezeigt werden, daß eine kritische Behandlung der Frage nach der Größe der Umsetzung in Pulversystemen zu einer quantitativen Erfassung der Ausbeute führt; in komplizierten Systemen wird eine Beschäftigung mit derartigen Fragen zumindest vor Fehlschlüssen über den Reaktionsablauf bewahren.

1. Problemstellung

Charakteristisch für technische Pulver ist, daß sie nicht von einheitlicher Korngröße sind, sondern bei ihrer Herstellung oder durch Zerkleinerung nach ihrer Gewinnung eine bestimmte Korngrößenverteilung erhalten. Während man im allgemeinen sich damit begnügt, die obere Korngrenze durch Siebung festzulegen (eventuell kann auch die feinste Fraktion als unerwünschter Staub abgetrennt werden), bestimmt man für gewisse (keramische) Zwecke die mengenmäßige Verteilung der Fraktionen über

¹ Vgl. J. A. HEDVALL, Ber. dtsch. Keram. Ges. **24**, 318 (1943).

den gesamten Bereich. Eingehende Untersuchungen über Korngrößenverteilungen sind dementsprechend in erster Linie bei Tonen bekannt geworden, wobei unsere Kenntnisse über die kleinsten Fraktionen in letzter Zeit durch elektronenmikroskopische Untersuchungen stark erweitert wurden².

Wenn nun die Reaktionsverhältnisse in derartigen Pulvern einer quantitativen Untersuchung unterzogen werden sollen, dann müssen offenbar vorerst die wahren Reaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur mit übersichtlichen Versuchsanordnungen bestimmt und diese dann in entsprechender Weise auf die Behandlung der geometrisch komplizierten, weil nicht einheitlichen Pulver zur Berechnung der Umsatzgeschwindigkeit angewendet werden. Da die Voraussetzungen für eine exakte Behandlung des Diffusionsvorganges gegeben sind und eine immer ausgedehntere Untersuchung spezieller Prozesse in letzter Zeit unseren Einblick in die Elementarvorgänge bei Umsetzungen in festen Phasen weiter vertieft hat und endlich auch die formalen Verfahren zur Behandlung der Diffusionsprozesse bei bestimmten geometrischen Ausbildungen der Diffusionswege klargelegt sind, gilt es hier also bloß, den Einfluß der Korngrößenverteilung auf die Ausbeute klarzulegen.

2. Methodik

Als Beispiel zur Behandlung des vorliegenden Problems wurde die Spinellbildung im System ZnO/Al_2O_3 gewählt, da bei dieser Reaktion die Kinetik kürzlich eingehend studiert wurde³. Die Geschwindigkeit der Umsetzung, die in einer durchaus einseitigen Wanderung von ZnO durch das Reaktionsprodukt besteht, ergab sich für die hier angewendete Reaktionstemperatur durch Interpolation zu

$$k''_{1196^{\circ}C} = \left(\frac{\Delta m}{q}\right) \frac{2l}{t} = 8,13 \cdot 10^{-7} \left[g^2 \cdot cm^{-4} \cdot sec^{-1} \right],$$

² Vgl. W. EITEL und C. SCHUSTERIUS, Chem. d. Erde **13**, 322 (1940); M. ARDENNE, K. ENDELL und U. HOFMANN, Ber. dtsch. Keram. Ges. **21**, 209 (1940).

³ B. BENGTSOON und R. JAGITSCH, Arkiv Kemi, Min. Geol. (Stockholm) **24 A**, Nr. 18 (1947).

wobei Δm die Menge eindiffundierte ZnO in Gramm, q den Diffusionsquerschnitt in cm^2 und t die Versuchszeit in Stunden bedeuten.

Als Aluminiumoxyd wurde dichtgesinterter Korund (aus Al_2O_3 , wasserfreie Tonerde, rein, Görlitz) in pulverisierter Form verwendet. Durch die Wahl von Sinterkorund können bei bekannter Korngrößenverteilung unter Annahme von Kugel- oder Würfelgestalt die geometrischen Abmessungen in Rechnung gestellt werden, während niedriger gebrannte Al_2O_3 -Pulver wegen deren unregelmäßigen Gestalt mathematisch schwieriger zu erfassen sind.

Nach Bestimmung der Korngrößenverteilung nach ANDREASEN⁴ ist dann die Möglichkeit gegeben, aus der bekannten Diffusionsgeschwindigkeit die Größe der Umsetzung in den einzelnen Korngrößenfraktionen in Abhängigkeit von der Zeit zu berechnen und mit der am Pulver experimentell bestimmten Umsatzgeschwindigkeit zu vergleichen.

Zur Umsetzung wurde das Korundpulver mit überschüssigem ZnO (Zinc oxide 841418/39113, Grahamstreet, London N1) im Molverhältnis 1:2, entsprechend einem Gewichtsverhältnis 0,63, gemischt, um eine allseitige Umhüllung der Korundkörner, auf denen sich erfahrungsgemäß die Spinellschicht ausbildet, zu sichern. Auf die Art des Reaktionsproduktes ist der Überschuß von ZnO ohne Einfluß, da keine höhere Verbindung als ZnAl_2O_4 gebildet wird. Das Pulver wurde sodann zu Pastillen gepreßt und diese nach der Wägung (zwecks Bestimmung des Al_2O_3 -Gehaltes der Pastillen) verschieden lang auf die konstante Versuchstemperatur gebracht. Nach der Umsetzung wurde das nicht umgesetzte ZnO in verdünnter Salzsäure (1:1) gelöst und nach dem Aufschluß der verbleibenden Al_2O_3 und ZnAl_2O_4 in KHSO_4 das in Reaktion getretene ZnO gravimetrisch bestimmt. Die Fällung erfolgte als ZnS unter Zusatz von Weinsäure und HgCl_2 . In Vorversuchen wurde außerdem festgestellt, daß das gesamte nicht reagierte ZnO in der Salzsäure gelöst wird und kein Angriff auf den Spinell erfolgt.

3. Korngrößenverteilung des Korundpulvers

Die Korngrößenbestimmung erfolgte nach der Pipettenmethode nach ANDREASEN. Als Suspensionsmittel wurde Glycerin verwendet, dessen Viskosität zu 1,90 *poise* bestimmt wurde. Die Kantlänge der Körner ergibt sich damit aus

$$K = 141 \sqrt{\frac{h}{t}} \cdot \sqrt{\frac{\eta}{s_K - s_F}}$$

mit einem spezifischen Gewicht von Korund $s_K = 4,0$, dem spezifischen Gewicht der Suspension $s_F = 1,27$ und der Viskosität $\eta = 1,90$ zu

⁴ H. ANDREASEN, Ber. dtsch. Keram. Ges. 11, 251 (1930).

$$K = 117 \sqrt{\frac{h}{t}} \cdot 10^{-4} \text{ cm,}$$

wobei h die Fallhöhe in cm und t die Fallzeit in Minuten bedeuten.

Die Korngrößenverteilung des verwendeten Korundpulvers geht aus Tab. 1 hervor. Die ursprüngliche Menge Al_2O_3 in der Suspension C_0 war 7,4062 g/l; C_t/C_0 ist derjenige Bruchteil der gesamten Körner, die eine kleinere Kantlänge besitzen, als sie der Zeit t und der Fallhöhe h entspricht.

Tabelle 1

Probe Nr.	Zeit in Minuten	h in cm	$\sqrt{\frac{h}{t}}$	g Al_2O_3 in 10 cm^3 Suspens.	C_t	C_t/C_0 in %	K in 10^{-4} cm
1	1	20,1	4,48	0,0738	7,28	99,5	525
2	5,5	19,6	1,89	0,0694	6,94	93,7	221
3	12	19,1	1,26	0,0663	6,63	89,6	147
4	20,5	18,7	0,96	0,0635	6,45	87,2	112
5	64	18,3	0,54	0,0532	5,32	71,7	63,2
6	252	17,8	0,27	0,0273	2,73	36,9	31,6
7	1400	17,3	0,11	0,0055	0,55	7,44	12,8
8	2835	16,8	0,077	0,0028	0,28	3,78	9,0

4. Berechnung des Umsatzes aus der Geschwindigkeitskonstante und der Kornverteilung

Mit Hilfe der früher angegebenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und dem spez. Gewicht von ZnAl_2O_4 , $s_{sp} = 4,57$, kann für die bei der experimentellen Untersuchung des Umsatzes angewendeten Versuchszeiten von 1, 2, 3, 5 bzw. 7 Stunden leicht die jeweilige Schichtdicke des Reaktionsproduktes berechnet werden (Tab. 2).

Tabelle 2

Versuchsdauer in Stunden	$\left(\frac{\Delta m}{q}\right)^2 \cdot 10^6$	mg ZnO/ cm^2	mg Zn Al_2O_4 / cm^2	Dicke der Spinellschicht in 10^{-4} cm
1	0,8128	0,90	2,03	4,45
2	1,6256	1,27	2,87	6,29
3	2,4384	1,56	3,52	7,71
5	4,0640	2,02	4,54	9,94
7	5,6896	2,38	5,37	11,7

Der diesen Schichtdicken entsprechende Umsatz u verhält sich zum insgesamt möglichen Umsatz U wie

$$\frac{u}{U} = \frac{R^3 - (R-y)^3}{R^3},$$

worin R den Radius der Korundkörner und y die Dicke der umgesetzten Al_2O_3 -Schicht bedeuten. Es ist also⁵

$$u = U \left(1 - \frac{(R-y)^3}{R^3}\right).$$

⁵ Vgl. W. JANDER, Z. anorg. allg. Chem. 163, 1 (1927).

Die Dicke der umgesetzten Korundschicht kann aus der oben berechneten Dicke der Spinellschicht nach den jeweiligen Erhitzungszeiten berechnet werden aus

$$y_{Al_2O_3} = y_{ZnAl_2O_4} \cdot \frac{M_{ZnAl_2O_4} \cdot M_{Al_2O_3}}{M_{ZnAl_2O_4} \cdot S_{Al_2O_3}}$$

zu

$$y_{Al_2O_3} = 0,635 \cdot y_{ZnAl_2O_4}$$

Im folgenden soll die Berechnung des Umsatzes im Pulvergemisch bei der einstündigen Erhitzung für eine gewisse Fraktion *explizite* durchgeführt werden. Das Ergebnis für die gesamten Fraktionen aller Versuchszeiten werden in den darauffolgenden Tabellen mitgeteilt.

Als Beispiel sei die Fraktion mit einer Kantenlänge von $31,6 \cdot 10^{-4}$ bis $63,2 \cdot 10^{-4}$ cm, entsprechend 34,8 % der gesamten Korundmenge, gewählt. Faßt man diese Körner näherungsweise als Kugeln auf, so ist ihr mittlerer Radius dementsprechend $23,7 \cdot 10^{-4}$ cm. Die in dieser Fraktion maximal mögliche Umsetzung *U* ist zufolge des Gewichtes der Pastille, die bei dem einstündigen Versuch zur Anwendung kam und einen Al_2O_3 -Gehalt von 0,2170 g (entsprechend 0,1728 g ZnO) aufwies, gleich

$$U = \frac{34,8}{100} \cdot 0,1728 = 0,0602 \text{ g ZnO gebunden.}$$

Da die Dicke der Spinellschicht nach einstündiger Erhitzungsdauer bei $1196^{\circ} C$, wie oben berechnet, gleich $4,45 \cdot 10^{-4}$ cm ist, entsprechend einer Dicke der umgesetzten Korundschicht von $2,83 \cdot 10^{-4}$ cm, beträgt die Umsetzung in dieser Fraktion nach

$$u = 0,0602 \left[1 - \left(\frac{20,87}{23,70} \right)^3 \right] = 0,01910 \text{ g.}$$

Tabelle 3

Theoretischer Umsatz bei einer Versuchsdauer von 1 Stunde (Pastille Nr. 1). Dicke der umgesetzten Al_2O_3 -Schichte: $y = 0,635 \cdot 4,45 \cdot 10^{-4} = 2,83 \cdot 10^{-4}$ cm. Gewicht der Pastille: 0,5791 g. Gehalt an Al_2O_3 : 0,2170 g. ZnO-Verbrauch bei vollständiger Umsetzung: 0,1728 g

Korngrößenfraktion in 10^{-4} cm	Menge in Prozent	Maximale Umsetzung U	Mittlerer Radius R in 10^{-4} cm	R - y	Umsatz u in mg
K_{max} - 221	6,3	0,01090	186,5	183,67	0,49
221 - 147	4,1	0,00708	92,0	89,17	0,64
147 - 112	2,4	0,00415	64,75	61,92	0,52
112 - 63,2	15,5	0,02680	43,80	40,97	4,86
63,2 - 31,6	34,8	0,06020	23,70	20,87	19,10
31,6 - 12,8	29,46	0,05090	11,10	8,27	29,91
12,8 - 9,0	3,66	0,00633	5,45	2,62	5,62
9,0 - 5,76	1,98	0,00342	3,66	0,83	3,38
5,76 - 0,0	1,80	0,00311	Vollständig umgesetzt		3,11
					= 0,0676 g
					= 39,2 %

Tabelle 4

Theoretischer Umsatz bei einer Versuchsdauer von 2 Stunden (Pastille Nr. 2). Dicke der umgesetzten Al_2O_3 -Schichte: $y = 4,0 \cdot 10^{-4}$ cm. Gewicht der Pastille: 0,5686 g. Gehalt an Al_2O_3 : 0,2130 g. ZnO-Verbrauch bei vollständiger Umsetzung: 0,1696 g

Korngrößenfraktion in 10^{-4} cm	Menge in Prozent	Maximale Umsetzung U	Mittlerer Radius R in 10^{-4} cm	R - y	Umsatz u in mg
K_{max} - 221	6,3	0,01067	186,5	182,5	0,67
221 - 147	4,1	0,00696	92,0	88,0	0,87
147 - 112	2,4	0,00407	64,75	60,75	0,71
112 - 63,2	15,5	0,02630	43,80	39,80	6,57
63,2 - 31,6	34,8	0,05910	23,70	19,70	25,15
31,6 - 12,8	29,46	0,05030	11,10	7,10	37,00
12,8 - 8,0	4,44	0,00754	5,20	1,20	7,45
8,0 - 0,0	3,00	0,00508	Vollständig umgesetzt		5,09
					= 0,0835 g
					= 49,2 %

In gleicher Weise gibt die fraktionenweise Berechnung des theoretischen Umsatzes bei 3stündiger Erhitzung (Pastille Nr. 3) 55,5 %, bei 5stündiger Erhitzung (Pastille Nr. 4) 63,3 % und bei 7stündiger Erhitzung (Pastille Nr. 5) 68,3 %.

5. Experimentelle Bestimmung des Umsatzes

Für jede Versuchsdauer wurde eine Pastille aus dem Reaktionsgemisch gepreßt, gewogen und auf die konstante Versuchstemperatur von $1196^{\circ} C$ gebracht. Nach Abbruch der Erhitzung wurde die Menge des an Al_2O_3 gebundenen ZnO bestimmt und der Umsatz daraus berechnet (Tab. 5 mit der theoretisch bestimmten Ausbeute in der letzten Kolonne).

Tabelle 5

Pastille Nr.	Versuchsdauer in Stunden	Gewicht der Pastille	Al_2O_3 -Gehalt der Pastille	Zinkoxyd		Umsetzung u in Prozent	
				äquivalent dem Al_2O_3	gebunden	exp.	theor.
1	1	0,5791	0,2170	0,1728	0,0665	38,5	39,2
2	2	0,5686	0,2130	0,1696	0,0787	46,4	49,2
3	3	0,5850	0,2192	0,1746	0,0918	52,6	55,5
4	5	0,5094	0,1909	0,1520	0,0934	61,3	63,3
5	7	0,6148	0,2303	0,1833	0,1306	71,2	68,3

6. Besprechung der Ergebnisse

Die Übereinstimmung zwischen der experimentell bestimmten und der (auf Grund der exakt bestimmten Reaktionsgeschwindigkeit an Hand der Korngrößenverteilung) theoretisch berechneten Umsatz-Zeitkurve legt es nahe, auch bei technischen Untersuchungen die Umsetzungsverhältnisse nach dieser rationellen Methode zu studieren. Eine

eingehendere Beschäftigung mit dem Einfluß der Korngröße auf die Reaktionsausbeute wird selbst in den Fällen, wo eine komplizierte Ausbildungsform der Pulver eine quantitative Erfassung der Umsatzgeschwindigkeit erschwert oder gar unmöglich macht, die Einsicht des Chemikers in den Prozeß vertiefen. Es seien in diesem Zusammenhang folgende weitere Ergebnisse mitgeteilt.

a) Temperaturfunktion der Ausbeute in technischen Pulvern

Bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Ausbeute in technischen Pulvern bei bestimmten konstanten Erhitzungsdauer wird oft bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen bereits ein beachtlicher Umsatz festgestellt, der bei steigender Temperatur kaum oder gar nicht ansteigt, bis endlich bei wesentlich höheren Temperaturen ein steiler Anstieg der Ausbeutekurve einsetzt.

Eine derartige Temperaturfunktion bedeutet nun keineswegs, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in dem Intervall der temperaturunabhängigen Ausbeute die wahre Reaktionsgeschwindigkeit nicht größer wird oder die Umsetzung im Temperaturgebiet des beginnenden Steilanstieges der Ausbeute neuerdings einsetzt, sondern daß in dem betreffenden Pulver eine Fraktion vorkommt, die einen um Größenordnungen kleineren Korndurchmesser besitzt als die übrigen Körner.

Als Beispiel sei die von HEDVALL und Mitarbeitern⁶ untersuchte Umsetzung zwischen Kalk und verschiedenen Tonen angeführt, bei welcher nach jeweils ein-stündiger Erhitzungsdauer mit steigender Reaktionstemperatur folgende durch Umsetzung mit bei 800°C vorerhitztem Pholerit gebundene Mengen Kalk festgestellt wurden:

Versuchstemp. °C:	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1150
Gew. % CaO geb.	3,1	3,2	4,4	4,2	4,1	8,5	43,2	89,0	98,5

Während die Menge der wesentlich kleineren Körner unmittelbar aus dem Versuchsergebnis entnommen werden kann, ist es kaum möglich, über den Unterschied in der Größe der Diffusionswege bei den bei niedriger Temperatur bereits reagierenden Anteilen und der Hauptmenge des Tones irgendwelche Aussagen zu machen. Nur unter der Voraussetzung, daß in beiden Fällen bloß ein Unterschied in der Größe der Partikeln und nicht in der Form derselben besteht und der Prozeß in beiden Fällen in seiner Geschwindigkeit durch den gleichen Wanderungsvorgang bestimmt wird, der in seiner Abhängigkeit von der Temperatur bekannt ist, könnte eine Berechnung der Korngröße der feinteiligen Anteile erfolgen. Ganz allgemein wird man da berücksichtigen müssen, daß mit kleiner werdender Korngröße das Verhältnis

⁶ J. A. HEDVALL, Chalmers Tekn. Högskolas Handlingar Nr. 2, Gothenburg, 1942.

zwischen Oberfläche und Volumen immer mehr anwächst und damit bei den um Größenordnungen kleineren Anteilen (die wohl in erster Linie den Spitzen und vorstehenden Teilen an der Oberfläche der unregelmäßigen Partikeln zuzuordnen sind) die Oberflächenreaktion gegenüber der Gitterdiffusion vorherrscht.

b) Temperaturinkrement bei Pulverreaktionen

Die Ausbeute-Temperaturkurven geben außerdem kein richtiges Bild von der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit. Nachdem die Fraktionen mit kleinerem Korndurchmesser bei viel niedrigerer Temperatur vollständig abreagieren als die Anteile mit größerem Korn, ist der Anstieg der Ausbeute mit der Temperatur stets viel kleiner als der Anstieg der wahren Reaktionsgeschwindigkeit.

c) Über die exponentielle Zeitfunktion bei der Umsetzung zwischen festen Stoffen nach TAMMANN

Bei der Untersuchung der Anlaufgeschwindigkeit von Metallen sowie bei Pulverreaktion zwischen festen Stoffen wurde von TAMMANN⁷ festgestellt, daß in gewissen Fällen nicht eine der Diffusionsgleichung entsprechende «quadratische» Beziehung

$$x^2 = k \cdot t$$

die Versuchsergebnisse wiedergibt, sondern eine logarithmische Beziehung von der Form

$$x = a \log t + b,$$

in der x die Schichtdicke, t die Versuchsdauer und a und b Konstanten bedeuten. Eine theoretische Herleitung dieser Gleichung gab später JOST⁸, indem er bei der Auflösung des FICKSchen Diffusionsgesetzes den Einfluß des chemischen Potentials auf die Wanderungsgeschwindigkeit berücksichtigte. Gleichzeitig wies er jedoch, wie vor ihm FISCHBECK⁹ und WAGNER¹⁰, darauf hin, daß der TAMMANNschen Beziehung in dem angewendeten Stadium der Umsetzung keine theoretische Bedeutung zukommen kann.

Das Ergebnis dieser Arbeit bestätigt diese Auffassung zur Gänze und zeigt, daß es abwegig ist, durch nicht begründete Annahmen die TAMMANNsche Beziehung bei Pulverreaktionen aus dem Diffusionsgesetz herleiten zu wollen, wie dies GUILLISSEN und VAN RYSELBERGHE¹¹ getan haben. Diese Autoren

⁷ Vgl. G. TAMMANN und W. KÖSTER, Z. anorg. allg. chem. **123**, 196 (1922); G. TAMMANN, Z. anorg. allg. chem. **149**, 21 (1925); Z. angew. Chem. **39**, 869 (1926).

⁸ W. JOST, Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen, Dresden und Leipzig (1937).

⁹ K. FISCHBECK, Z. anorg. allg. Chem. **165**, 46 (1927).

¹⁰ C. WAGNER, Z. angew. Chem. **49**, 735 (1936).

¹¹ J. GUILLISSEN und P. J. VAN RYSELBERGHE, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. **59**, 95 (1931).

setzen bei der Beschreibung ihrer Untersuchung am System $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ im FICKSchen Gesetz

$$dx/dt = D \cdot \frac{dc}{dl}$$

den Konzentrationsgradienten dc/dl umgekehrt proportional der Versuchsdauer

$$dc/dl = \frac{\text{const}}{t}$$

und erhalten damit die TAMMANNsche Beziehung.

Nach unserem Ergebnis ist in Pulvern nicht einheitlicher Korngrößen bei konstanter Reaktionstemperatur eine Zeitfunktion zu erwarten, die wegen der wesentlich rascheren Umsetzung der kleineren Körner im Verhältnis zu den größeren näherungsweise durch eine Exponentialfunktion wiedergegeben werden kann; in unserem Fall

$$u = 35,0 \log t + 38,7.$$

Daß diese Funktion ohne theoretische Bedeutung ist, geht aus der obigen Behandlung des Reaktions-

ablaufes unter Anwendung der wahren Reaktionsgeschwindigkeit und Aufteilung des Pulvers in Fraktionen verschiedener Korngrößen hervor: die Beziehung sagt nicht mehr aus, als daß du/dt mit der Zeit sehr rasch abnimmt.

7. Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß die Größe des chemischen Umsatzes in technischen Pulvern aus der exakt, d. h. an auswertbarer Versuchsanordnung bestimmter Reaktionsgeschwindigkeit und der Korngrößenverteilung des Pulvers berechnet werden kann.

Auf die Bedeutung einer rationellen Untersuchung des Reaktionsablaufes für das Verständnis der Temperaturabhängigkeit von Pulverreaktionen wird hingewiesen.

Es wird gezeigt, daß die TAMMANNsche Exponentialfunktion bei Pulverreaktionen erwartungsgemäß keine theoretische Bedeutung besitzt.

Absorptionsspektrophotometrische Untersuchungen von Sonnenschutzmitteln

Von H. Mohler und P. Giger

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich

Sonnenschutzmittel sind physikalisch Lichtfilter, die nur bestimmte Spektralbereiche durchlassen und andere zurückhalten. In Wirklichkeit absorbiert jeder Stoff in irgendeinem Spektralbereich, so daß praktisch erst dann von einem Filter gesprochen werden kann, wenn namhafte Beträge des einstrahlenden Lichtes in einem bestimmten Gebiet des Spektrums zurückgehalten werden.

Die ungebräunte menschliche Haut reagiert auf starkes Sonnenlicht unter Bildung des sehr schmerzhaften Sonnenbrandes oder *Sonnenerythems*, während die Haut bei vorsichtiger Bestrahlung nur gebräunt wird.¹ Schon seit langer Zeit sind Mittel zur Verhütung schädigender Wirkungen des Sonnenlichtes auf die Haut in Anwendung und man nimmt vor allem darauf Bedacht, die sehr aktiven ultravioletten Strahlen zurückzuhalten. Ein ideales Mittel liegt vor, wenn die Haut von Sonnenlicht (ohne Rötung) direkt gebräunt wird.

Durch die grundlegenden Untersuchungen von K. H. HAUSSER und Mitarbeiter² wurde abgeklärt, welche Strahlen des ultravioletten Spektralgebiets bräunen und welche röten. Mit einem lichtstarken Spektralapparat wurde auf der Haut ein Spektrum

erzeugt und durch besondere Versuchsbedingungen ließ sich zeigen, daß die Strahlen des sichtbaren Gebietes (760 bis 400 $m\mu$) und des langwelligen Ultraviolett nicht wirksam sind. Die erythemerzeugende Wirkung beginnt unterhalb 320 $m\mu$, steigt zu einem Maximum bei 298 $m\mu$ steil an und wieder steil ab; bei ca. 280 $m\mu$ liegt ein Minimum und bei ca. 250 $m\mu$ tritt ein zweites, schwächeres Maximum auf. Nach dem kurzwelligen Spektralbereich fällt die Wirkung stark ab. Die stärkste Erythembildung wird somit durch Licht der Wellenlänge 298 $m\mu$ hervorgerufen. Später fand ISOLDE HAUSSER³, daß auch Strahlen von 330 bis 420 $m\mu$ Erythem erzeugen. Das Maximum liegt bei 380 $m\mu$ und die Grenze fällt bei 420 $m\mu$ scharf ab. Daher bestehen eigentlich zwei erythemerzeugende Spektralbereiche, einer mit dem Maximum bei 298 $m\mu$ und der andere bei 380 $m\mu$, die sich jedoch in quantitativer Hinsicht voneinander unterscheiden. Wählt man die eingestrahlte Lichtmenge so, daß die gleiche maximale Erythembildung auftritt, dann erreicht das durch Strahlen von 380 $m\mu$ entstehende Erythem bereits 2 bis 3 Stunden nach der Bestrahlung den maximalen Wert, während die Strahlen von 298 $m\mu$ noch kaum von Wirkung sind. 12 Stunden nach der Bestrahlung trat mit 298 $m\mu$ mehr ein Karminrot,

¹ Unter dem Einfluß von Sonnenlicht wird im Organismus aus Ergosterin Vitamin D gebildet; vgl. auch Anm. 5.

² Strahlentherapie 13, 41 (1921); zit. nach A. WUNDERER, Chem. Ztg. 65, 293 (1941).

³ Nach A. WUNDERER, loc. cit.

mit 380 m μ mehr ein Braunrot auf. 48 Stunden nach der Bestrahlung ist das mit Licht von 380 m μ erzeugte Erythem stark braun, während das mit 298 m μ erhaltene noch rot ist. Fünf Wochen nach der Bestrahlung zeigt die mit 380 m μ belichtete Stelle noch maximale Bräunung, während die mit 298 m μ bestrahlte Stelle nur schwach pigmentiert ist. Wenn in erster Linie starke Bräunung mit der Sonnenbestrahlung angestrebt wird, ist Licht der Welle 380 m μ zu bevorzugen. In diesem Gebiet findet die Absorption der Strahlung in den tieferen Hautschichten statt, im Gegensatz zu Licht von 298 m μ , das von der Hornhaut aufgefangen wird.

Ein weiterer Unterschied besteht darin, daß eine 500fache Lichtenergie benötigt wird, um ein Erythem mit 380 m μ in gleicher Stärke wie mit 298 m μ zu erzeugen. Daher sind für die Erythembildung bei der Bestrahlung mit Sonnenlicht Wellen von 298 m μ verantwortlich zu machen.

E. MERKEL⁴ konnte zeigen, daß zur Bildung einer bestimmten Bräunung Sonnenlicht ohne die ultraviolett Strahlen unter 390 m μ etwa 10mal länger braucht als mit seiner gesamten Strahlung bis rund 300 m μ .

Auf Grund dieser Überlegungen sind die Anforderungen, die an ein Sonnenschutzmittel zu stellen sind, zu erkennen: Es soll jedenfalls Strahlen um 298 m μ (rund 300 m μ) vollständig ausschalten, wobei man auf eine durch diese Strahlung der Rötung folgende Pigmentierung im voraus verzichtet⁵; andererseits soll Licht langwelliger als etwa 320 m μ durchgelassen werden. Ein ideales Sonnenschutzmittel sollte also bis höchstens 320 m μ alles Licht absorbieren und längerwelliges Licht, besonders Strahlen im Gebiet von 380 bis 420 m μ , durchlassen. Auch hier ist mit Erythembildung zu rechnen, jedoch von geringerer Heftigkeit und von kürzerer Dauer als bei 298 m μ .

Einen gewissen Schutz gegen Erythembildung bietet auf die Haut aufgetragenes Fett, man staut dadurch die Schweißabsonderung und bewirkt in einem späteren Stadium Reizlinderung. Mit der Zeit wurden dem Fett spezifisch lichtabsorbierende Substanzen zugesetzt; auch Chininsalze, Gerbsäure und weitere Verbindungen fanden neben mehr oder weniger zweckmäßigen Komponenten Anwendung.

Nachdem diese Präparate in zunehmendem Maße auf den Markt gelangen, ergibt sich die Notwendigkeit zu deren Prüfung, um so mehr, als sie als *Kosmetika* (Verbrauchsgegenstände) der Lebensmittelgesetzgebung unterliegen. Als Methode steht

⁴ Naturw., 1938, p. 200.

⁵ Für die Vitamin-D-Bildung sind Strahlen von 280 bis 310 m μ besonders wirksam. Mit der Abschirmung der Strahlen um 300 m μ ist somit auch die Vitamin-D-Bildung weitgehend gehemmt; nach WUNDERER, loc. cit.

die Absorptionsspektrophotometrie im Vordergrund.

Theoretische Grundlagen

Die Aufgabe besteht in der Feststellung des Absorptionsgebietes und in der Bestimmung der für die Absorption erforderlichen minimalen Schichtdicke. Die Grundlage bildet das LAMBERT-BEERSche Gesetz⁶.

Wir gehen aus von einem Lichtstrahl der Intensität I_o , der auf eine lichtdurchlässige Schicht von der Dicke d fällt. Ein Teil (I_r) wird reflektiert, ein anderer Teil wird absorbiert (I_a), der Rest (I) tritt wieder aus, und wir erhalten die Beziehung

$$I_o = I_r + I_a + I.$$

Wir dividieren beide Seiten durch I_o :

$$\frac{I_o}{I_o} = 1 = \frac{I_r}{I_o} + \frac{I_a}{I_o} + \frac{I}{I_o}.$$

I_r/I_o heißt Reflexionsvermögen, I_a/I_o Absorptionsvermögen und I/I_o Durchlässigkeitsvermögen (oder Transparenz T).

Die Verhältnisse wählen wir so, daß I_o , nachdem es die Schicht d_1 durchsetzt hat, nur noch 50% von I_o beträgt⁷, also $I_1 = \frac{1}{2}I_o$. Nun schalten wir eine zweite, genau gleiche Schicht d_2 ein und sollten, nachdem d_1 50% von I_o weggenommen hat, erwarten, daß Licht der Anfangsintensität I_o durch die zweite Schicht völlig ausgelöscht wird, was aber nicht der Fall ist. Das Licht ist wohl auf 50% geschwächt worden, aber die 50% beziehen sich nicht auf I_o , sondern auf I_1 . Schalten wir eine dritte, vierte und weitere Schicht ein, so wird das Licht durch ein Schichtelement unter den erwähnten Versuchsbedingungen immer auf 50% der zu ihm gelangenden Lichtintensität geschwächt. In unserem Beispiel erfolgt die Schwächung in der Reihe:

$$I_o \rightarrow \frac{1}{2}I_o = I_1 \rightarrow \frac{1}{2}I_1 = I_2 \dots \rightarrow I_n = I.$$

Die graphische Darstellung ergibt eine Abklingungskurve von der mathematischen Formel

$$I = I_o e^{-k'd}$$

oder

$$I = I_o 10^{-kd}$$

bzw.

$$\lg \frac{I_o}{I} = kd = E.$$

Alle diese Formeln sind der mathematische Ausdruck für das LAMBERTSche Absorptionsgesetz. Der Wert I_o/I entspricht dem ausgelöschten Licht und setzt sich aus absorbiertem und reflektiertem Licht

⁶ H. MOHLER, Optische Methoden des Chemikers, Aarau (1945).

⁷ Wir vernachlässigen den Reflexionsverlust.

zusammen; $I/I_0 = T$ haben wir als Transparenz bezeichnet. Wir schreiben

$$E = -\lg T = \lg \frac{I_0}{I}.$$

E bezeichnet man seit BUNSEN als Extinktion. Während die Intensität der durchgelassenen Strahlung in geometrischer Reihe abnimmt, wenn die Dicke der absorbierenden Schicht in arithmetischer Reihe wächst, ist die Extinktion ebenfalls eine additive Größe, denn die Extinktion mehrerer hintereinandergestellter Schichten ist gleich der Summe der einzelnen Extinktionen.

Bisher wurde die Konzentration nicht berücksichtigt. BEER fand, daß beispielsweise eine 10 cm dicke Schicht einer Substanz die gleiche Schwächung ergibt, wie eine 1 cm dicke Schicht in 10facher Konzentration. Zur Einführung dieser Beziehung in das LAMBERTSche Gesetz zerlegen wir den Faktor k in das Produkt ϵc und erhalten

$$\lg \frac{I_0}{I} = \epsilon c d = E.$$

In dieser Gleichung ist c die Konzentration, ϵ der Extinktionskoeffizient, während wir (zur Unterscheidung von ϵ) k als Extinktionsmodul bezeichnen. Extinktionskoeffizient und Extinktionsmodul sind abhängig von der Natur der absorbierenden Substanz, der Wellenlänge des Lichtes und der Temperatur. Die graphische Darstellung der Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von der Wellenlänge ergibt die Extinktionskurve.

Vorstehende Gleichung ist der mathematische Ausdruck des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes und wir sehen, daß die Extinktion der Schichtdicke und der Konzentration proportional ist. Mit diesem Gesetz kennen wir die theoretischen Grundlagen zur Lösung des Problems, denn wir sind nun in der Lage, durch Aufnahme der Extinktionskurve die Absorptionsgebiete einer zu prüfenden Substanz festzustellen und zu messen, welche minimale Schichtdicke zur Absorption erforderlich ist.

Praktische Anwendung

Grundsätzlich stehen zwei Wege offen: Man wählt Schichten von der Dicke, wie sie normalerweise bei der Anwendung von Cremes und Ölen auf die Haut aufgetragen werden, d. h. 0,001 bis 0,003 cm, und bestimmt die Absorptionsfähigkeit einer Substanz oder man löst die Substanz in einem spektroskopisch geeigneten Lösungsmittel und bestimmt die Extinktion bei bekannter Konzentration und Schichtdicke. Beide Wege wurden von H. BÖHME und B. REICHERT⁸ studiert und schließlich der letztere Weg bevorzugt.

⁸ Arch. Pharmaz. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 1937, p. 437.

Wir haben die grundlegende Beziehung

$$\lg \frac{I_0}{I} = E = \epsilon c d,$$

wobei c molar oder prozentual ausgedrückt und d in mm oder cm angegeben werden kann. Dadurch läßt sich ϵ berechnen. Wählen wir prozentuale Konzentrationen (g/100 g), so ist

$$\epsilon_p = \frac{1}{cd} \lg \frac{I_0}{I}.$$

Dieser Wert ist unabhängig von Konzentration und Schichtdicke⁹. Setzen wir $c = 100$ (entsprechend der unverdünnten, auf die Haut aufgetragenen Substanz) und $d = 0,003$ cm, so ergibt sich die Extinktion¹⁰ E als

$$\lg \frac{I_0}{I} = E = cd \epsilon_p = 100 \cdot 0,003 \epsilon_p = 0,3 \epsilon_p.$$

Übersichtlichere Verhältnisse erhalten wir, wenn das absorbierte bzw. durchgelassene Licht in Prozenten angegeben wird.

In der Gleichung

$$1 = \frac{I_a}{I_0} + \frac{I_r}{I_0} + \frac{I}{I_0}$$

ist das letzte Glied die Durchlässigkeit T , während die beiden ersten Glieder das nicht durchgelassene Licht, das wir als A bezeichnen wollen¹¹, darstellen; also ist

$$1 = A + T.$$

Ferner ist

$$E = -\lg T.$$

Um von E zu T zu gelangen, müssen wir mit -1 multiplizieren und delogarithmieren; das Absorptionsvermögen ist dann

$$A = 1 - T.$$

Mit $D\% = 100 D$ und $100 - D\% = A\%$ bezeichnen wir die Durchlässigkeit in Prozenten bzw. die prozentuale Absorption.

Damit erhalten wir folgende Gleichungen:

$$\epsilon_p = \frac{1}{cd} \lg \frac{I_0}{I}, \quad c = 1\%$$

und

$$\frac{I_0}{I} = \text{Numerus } (cd \epsilon_p).$$

Für 100% und die Schicht $d = 0,003$ cm wird

$$\frac{I_0}{I} \text{ Numerus } (100 \cdot 0,003 \cdot \epsilon_p) = \text{Numerus } (0,3 \epsilon_p)$$

und

$$\frac{I}{I_0} = D = \text{Numerus } (-0,3 \epsilon_p).$$

⁹ Schichtdicke und Konzentration sind genau zu definieren (d in cm oder mm, ϵ molar oder prozentual).

¹⁰ E ist abhängig von Schichtdicke und Konzentration.

¹¹ Der reflektierte Anteil beträgt nur wenige Prozente, er läßt sich durch die Versuchsanordnung kompensieren.

Ferner

$$D \% = 100 \cdot \text{Numerus} (-0,3 \varepsilon_p)$$

und

$$A \% = 100 - D \%$$

Aus Gleichung

$$D \% = 100 \cdot \text{Numerus} (-0,3 \varepsilon_p)$$

ist zu erkennen, daß für $\varepsilon_p = 6,7$ eine Durchlässigkeit von 1 % oder eine Absorption von 99 % resultiert. Für $\varepsilon_p = 10$ beträgt die Absorption 99,9 % und für $\varepsilon_p = 20$ beträgt sie 99,999 %.

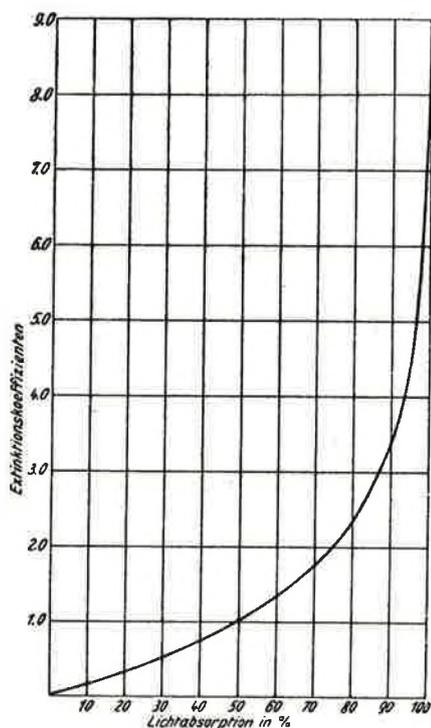


Abb. 1

Extinktionskoeffizient in Beziehung zu A %

BÖHME und REICHERT gaben ein Kurvenbild (Abb. 1), das gestattet, die Absorption in Prozenten für eine Schicht von 0,003 cm aus einem gegebenen Extinktionskoeffizienten abzulesen. Aus dem Kurvenbild läßt sich auch ableiten, welche Konzentration von einer gegebenen Substanz nötig ist, damit eine bestimmte Absorption erfolgt. Für z. B. 99 % ist ein ε_p -Wert 6,7 erforderlich. Zeigt die unverdünnte Substanz bei der Wellenlänge λ etwa den ε -Wert 320, so ist auf 320 : 6,7 zu verdünnen, d. h. es ist eine 2- bis 3prozentige Lösung zu verwenden. Diese Berechnungen stimmen nur angenähert.

Untersuchungsergebnisse

Zur Abklärung der praktischen Verhältnisse wurden Präparate des freien Handels untersucht, die als Cremes, Emulsionen oder Lösungen vorlagen. Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel dienten bei den

Messungen Wasser, Hexan und ein Gemisch von Alkohol und Hexan im Verhältnis 1 : 1, das für Cremes und Emulsionen verwendet wurde. In einzelnen Fällen enthielten die Präparate unlösliche Füllstoffe, die mit Ausnahme eines Präparates, dessen Lösung zentrifugiert werden mußte, die Messung nicht beeinträchtigten.

In den Fig. 1—16 der Abb. 2 sind ε_p -Werte gegen die Wellenlängen graphisch dargestellt; zwei Präparate (Nr. 17 und 18) zeigten keine merkliche Absorption. In Abb. 3 wurden für vier charakteristische Präparate noch die A %-Kurven aufgetragen. In der Tabelle sind schließlich die Präparate mit abnehmenden ε_p -Werten bei 300 m μ , d. h. mit abnehmender Absorptionsfähigkeit, zusammengestellt.

Tabelle

Numerus des Präparates	ε_p bei 300 m μ	A %	Schichtdicke in 1/1000 cm	100 % Absorption bei m μ
1	32,4	100	0,93	330
2	29,8	100	1,01	330
3	24,0	100	1,25	318
4	16,1	100	1,86	320
5	14,5	100	2,07	308
6	13,6	100	2,21	318
7	13,0	100	2,31	318
8	9,5	100	3,00	296
9	6,0	99	3,00	330
10	5,5	98	3,00	284
11	5,2	98	3,00	—
12	4,0	94	3,00	242
13	3,0	87	3,00	244
14	3,0	87	3,00	262
15	2,0	74	3,00	250
16	1,3	59	3,00	—
17	—	—	—	—
18	—	—	—	—

Wenn man nur die Extinktionskurven berücksichtigt, so wird z. B. Präparat 1 (Fig. 1 der Abb. 2) der Anforderung, Strahlen im Gebiet von rund 300 m μ zu absorbieren, längerwellige jedoch durchzulassen, weitgehend gerecht. Noch besser würde das Präparat entsprechen, wenn die Kurve bei 300 m μ nach dem längerwelligen Teil viel steiler abfallen würde. Aus der A %-Kurve der Abb. 3 wird jedoch ersichtlich, daß das Gebiet mit völliger Lichtabsorption unter den gegebenen Verhältnissen nicht auf den Spektralbereich um rund 300 m μ beschränkt bleibt, sondern viel breiter ist und schon bei 330 m μ beginnt. Dadurch werden neben den erythmerzeugenden auch bräunende Strahlen zurückgehalten. Im Gegensatz dazu könnte man bei Präparat 5 (Fig. 5 der Abb. 2) auf Grund der Extinktionskurve vermuten, daß es die «gefährlichen» Strahlen zu wenig stark absorbiere. Nach Umrechnung der Extinktion auf A % ergibt sich jedoch, daß eine Absorption von 100 % schon bei 308 m μ erfolgt

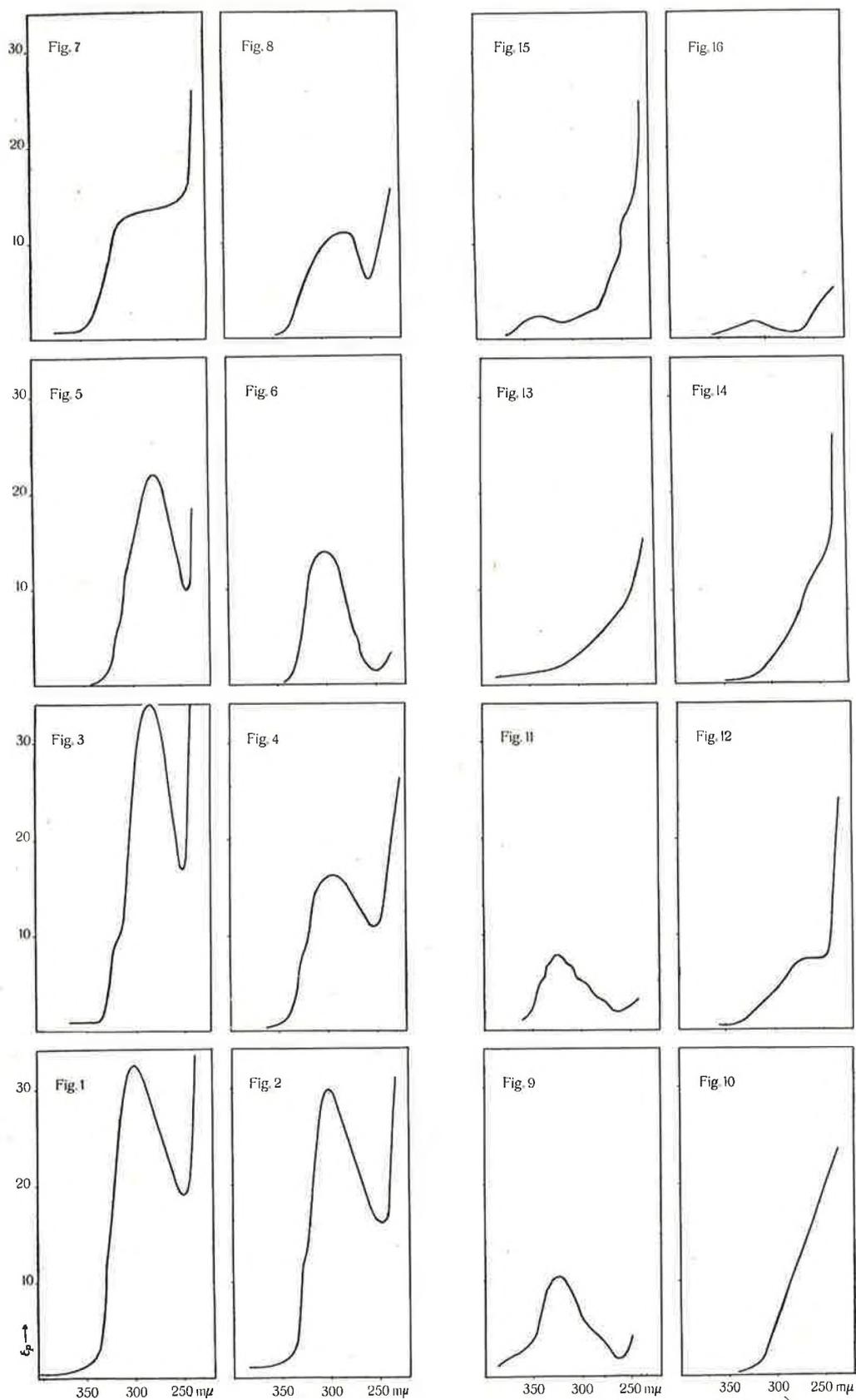
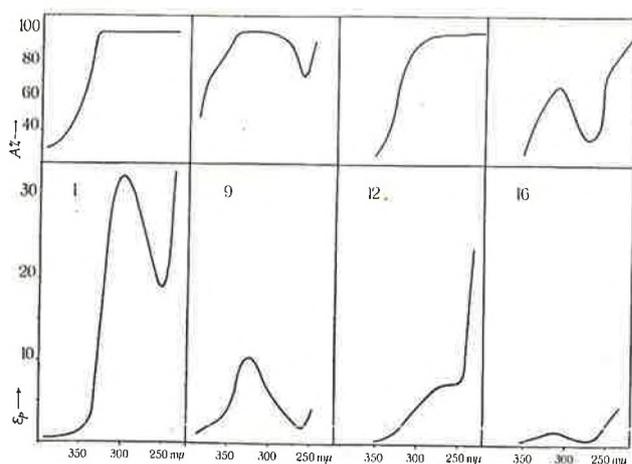


Abb. 2
Extinktionskurven von Sonnenschutzmitteln

und daher bräunende Strahlen weitgehend durchgelassen, schädigende jedoch absorbiert werden. Hier handelt es sich um ein Präparat, das sich auch in der Anwendung sehr bewährt hat.

In der letzten Rubrik der Tabelle sind Wellenlängen eingetragen, bei welchen (unter den Anwendungsbedingungen) bereits eine Absorption von 100 % (entsprechend einem ϵ_p von 10) zu erwarten ist. Daraus erkennt man, daß Präparat 5 den gestellten Anforderungen am nächsten kommt, während die übrigen Präparate entweder bräunende Strahlen mitabsorbieren oder dann zu kurzweilig absorbieren. *Zur Beurteilung von Sonnenschutzmitteln ist somit die Umrechnung auf A %-Werte unerlässlich.*



A b b. 3

Extinktions- und A %-Kurven von Sonnenschutzmitteln

Betrachten wir noch Präparat 9 (Abb. 2 und 3), so zeigt sich, daß ein Präparat mit an sich geringer Extinktion bei genügend starkem Auftragen (0,003 cm) doch die erforderliche Absorption im kritischen Gebiet ergibt.

Wie eingangs erwähnt, sind Kosmetika als Verbrauchsgegenstände der Lebensmittelgesetzgebung unterstellt. Während Lebensmittel (Nahrungs- und Genußmittel) nicht verfälscht und, wenn sie als voll-

wertig ausgegeben werden, nicht verunreinigt, ganz oder teilweise verdorben oder sonst im Wert verringert sein dürfen und Angaben über Natur und Herkunft (allenfalls Wirkung) wahrheitsgetreu sein müssen, unterliegen Verbrauchsgegenstände (wie auch Gebrauchsgegenstände) nur insofern der Lebensmittelgesetzgebung, als sie Leben und Gesundheit gefährden können. Lebensmittelpolizeilich sind deshalb Sonnenschutzmittel nur dahin zu prüfen, ob sie bei vorgeschriebener Anwendung die erythemerzeugenden Strahlen absorbieren und die Gesundheit des Verbrauchers bei der Anwendung dieses Mittels nicht gefährden. Um dieser Anforderung zu genügen, müssen sie Sonnenstrahlen im Gebiet von 300 m μ absorbieren. Da auch Schichten von nur 0,001 cm in Frage stehen, müßte ein ϵ_p -Wert von mindestens 20 verlangt werden. Solche Präparate zeigen noch in einer Schicht, die kleiner als 0,0015 cm ist, eine 100prozentige Absorption und eignen sich als «Hochgebirgscremen». Präparate, deren ϵ_p -Wert zwischen 10 und 20 liegt, absorbieren in Schichten von 0,003–0,0015 cm noch 100prozentig, was im Tiefland genügend ist. Präparate mit Extinktionswerten zwischen 3,4 und 10 sind bei starkem Auftragen auf die Haut noch knapp genügend. Präparate mit niedrigeren Werten und solche, die die erythemerzeugenden Strahlen völlig durchlassen, sind als ungenügend, d. h. als «gesundheitsgefährlich» zu beurteilen. In diesem Fall kann zweifellos auf Grund von Art. 1 b des Bundesgesetzes betreffend den Verkehr mit Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen vom 8. Dezember 1905 bzw. der einschlägigen Verordnung eingeschritten werden.

Anders liegen die Verhältnisse bei Präparaten, die als «bräunend» angepriesen werden und die neben den erythemerzeugenden auch die bräunenden Strahlen zurückhalten. Solche Präparate sind an sich wertlos, aber da sie die Gesundheit nicht gefährden, kann lebensmittelpolizeilich nicht eingeschritten werden. In diesen Fällen kommen allenfalls die Bestimmungen über den unlauteren Wettbewerb in Anwendung¹².

¹² Vgl. auch A. C. GIESSE und J. M. WELLS, J. amer. pharm. Ass. 35, 208 (1946).

Chronique Chronik Cronaca

Jubiläum. Am 29. März feierte Prof. Dr. F. TANK im Kreise seiner ehemaligen und gegenwärtigen Mitarbeiter, Assistenten und Schüler das Jubiläum seiner fünfundsiebenzigjährigen Dozententätigkeit an der ETH. Das Jubiläum ist deshalb von allgemeiner Bedeutung, weil es auch der Geburtsstunde des Institutes für Hochfrequenztechnik an der ETH gilt, dessen Initiant und Schöpfer Prof. TANK ist.

BIGA. Der Bundesrat ernannte zum neuen Vizedirektor des Bundesamtes für Industrie, Gewerbe und Arbeit Dr. iur. und lic. rer. pol. M. HOLZER.

Habilitation. An der Abteilung für Landwirtschaft der ETH hat sich Dr. H. DEUEL, dipl. ing. agr., als Privatdozent

für Agrikulturchemie, insbesondere Chemie und Kolloidchemie landwirtschaftlicher Produkte, habilitiert.

Prof. Dr. A. Grün †. Im Alter von 70 Jahren starb in Basel Prof. A. GRÜN, der nach Studien in Wien und Zürich als Privatdozent in Zürich tätig war. Alsdann arbeitete er als Industriechemiker in der Schweiz und im Ausland. Bis 1930 las er als Professor für chemische Technologie an der Universität Freiburg i. B. Nach seiner Rückkehr in die Schweiz widmete er sich in Basel Privatstudien und diente verschiedenen Unternehmungen als Berater. Von seinen Publikationen ist insbesondere das Buch «Analyse der Fette und Wachse» zu erwähnen.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes
Communications de l'Association professionnelle suisse des Chimistes
Comunicazioni dell'Associazione professionale svizzera dei Chimici

Präsident/Président : P.-D. Dr. H. Mohler, Stadtchemiker, Zürich
 Vize-Präsident/Vice-Président: Dr. A. Ferrero, 1, Avenue de Miremont, Genève
 Kassier/Caissier: W. Burri, Blochmonterstraße 3, Basel
 Sekretär/Secrétaire: Dr. Franz Moser, Hausen-Brugg
 Stellenvermittlung/Service de placement: Dr. E. Scheurer, 8, Rue de l'ancien Stand, Montreux

Beitritts-Anmeldungen und Adressen-Änderungen sind an den Sekretär zu richten. Jahresbeitrag Fr. 12.—, Studenten Fr. 8.—, Firmenmitglieder Fr. 20.—. Abonnementsbestellungen von Nichtmitgliedern auf die CHIMIA sind an den Kassier erbten.
 Les demandes d'admission et avis de changement d'adresse sont à envoyer au Secrétaire. Cotisation annuelle fr. 12.—, étudiants fr. 8.—, membres collectifs fr. 20.—. Les demandes d'abonnement à CHIMIA, pour les non-membres, sont à adresser au Caissier.

Neue Mitglieder

Ammann Werner, dipl. Chem. TB, Kirchstr. 17, Grenchen
 Bolleter Albert J., stud. chem., alte Landstr. 1593, Feldmeilen
 Brenner Arthur, stud. sc. nat. ETH, Seestr. 97, Erlenbach ZH
 Burckhardt Christoph H., cand. phil. II, Sonnenweg 21, Basel
 Courtin-Disler Alfred, Dr., Oberalpstr. 53, Basel
 Dietrich Paul, stud. chem. ETH, Imfeldstr. 82, Zürich
 Dinkel Peter, stud. chem., Kreuzstr., Stäfa
 Galli Pietro, dipl. Ing., Schützenmattstr. 31, Basel
 Hunziker Fritz, Dr., dipl. Ing.-Chem., Zeughausstr. 55, Basel
 Känel H., stud. chem. ETH, Steinwiesstr. 54, Zürich
 Larsen Max, dipl. Chem. TW, St.-Albananlage 70, Basel
 Leuenberger K., stud., Sonneggstr. 61, Zürich
 Leugger Ernst, Dr., St. Jakobsstraße 63, Basel
 Litvan Franz, Dr., Gellertstr. 48, Basel
 Moch Robert, Ing. chim., 40, Av. du Mont-d'Or, Lausanne
 Müller Joh., Waldstr. 22, Arlesheim
 Nievergelt Max, cand. chem. ETH, Enzenbühlstr. 44, Zürich
 Nowaczynski Wojciech, étud., 42, rue de Lausanne, Fribourg
 Reylé Karl, stud. chem., Blumenweg 14, Neuallschwil
 Ruther Max, stud., Viktoriastr. 35, Bern
 Scheitlin Erwin, stud., Kirchplatz, Cham
 Scheitlin Robert, stud., Kirchplatz, Cham
 Schmid Hansjakob, cand. phil. II, Niederholzboden 9, Riehen bei Basel
 Schraner R., dipl. Chem. TB, Lauterbrunnen
 Speitel Robert, cand. chem., Bundesplatz 8, Basel
 Studer S., Dr., Paßwangstr. 47, Basel
 Trautzl Karl, Dr., Ingenieur, Dottikon AG
 Viquerat E., Bühleggweg 3, Zürich-Seebach
 Vogel Walter, Wasserstr. 61, Zürich 7
 Werner E., stud. chem. tech., Hohentwielstr. 21, Schaffhausen
 Wiederkehr Friedr., Dr. phil., Chem., Tannenstr. 9, Neuwelt

Begründete Einsprachen sind laut Art. 3 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des SCHV zu richten.

Mitgliederbeitrag 1947 Cotisation

Wie bisher beträgt der Mitgliederbeitrag für das Jahr 1947

Fr. 12.— für ordentliche Mitglieder,
 Fr. 8.— für studierende Mitglieder,
 Fr. 20.— für Firmenmitglieder.

Der Kassier ersucht diejenigen Mitglieder, die ihren Beitrag pro 1947 noch nicht bezahlt haben, bis Ende Mai ihren Verpflichtungen nachzukommen, ansonst die CHIMIA nicht mehr zugestellt werden kann.

Auszug aus den Statuten des SCHV

III. Mitgliedschaft

Artikel 8. Der SCHV besteht aus:

1. ordentlichen Mitgliedern; 2. Ehrenmitgliedern.

1. Ordentliche Mitglieder

Artikel 9. Als ordentliche Mitglieder können aufgenommen werden:

a) Einzelmitglieder: Chemiker und Chemikerinnen sowie Vertreter verwandter Wissenschaften, die sich über genügende chemische Fachbildung ausweisen können, ebenso Studenten der genannten Wissenschaften. Diese Studenten genießen eine Ermäßigung auf dem Jahresbeitrag bis am Ende des Jahres ihres Studienabschlusses.

b) Firmenmitglieder: Firmen, welche die Bestrebungen des SCHV unterstützen wollen. Diese zahlen einen höheren Jahresbeitrag als die Einzelmitglieder und üben das Mitgliedschaftsrecht durch einen Delegierten aus.

Ausländer können erst nach ununterbrochenem fünfjährigem Aufenthalt in der Schweiz dem SCHV beitreten. Der Vorstand kann diese Frist ausnahmsweise abkürzen.

Jedes Aufnahmegesuch wird vom Vorstand endgültig entschieden. Vorgängig wird es im offiziellen Organe des Verbandes veröffentlicht. Jedes Mitglied kann innert zwei Wochen, vom Datum der Publikation an gerechnet, beim Vorstände Gründe vorbringen, welche einen Kandidaten als unerwünscht erscheinen lassen. Wird die Aufnahme einem Gesuchsteller verweigert, so kann der Vorstand nach seinem Belieben demselben die Gründe hierfür mitteilen oder verweigern.

In gewissen Fällen kann der Vorstand Studienausweise verlangen.

2. Ehrenmitglieder

Artikel 10. Ehrenmitglieder werden auf begründeten Antrag des Vorstandes in der Generalversammlung mit Zweidrittel-Mehrheit der abgegebenen Stimmen gewählt. Jedes Mitglied hat das Recht, dem Vorstand bezügliche Vorschläge zu machen. Die Ehrenmitglieder genießen alle Rechte der ordentlichen Mitglieder, bezahlen jedoch keinen Jahresbeitrag.

Beschlüsse des Vorstandes

1. Dem Gesuch von Herrn Dr. A. EBERT um Entlassung als Mitglied des Vorstandes des SCHV und der Redaktionskommission der CHIMIA wird unter Verdankung der geleisteten Dienste entsprochen.

2. Während seines Krankheitsurlaubes wird der Präsident durch den Vize-Präsidenten vertreten. Zuschriften an das *Präsidium* des SCHV sind daher bis auf weiteres an Herrn Dr. A. FERRERO, 1, Avenue de Miremont, Genève, erbten.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

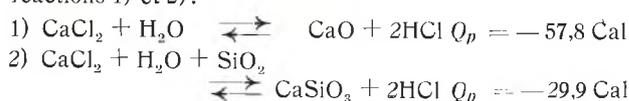
Schweizerische Chemische Gesellschaft

Winterversammlung in Bern, 2. März 1947

E. Briner et N. Gagnaux (Genève): *Recherches sur la formation équilibrée de l'acide chlorhydrique par action de la vapeur d'eau sur le chlorure de calcium en présence ou en l'absence de silice ou d'autres corps*

Les réactions d'hydrolyse, par la vapeur d'eau, du chlorure de calcium présentent un intérêt à la fois théorique et pratique; elles constituent en effet un procédé de valorisation, sous forme d'acide chlorhydrique, du chlore contenu dans le chlorure de calcium, produit de déchet d'une importante industrie minière, celle de la Soude SOLVAY.

L'étude théorique a été faite selon les méthodes de la thermodynamique chimique, qui ont été appliquées aux réactions 1) et 2):



pour lesquelles la constante d'équilibre est $K_p = \frac{p_{\text{HCl}}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}}$

Cette étude a conduit à la connaissance de la variation de l'énergie libre ΔF et de la constante d'équilibre K_p , qui ont été déduites des équations fondamentales:

$$\Delta F = \Delta H - T \Delta S \qquad \Delta F = -RT \ln K_p$$

ou ΔH est l'enthalpie (chaleur de réaction Q_p changé de signe) et ΔS la variation d'entropie (les entropies S étant données en cal/deg); $\Delta S = \sum S_2 - \sum S_1$ représente la somme des entropies des corps formés moins la somme des entropies des corps disparus dans la réaction. Voici quelques résultats calculés pour les réactions 1) et 2) et pour des températures inférieures au point de fusion de CaCl_2 :

T	300	900	1000
	1) 2)	1) 2)	1) 2)
S	26,48 26,48	25,2 25,2	25,1 24,9
K	$3,0 \cdot 10^{-37}$ $1,0 \cdot 10^{-16}$	$2,2 \cdot 10^{-9}$ $2,6 \cdot 10^{-2}$	$8,2 \cdot 10^{-8}$ 0,13
p_{HCl} ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ atm}$)	$5,4 \cdot 10^{-9}$ $1 \cdot 10^{-8}$	$5,6 \cdot 10^{-5}$ $1,6 \cdot 10^{-1}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$ 0,35

Ces résultats montrent l'influence favorable exercée sur la pression d'équilibre de l'acide chlorhydrique, et par conséquent sur le rendement de la production de ce corps, par l'élévation de la température, et surtout la forte amélioration réalisée par l'addition de corps tels que SiO_2 , susceptibles de se combiner avec l'oxyde de calcium libéré par la réaction d'hydrolyse.

Il y a lieu de remarquer que, à cause de l'égalité des valeurs de ΔS , la silice étant présente ou absente, l'accroissement d'énergie libre (avec sa répercussion sur l'augmentation de la pression d'équilibre) procuré par l'addition de SiO_2 , est donné exactement par le gain réalisé sur la chaleur de réaction Q_p par cette addition. Ce résultat s'explique par l'additivité des chaleurs atomiques (règle de KOPPE-NEUMANN) dont dépendent les entropies. Des constatations semblables ont été faites pour d'autres systèmes déjà étudiés, ou en cours d'étude, dans ce laboratoire: dissociation du sulfate et du carbonate de calcium en présence ou en l'absence de silice; hydrolyse en présence ou en l'absence de silice des chlorures alcalins.

Selon les prévisions de la théorie, les rendements mesurés expérimentalement pour la production de l'acide chlorhydrique s'élèvent notablement avec la température;

et par l'addition de silice, d'alumine, de silicate d'alumine, etc. C'est ainsi que, toutes autres conditions égales, à la température de 615°, le rendement en acide chlorhydrique est de 28 % sans silice, et de 75 % avec silice; avec silice le rendement atteint 96 % à la température de 670°.

Autoreferat

R. Flatt et P. Fritz (Lausanne): *Sur le système $\text{HNO}_3\text{—Ca}(\text{NO}_3)_2\text{—NH}_4\text{NO}_3\text{—H}_2\text{O}$*

Les auteurs ont étudié le système quaternaire $\text{HNO}_3\text{—Ca}(\text{NO}_3)_2\text{—NH}_4\text{NO}_3\text{—H}_2\text{O}$ en vue d'établir le diagramme de solubilité à 25°.

A cette température, la formation des corps de fond suivants a été observée:

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	(symbole Ca^4)	} donnent des solutions stables
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	(symbole Ca^3)	
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(symbole Ca^2)	
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	(symbole Ca^0)	
NH_4NO_3	(symbole NH_4^0)	
$\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$	(symbole Trin.)	
$5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	(symbole $\text{D}^{5.1.10}$)	} ne donnent que des solutions métastables
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	(symbole $\text{D}^{1.1.3}$)	
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \alpha$	(symbole $\text{D}^{1.1.0\alpha}$)	
$3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$	(symbole $\text{D}^{3.1.0}$)	
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(symbole $\text{D}^{1.1.2}$)	
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \beta$	(symbole $\text{D}^{1.1.0\beta}$)	}
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$	(symbole $\text{D}^{1.2.0}$)	

Le diagramme de solubilité de la saturation stable comprend 11 nappes distinctes. Les sels Ca^4 , Ca^0 , NH_4^0 , $\text{D}^{5.1.10}$, $\text{D}^{1.1.3}$ et $\text{D}^{1.1.0\alpha}$ ont des surfaces de cristallisation étendues; par contre, les surfaces de saturation des phases solides Ca^3 , Ca^2 et Trin. ne sont représentées que par des bandes très étroites qui longent les bords du diagramme. En outre, on rencontre dans le diagramme deux régions distinctes auxquelles correspondent des solutions non saturées à la cote d'eau O.

Dans ce diagramme, les particularités suivantes méritent d'être signalées:

1. La surface de cristallisation du Ca^4 présente un «surplomb» qui se termine par la ligne de saturation simultanée en Ca^4 et Ca^3 .
2. Tandis que les nappes de cristallisation prennent d'habitude la forme d'une aire inclinée plus ou moins bombée, la surface du sel $\text{D}^{5.1.10}$ ressemble à une montagne avec deux faces et une crête bien marquée et assez aiguë.
3. La ligne de saturation simultanée en Ca^4 et $\text{D}^{5.1.10}$ a une allure qu'on ne rencontre que très rarement. Elle conduit du point de saturation en Ca^4 et $\text{D}^{5.1.10}$ du système ternaire $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{—NH}_4\text{NO}_3\text{—H}_2\text{O}$ au point triple de saturation en Ca^4 , Ca^3 et $\text{D}^{5.1.10}$, qui se trouve sous le «surplomb» de la nappe du Ca^4 .
4. Le nitrate de calcium est très peu soluble dans l'acide nitrique à haute concentration, mais le nitrate d'ammonium s'y dissout facilement. Cette différence s'explique par le fait que le calcium exige des molécules d'eau pour former des ions hydratés $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$, tandis que le cation NH_4^+ semble pouvoir exister en solution sans eau d'hydratation.

Autoreferat

R. Signer (Bern): *Über den Abbau der Nucleinsäure bei der Isolierung aus Kalbsthymus*

Für die Isolierung der Desoxy-ribose-nucleinsäure stehen heute durch die Arbeiten von BANG, HAMMARSTEN und CASPERSSON sehr milde Verfahren zur Verfügung. Sowohl die Extraktion der Nucleoproteine aus dem Gewebe wie die Abtrennung der Eiweiße werden bei 0° und bei neutraler Reaktion ausgeführt. Die sorgfältig isolierte Substanz ist hochmolekular und zeigt in Lösung alle Eigenschaften der Stoffe, die aus Kettenmolekülen aufgebaut sind (hohe Viskosität, starke Strömungsdoppelbrechung usw.). Die meisten natürlichen Kettenmoleküle (Cellulose, Kautschuk usw.) werden sehr leicht abgebaut, so daß ihre Isolierung mit nativer Molekülgröße bisher kaum möglich ist.

Die Frage, ob auch die Nucleinsäure trotz schonender Gewinnung bereits teilweise abgebaut wird, wurde folgendermaßen geprüft. Man führte mehrere analoge Präparationen durch unter Variation der Extraktionsdauer und prüfte die Nucleinsäure auf Molekülgröße mit Hilfe der Viskosität und Strömungsdoppelbrechung. Es zeigte sich ein starker Molekulargewichtsabfall mit der Extraktionsdauer. Es ist also mit dieser Isoliertechnik noch kaum möglich, Nucleinsäuren mit vollständig intakten Molekülen zu isolieren.

Autoreferat

W. Lotmar (Aarau): *Kieselsäurefolien für Elektronenmikroskopie*

Dünne Kieselsäurefilme, die sich als Trägerfolien für Elektronenmikroskopie eignen, können auf einfache Weise folgendermaßen hergestellt werden: Ein Tropfen einer verdünnten Lösung von Siliziumtetramethyl- oder -äthylester wird beispielsweise auf einer Fläche eines Steinsalzkristalls abzentrifugiert, wobei eine dünne Esterschicht zurückbleibt, die sich an der Luft zu Kieselsäure umsetzt. Nach dem Auspolymerisieren kann die Schicht im Wasser von der Unterlage abgelöst und auf dem Präparatträger aufgefangen werden.

Eine andere Art der Folienherzeugung ist analog derjenigen für Kollodiumfolien: Ein Tropfen der Lösung wird direkt auf eine Wasseroberfläche gegeben, auf welcher er sich ausbreitet. Der Film bleibt auf der Oberfläche und kann abgehoben werden. Die Folien zeichnen sich durch Strukturlosigkeit und hohe Festigkeit aus. Ihre Dicke kann durch die Konzentration der verwendeten Lösungen geregelt werden.

Autoreferat

Prof. Dr. E. J. Cohn (Harvard University): *Separation of the blood into its various protein and lipoprotein components.* (Kein Autoreferat eingegangen)

G. Schwarzenbach (Zürich): *Die Enolgehalte einfacher Ketone*

Es wird eine Apparatur beschrieben, die es erlaubt, Enolgehalte bis hinunter zu 10⁻⁵ % brometrisch zu erfassen. Das Prinzip besteht darin, daß eine angesäuerte Bromid-Bromat-Lösung, in der sich langsam elementares Brom entwickelt, zusammen mit einer Lösung des Ketons zu einer Trägerflüssigkeit strömt. Das Gemisch gelangt kurz nach der Mischkammer in Kontakt mit einer Elektrode, welche den Äquivalenzpunkt anzeigt. Mit Hilfe dieser Apparatur wurden die folgenden Enolgehalte gefunden: Aceton = 2,5 · 10⁻⁴ %, Cyclohexanon = 2,0 · 10⁻² %, Cyclopentanon = 4,8 · 10⁻³ %, Diacetyl = 5,6 · 10⁻³ %. Die Zahlen gelten für die reinen Ketone, obschon die Messung in wässriger Lösung vorgenommen wurde, weil sich das Gleichgewicht der Desmotropen sehr langsam einstellt. Für wässrige Lösung liegt das Gleichgewicht bei noch wesentlich geringeren Enolgehalten. Es sind dies die ersten Zahlen, die für einfache Ketone bekannt werden, deren Enolgehalt von gewissen Autoren überhaupt verneint worden ist. Man sieht, daß bei benachbarter Stellung zweier CO-Gruppen der

Enolgehalt stark ansteigt, und daß er bei den ringförmigen Ketonen besonders groß ist. Diese Befunde lassen es verständlich erscheinen, daß die ringförmigen α-Diketone fast vollkommen in der Enolform vorliegen (Diosphenole).

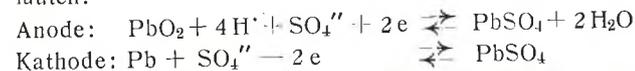
Autoreferat

W. Feitknecht und P. Großenbacher (Bern): *Elektronenmikroskopische Untersuchung der Vorgänge in der positiven Akkumulatorenplatte*

Die Vorgänge im Bleiakкумуляtor lassen sich nach der Theorie der doppelten Sulfatation auf folgende Gleichung zurückführen:



wobei die Reaktionsgleichungen für die Einzelelektroden lauten:



Während diese Gleichungen die thermodynamischen und elektrochemischen Verhältnisse richtig wiedergeben, ist von verschiedenen Seiten hervorgehoben worden, daß der Reaktionsmechanismus wesentlich komplexer ist. Verschiedene Forscher nehmen z. B. als Zwischenstufe an der positiven Platte die Bildung von Pb(SO₄)₂ an, andere PbO₂-Ionen. Die Tatsache, daß der Schwefelsäureverbrauch der Entladung nachhinkt, hat RIESENFELD veranlaßt, die Bildung basischer Sulfate undefinierter Zusammensetzung mit 2- und 4wertigem Blei anzunehmen.

Röntgenographisch konnte bis jetzt in der aktiven Masse der positiven Platte nur PbO₂ und PbSO₄ nachgewiesen werden. Eigene röntgenographische Untersuchungen bestätigten dieses Ergebnis, zeigten aber ferner, daß das Bleidioxid stets Kristalle der Größenordnung 10⁻⁵ cm aufweist, das Bleisulfat der entladenen Platten aber rund zehnmal größere Kristalle besitzt.

Die mikroskopische und elektronenmikroskopische Untersuchung ergab, daß sich die aktive Masse der geladenen positiven Platte leicht zu Körnern zerstoßen läßt, die aus kleineren «Sekundärteilchen» aufgebaut sind von z. T. deutlich rhombischen Formen der Größenordnung 10⁻⁴ cm. Diese sind mikroporöse Aggregationen von teilweise nadeligem PbO₂ mit einem Durchmesser der Nadeln von nur ca. 5 · 10⁻⁶ cm. Der nach dem Weglösen des Dioxids mit Wasserstoffperoxyd und verdünnter Salpetersäure zurückbleibende kleine Rest von Bleisulfat ist sehr feinkristallin und zeigt unregelmäßige Formen. Bei den entladenen positiven Platten sind die beim Zerstoßen erhaltenen Körner zusammengesetzt aus Bleisulfatkristallen von 1—2 μ Durchmesser, die durch rund 5—10mal kleinere, meist gleichaxige Dioxydkristalle zusammengehalten werden.

Weiterer Einblick in die Vorgänge der Entladung und Ladung wurde erhalten durch Weglösen des Dioxids aus den teilweise entladenen, bzw. geladenen Platten. Das Nachhinken der Sulfatbildung beim Entladen konnte bestätigt werden; ferner zeigte sich, daß die Sulfatkristalle — wenn sich einmal Keime gebildet haben — rasch bis zur endgültigen Größe wachsen. Berücksichtigt man, daß nach LEBLANC und EBERUS beim Abbau von Bleidioxid das Gitter bis zu einer Zusammensetzung von rund PbO_{1,66} erhalten bleibt, so ergibt sich für den Vorgang der Entladung das folgende Bild. Durch Aufnahme von Elektronen und Umsetzung der dabei freiwerdenden Sauerstoffionen mit Wasserstoffionen der Lösung zu Wasser, entsteht Oxyd PbOx, das langsamer Bleiionen in die Lösung abgibt und wieder in PbO₂ übergeht. Die Bleiionen lagern sich mit Sulfationen zu größeren Bleisulfatkristallen zusammen.

Beim Laden werden den Bleiionen der Sulfatkristalle, von Kontaktstellen mit dem Dioxid aus, Elektronen entzogen. Streng lokalisiert, wird das u. U. zuerst in kleinster Menge gebildete Pb(SO₄)₂ durch Wasser zum Dioxid hydrolysiert, das in die Sulfatkristalle hineinwächst und

diese mit fortschreitender Ladung aufzehrt. Durch diese streng top o c h e m i s c h e Umsetzung fest/fest entstehen poröse Pseudomorphosen von Dioxyd nach Sulfat mit kleinen Einschlüssen von feinstdisperssem Ausgangsmaterial, welches infolge des Unterbruchs des Kontakts mit dem Dioxyd nicht vollständig umgewandelt werden kann.

Das aus den elektronenmikroskopischen Beobachtungen erhaltene Bild bedarf zur Erhärtung und Präzisierung weiterer Untersuchungen, vor allem in chemischer und elektrochemischer Richtung.

Die Firma *Leclanché* S.A. in Yverdon stellte in verdankenswerter Weise das für die Untersuchungen benötigte Material zur Verfügung. Autoreferat

L. H a c k s p i l l e t M l l e O s t e r t a g (Paris): *Dissociation du carbonate de calcium en présence de gaz inerte*

On peut mesurer les pressions de dissociation du carbonate de calcium de deux manières:

1^o — par la méthode statique-classique utilisée par DEBRAY,

2^o — par la méthode dynamique de CENTNERSZWER et ANDRUSSOW (Z. physikal. Ch. 1924, p. 79).

Ce second procédé donne des résultats tout à fait comparables à ceux fournis par le premier.

Il paraît difficile d'admettre, dans ce cas l'échange continuuel entre le gaz carbonique libre de la phase gazeuse et celui du carbonate solide. Cependant des essais récents faits par ROGER CAILLAT avec de l'anhydride carbonique obtenu avec du carbone radio-actif, semblent prouver que cet échange a lieu.

D'autre part il a été indiqué à l'assemblée d'hiver de 1946, que divers gaz, sans action chimique sur la réaction, substitués à l'anhydride carbonique dans la méthode de CENTNERSZWER, retardent également, d'une façon beaucoup moindre mais indiscutable, la dissociation de la calcite, fournissant ainsi une courbe de même allure, mais différente de celle qui représente la dissociation normale.

Il a paru indispensable d'étudier l'influence de gaz inertes d'une façon statique, par la méthode de DEBRAY. Ces mesures, qui peuvent paraître simples sont cependant délicates en raison de la difficulté d'opérer à température absolument constante pendant un temps qui peut être long et aussi en raison de la polymérisation de la chaux dont l'activité diminue avec le temps, surtout à partir de 800°. Cependant il semble établi que, conformément à la théorie admise, les gaz inertes au moins aux pressions, ne dépassant pas quelques centimètres de mercure sont sans action notable sur l'équilibre final; ils n'interviennent que pour augmenter le temps nécessaire à son établissement. Autoreferat

K. W i e l a n d u n d A. H e r c z o g (Zürich): *Thermisches Gleichgewicht zwischen Quecksilber- und Halogendampf oberhalb 1000° C*

Das thermische Gleichgewicht zwischen Quecksilberdampf und den Halogenen Chlor bzw. Brom bzw. Jod ist im Temperaturintervall 800—1200° C von BRAUNE und KNOKE¹ durch genaue Druckmessungen ermittelt und — unter Berücksichtigung der Dissoziation der Halogene X₂ in die Atome 2X — durch das einfache Gleichgewicht (I) $\text{HgX}_2 \rightleftharpoons \text{Hg} + \text{X}_2$ dargestellt worden. Eine thermodynamisch-statistische Berechnung dieses Gleichgewichtes, mit Beschränkung auf X = Chlor, durch den einen von uns² stimmt mit dem experimentellen Befund der deutschen Autoren innerhalb der Fehlergrenze ausgezeichnet überein. Daraus wurde, etwas voreilig, gefolgert, daß das Gleichgewicht (II) $\text{HgX}_2 \rightleftharpoons \text{HgX} + \frac{1}{2}\text{X}_2$ überhaupt keine meßbare Rolle spielen kann. Inzwischen konnten wir zu unserer

¹ H. BRAUNE und S. KNOKE, Z. physikal. Ch. **152**, 409 (1931).

² K. WIELAND, Nature **156**, 504 (1945).

Überraschung im Spektralgebiet 2800—3100 Å die Absorptionsspektren aller drei Radikale HgCl, HgBr und HgJ im thermischen Gleichgewicht bei Temperaturen wenig unterhalb 1200° C photographieren.

Der scheinbare Widerspruch erklärt sich einfach dadurch, daß diese Radikale absorptionsspektrographisch in einer Konzentration noch nachgewiesen werden können, wie sie sich mittels Druckmessungen auch nicht annähernd erfassen läßt. Das geht aus folgender Tabelle hervor, welche die für das Quecksilber-Jod-Gleichgewicht berechneten Partialdrucke bei 1180° C (1453° K) und bei vorgegebenen Nulldrucke p_0^o (auf 0° C bezogen) enthalten:

Berechnete Partialdrucke in mm für $t = 1180^\circ \text{C}$

p_0^o	3,1	14,8	24,7	3,1 mm HgJ ₂ + 135 mm Hg
HgJ ₂	0,013	0,9	3,15	0,5 mm
Hg	16,8	77,9	128,8	737,0 mm
J ₂	1,2	18,1	39,9	1,15 mm
J	31,2	119,7	177,9	30,3 mm
HgJ	0,002	0,03	0,065	0,065 mm
$p_{1180^\circ}^{tot.}$	49,215	216,63	349,815	769,015 mm

Man sieht, daß die Berücksichtigung des Gleichgewichtes (II), d. h. der Radikale HgJ in bezug auf den Gesamtdruck $p_{tot.}^o$ weit weniger als 1% ausmacht.

Die Richtigkeit der berechneten Partialdrucke von HgJ können wir experimentell zwar nicht absolut, wohl aber relativ dadurch prüfen, daß wir für zwei Gleichgewichte mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen Quecksilber: Jod bei gleicher Temperatur das Intensitätsverhältnis der Absorptionsbanden von HgJ bestimmen. Gemäß Berechnung sollte bei $t = 1180^\circ \text{C}$ die Konzentration an HgJ-Radikalen für $p_0^o = 24,7 \text{ mm HgJ}_2$ einerseits und $p_0^o = 3,1 \text{ mm HgJ}_2 + 135 \text{ mm Hg}$ andererseits gleich groß sein (vgl. Tabelle). Die mittels Schwärzungsmarken ausgewerteten Photometerkurven der Absorptionsbanden von HgJ ($\lambda_1 = 3061, \lambda_2 = 3050, \lambda_3 = 3028 \text{ Å}$) bestätigen innerhalb der Meßgenauigkeit diese Berechnung.

Richtigkeit der berechneten Partialdrucke von HgJ vorausgesetzt, können wir nun einen ungefähren Wert angeben für den Minimaldruck, bei dem sich das Radikal HgJ in einer Schichtlänge von 10 cm absorptionsspektrographisch noch nachweisen läßt. Zum Vergleich sind die ungefähren Werte derartiger Minimaldrucke, soweit sie sich aus der Literatur entnehmen lassen, auch für einige andere Radikale und Moleküle angeführt worden:

Minimaldrucke p_{min} bei 10 cm absorbierender Schicht

	p_{min}	Absorptionsgebiet
CdJ	~ 0,05 mm	3500 Å ³
HgJ	0,005 mm	3500 Å ⁴
OH	0,0002 mm	3100 Å
O ₃	0,05 mm	2600 Å ⁵
J ₂	0,5 mm	5000 Å ⁵

Autoreferat

³ K. WIELAND und A. HERCZOG, Helv. Chim. Acta **29**, 1702 (1946).

⁴ R. J. DWYER und O. OLDENBERG, J. Chem. Phys. **12**, 351 (1944).

⁵ K. F. BONHOEFFER und P. HARTECK, Grundlagen der Photochemie, Leipzig (1933).

F. Grün (Basel): *Diffusionsmessungen an Kautschuk*

Es wurden die Diffusionskonstanten in Lösungsmittel Kautschuk für eine Reihe von chemisch verwandten Verbindungen mit Molekulargewichten zwischen 200 und 1000 bestimmt. Die so erhaltenen Zahlen geben zusammen mit den bereits von anderen Autoren für Gase ermittelten Diffusionskonstanten ein Bild der Beweglichkeitsverhältnisse in festem Kautschuk, besonders, wenn man sie mit den entsprechenden Werten vergleicht, die für andere Diffusionsmedien, wie z. B. Wasser, vorliegen.

Unter Benützung der von EINSTEIN entwickelten Theorie der Diffusion lassen sich im weiteren aus den Diffusionskonstanten formal Viskositäten der Diffusionsmedien errechnen; durch diese kann man die untersuchten Flüssigkeiten charakterisieren. Die für Wasser erhaltenen Viskositätswerte erweisen sich dabei als unabhängig von der Molekülgröße der diffundierenden Substanzen, überdies sind die so bestimmten Werte zahlenmäßig gleich dem aus ganz anderen Versuchen ermittelten Wert für die Viskosität des Wassers.

Die in gleicher Weise für Kautschuk errechneten Viskositäten sind zwar für diffundierende Substanzen mit niedrigem Molekulargewicht fast gleich groß wie bei Wasser, die Werte nehmen aber sehr stark zu mit steigender Größe der diffundierenden Teilchen; Kautschuk kann somit in gewisser Hinsicht als Flüssigkeit bezeichnet werden, er erweist sich aber als eine Flüssigkeit ganz besonderer Art.

Das besondere Verhalten des Kautschuks läßt sich aus seiner Struktur heraus verstehen, man kann die gefundenen Viskositätswerte auch in Beziehung bringen zum Wert des Elastizitätsmoduls und dem aus der Dämpfung von Torsionsschwingungen ermittelten Wert für die Viskosität des Kautschuks.

Autoreferat

E. Giovannini (Fribourg): *La réactivité du groupement carbonyle et l'activité déhydrogénasique des composés de la série de l'isatine*

(Kein Autoreferat eingegangen)

Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 26. Februar 1947

L. Ebert (Wien): *Über Vorgänge bei hohen Drucken und Temperaturen*

Zur Erläuterung der bei erhöhten Drucken sich allmählich ausbildenden besonderen Verhältnisse besprach der Vorsitzende zunächst den Vorgang der einfachen isothermen Kompression einer Flüssigkeit. Der Einfluß einer Druckerhöhung auf das Volumen einer Flüssigkeit, auf ihren Energie- und Entropieinhalt, auf ihre Zähigkeit und ihre Aufnahmefähigkeit für Gase führt zu der Vorstellung, daß bei den bisher von P. W. BRIDGMAN untersuchten Stoffen, etwa von dem Druckbereich von $5-10 \cdot 10^3$ kg/cm² aufwärts, die Raumerfüllung so verbessert und damit die Wirkung der zwischenmolekularen Kräfte und der innere Zusammenhalt der Masse so gesteigert wird, daß es berechtigt erscheint, hierin den Übergang zu einem für den Bereich hoher Drucke allgemein charakteristischen «kompakten» Zustand von Flüssigkeiten zu sehen. Die Gestalt der Bausteine einer solchen — mechanisch einem schwerflüssigen Glase ähnlichen — Phase wird sich in jeder möglichen Hinsicht dem Zwang zu bester Raumerfüllung anpassen, also nicht nur durch Annäherung der Schwerpunkte, sondern

auch durch alle möglichen Deformationen der Bauteile, welche die Schmelze aufbauen (Atome, bzw. Ionen oder Moleküle). Die Anordnung und der innere Zustand der Bauteile werden durch hohen Druck entsprechend schärfer eingeschränkt und eine kompakte Flüssigkeit gewinnt, wie sich insbesondere bei einfachen Bausteinen — z. B. bei Atomen (Ar) oder einfachen Molekülen (N₂, CCl₄) — verstehen läßt, hierdurch immer stärker gitterähnlichen Charakter, je höher der Druck wird. Druckerhöhung hat ganz allgemein ähnliche Wirkungen wie Senkung der Temperatur.

Hiermit erhebt sich die alte Frage nach der Möglichkeit eines kontinuierlichen Übergangs zwischen flüssigem und kristallisiertem Zustand, wobei aber — wegen der hierfür jedenfalls nötigen sehr hohen Drucke — nur der kompakte flüssige Zustand in Betracht kommt, der für jeden Schmelzen-Baustein eine von dessen Eigenschaften eindeutig bestimmte Struktur darstellt. Ein kritischer Übergang erscheint dann möglich, wenn sich die beiden Größen ΔV (die Volumenvermehrung) und ΔS (die Entropieerhöhung) beim Schmelzen längs der Schmelzkurve so ändern, daß sie sich gemeinsam dem Nullwert nähern. Aus Diagrammen, in denen ΔS als $f(\Delta V)$ aufgetragen wird, zeigt sich, daß dies bei vielen Stoffen der Fall ist; d. h. die bisher bekannte Schmelzkurve verläuft so, daß ihre natürliche Fortsetzung zu einem kritischen Punkt führen müßte. Die Methoden zur Abschätzung der Lage dieses Punktes werden besprochen. Insbesondere wird betont, daß jeweils nur eine der verschiedenen Kristall-Modifikationen eines Stoffes die Struktur haben kann, welche der Struktur der kompakten Flüssigkeit entspricht, und daß u. U. die letztere Struktur nicht die zur Bildung eines Kristallgitters nötige Symmetrie zu besitzen braucht. Es wird daher nicht angenommen, daß in allen Fällen ein kontinuierlicher Übergang existiert, sondern nur dann, wenn die nach Koordination und allen anderen Strukturmerkmalen zur kompakten Schmelze korrespondierende Modifikation mit dieser im Gleichgewicht beständig ist. Schließlich wird darauf verwiesen, daß in allen bekannten Fällen sowohl längs der Dampfkurven als längs der Schmelzkurven bei genügend hohen Drucken und Temperaturen das Verhältnis der Umwandlungsarbeit zur totalen Umwandlungswärme einem, jeweils für den betreffenden Vorgang charakteristischen, konstanten Wert zustrebt, ein Verhalten, das einerseits einen besonders einfachen Verlauf der Gleichgewichtskurven im doppelt-logarithmischen Netz ($\log p$ gegen $\log T$) bedingt, andererseits offenbar einen allgemeinen Grundzug für die theoretische Behandlung solcher Vorgänge bildet.

E. Herzog

Technischer Verein Winterthur

und Sektion Winterthur des Schweizerischen Ingenieur- und Architektenvereins

Sitzung vom 14. März 1947

H. Deringer: *Die Entgiftung des Stadtgases*

Nach einer Entwicklung der Gründe für die erhöhte Giftigkeit des Kriegsgases erörterte der Vortragende die verschiedenen Möglichkeiten der Entgiftung, um dann über seine eigenen Forschungsergebnisse eingehend zu berichten. Es ist ihm gelungen, ein Absorptionsverfahren zu entwickeln, das kurz vor der technischen Realisierung steht. Der Vortragende wird über seine Versuche in der CHIMIA ausführlich berichten.

H. Mohler

Extraits Referate Relazioni

Analytische Chemie / Chimie analytique

Acidimetrische Bestimmung des Aluminium-Ions. S. LACROIX, *Analytica Chimica Acta* **1**, 3—12 (1947). — In Al-Salzlösungen (z. B. Al Cl₃) können durch Titration mit 0,1 n-NaOH die Anteile von freier Säure und Al-Ion bestimmt werden, sofern die Störwirkungen von Nebenreaktionen durch geeignete Maßnahmen ausgeschaltet werden: In der ersten Stufe wird die freie Säure titriert, in Gegenwart von Oxalsäure und Fluorid zur komplexen Bindung der Al-Ionen. In der zweiten Stufe wird Al-Ion mit NaOH-Lösung titriert bis zur Bildung von Aluminat, wobei zweckmäßig ein Überschuß an NaOH zugesetzt und anschließend mit HCl zurücktitriert wird. A. Koller

Recherche qualitative du sodium. P. GALET, *Chim. anal.* **29**, 17 (1947). — Tandis que la plupart des sels de sodium sont solubles et blancs, on obtient avec l'o-dinitro-cyclohexylphénate de triéthanolamine, après séparation des autres cations, un précipité de coloration dorée, en paillettes brillantes, caractéristique de l'ion sodium. Le sel obtenu est peu ionisé et permet de décélérer 0,02 Na⁺ par litre. Ch. Schweizer

Bestimmung des Substitutionsgrades von Natrium-Carboxymethylcellulose. R. W. EYLER, E. D. KLUG, F. DIEPHUIS, *Anal. Chem.* **19**, 24—7 (1947). — Es werden drei verschiedene, je nach dem Untersuchungsmaterial vorzuziehende Methoden beschrieben. Bei der ersten wird das Natriumsalz durch Behandeln mit salz- oder salpetersäurehaltigem Methanol in die saure Form verwandelt, mit wässrigem Methanol gewaschen, getrocknet und in Wasser, das überschüssige 0,5n NaOH enthält, gelöst. Durch Rücktitration mit 0,5n HCl und Phenolphthalein als Indikator läßt sich der Substitutionsgrad errechnen. Bei der zweiten, konduktometrischen Methode wird das Untersuchungsmaterial in Wasser und einem Überschuß an 0,5n NaOH gelöst. Bei der Titration mit 0,5n HCl unter Stickstoff werden drei lineare Segmente erhalten. Der Abstand der zwei durch Extrapolation erhaltenen Schnittpunkte ist ein Maß für den Substitutionsgrad der untersuchten Probe. Die dritte Methode stützt sich auf die durch Einwirkung von 2,7-Dihydroxynaphthalin auf Glycolsäure erhaltene Farbreaktion. Von 0,25-substituiertem Material löst man 0,06 g, von 0,75-substituiertem 0,035 g in 25 cm³ 6prozentiger NaOH. Hierauf wird mit 95prozentiger H₂SO₄ angesäuert, so daß die Lösung zuletzt 50 % freie H₂SO₄ enthält und 3½ Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Verdünnen auf 100 cm³ mit 50prozentiger H₂SO₄ wird 1 cm³ der Lösung im Reagensglas mit 20 cm³ einer 0,1 % 2,7-Dihydroxynaphthalin enthaltenden 95prozentigen H₂SO₄ versetzt und 30 Minuten im siedenden Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur verdünnt man mit dest. Wasser auf 50 cm³ und photometriert unter Berücksichtigung eines Leerversuches bei einer Wellenlänge von 540 mμ. Das Photometer wird mit den durch reine Glycolsäure erhaltenen Farbtönungen geeicht. H. Forster

**Allgemeine chemische Technik
Technique chimique générale**

Verdünnungsoptimum bei der Filtration viskoser Flüssigkeiten. E. J. REEVES, *Ind. Eng. Chem.* **39**, 203 (1947). — Unter sonst gleichen Bedingungen ist die Filtrationsgeschwindigkeit der absoluten Viskosität des Filtrates umgekehrt proportional. Bei der Filtration viskoser Flüssigkeiten spielt daher der Zusatz von Verdünnungsmitteln

technisch eine große Rolle. An Hand eines besonders wichtigen Falles, nämlich der Entparaffinierung von Schmieröl, wird eine Formel zur Berechnung der optimalen Verdünnung aufgestellt. Sie wird abgeleitet aus der experimentell gefundenen Beziehung zwischen Verdünnungsgrad und Viskosität des Filtrates für eine Anzahl entparaffinierter Schmierölraffinate verschiedener Viskosität in Kombination mit einigen Lösungsmitteln. Die Formel gibt Werte, die mit dem Experiment gut übereinstimmen, und läßt sich auf andere Fälle übertragen. F. Moser

**Allgemeine anorganische Industrien
Industries inorganiques générales**

Neues Schleifmittel auf Grundlage von Aluminiumoxyd ergibt bessere Schleifwirkung. G. T. RIDEOUT, *Machinery*, **53**, 158—64 (1947). — Hochwirksame Schleifmittel für Schleifscheiben usw. müssen in erster Linie zwei Bedingungen erfüllen: Die Spitzen und Kanten der Körner sollen möglichst lange scharf bleiben, und andererseits sollen die Körner unter der Wirkung des Anpreßdruckes zerbrechen, ehe die Schneidkanten zu stark abgestumpft sind, so daß wieder scharfe Kanten neu gebildet werden. Als neuestes Produkt hat die Firma Norton Co. auf Basis von Schmelzkorund ein neues Schleifmittel «32 Alumund» entwickelt, das diesen Anforderungen gerecht wird und zu Schleifarbeiten an allen Stahlsorten wie auch für Al und Hartgummi geeignet ist. Das neue Schleifmittel besteht fast ausschließlich aus α-Al₂O₃, mit einem geringen Anteil (etwa 0,4 %) an Fremdbestandteilen, welche für die Ausbildung des Bruchgefüges ausschlaggebend sind. A. Koller

Hydrolyse von Natriumpolyphosphaten. R. N. BELL, *Ind. Eng. Chem.* **39**, 136—40 (1947). — Die Untersuchung der für die Wasserbehandlung verwendeten Polyphosphate ergab, daß nur ein wirkliches Polyphosphat, nämlich das Triphosphat, besteht. Die sogenannten Tetra- und Septaphosphate sind nur Gemische von Triphosphat und Metaphosphat mit geringen Mengen der gewöhnlich vorhandenen Ortho- und Pyrophosphate. Ch. Schweizer

Metallurgie / Métallurgie

Anodische Oxydation und Färben von Aluminium. G. T. COLEGATE, *Metal Treatment* **13**, 48, 248—64 (Winter 1946/47). — Die natürliche Oxydhaut auf Al ist zu dünn zum Färben. Die Oxydhaut kann aber durch geeignete chemische Behandlung verstärkt werden, z. B. durch MBV-Behandlung, oder besser durch anodische Oxydation in einem Chromsäure-, Schwefelsäure- oder Oxalsäurebad, oder auch nach dem Ematalverfahren. Die praktische Durchführung der einzelnen Verfahren wird beschrieben. — Nach dem Spülen wird mit Anilinfarbstofflösung gefärbt, entweder aus neutralem oder aus mit Essigsäure schwach angesäuertem Bad. In einer Liste ist eine Auswahl geeigneter Farbstoffe zusammengestellt. An Stelle von Anilinfarbstoffen können auch anorganische Farbstoffe in der Oxydschicht niedergeschlagen werden, die sich zum Teil auszeichnen durch hervorragende Lichtechtheit und Beständigkeit gegen verschiedene andere Einflüsse. Nach dem Färben folgt eine Seaning-Behandlung in kochendem Wasser, mit oder ohne Zusätze von chemischen Stoffen; auch eine Nachbehandlung mit Wachslösung, Leinöl, Kunstharz oder ähnlichen Stoffen bringt manchmal Vorteile. Die Lichtechtheit der Färbungen und andere Eigenschaften kommen ebenfalls zur Sprache. — Zum Schluß folgen noch Angaben über die Möglichkeiten zur Erzielung von Mehrfarben-

Effekten, z. B. durch Überfärben, Aufspritzen oder Aufdrucken, Färben mit Schablonen und Farbpaste, stellenweise Abdecken in Verbindung mit Ausbleichen oder Neuüberfärben, u. U. nach neuerlichem anodischem Oxydieren. Auch photographische und einige verwandte Verfahren werden aufgeführt.

A. Koller

Allgemeine organische Industrien Industries organiques générales

Über die katalytische Herstellung von 1,4-Naphthochinon aus Naphthalin. H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, W. v. KRANICHFELDT, Helv. Chim. Acta **30**, 237–65 (1947). — Das Gebiet der katalytischen Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe wurde seit dem Jahre 1918 von zahlreichen Forschern einer intensiven Bearbeitung unterzogen, da es auf diesem Wege gelingt, eine große Anzahl von Zwischenprodukten billig herzustellen, welche für die Farbenchemie und verwandte Gebiete von großer Bedeutung sind. In einer Anzahl von Patenten ist die Oxydation von Naphthalin zu 1,4-Naphthochinon beschrieben worden. Diese enthalten aber keine genauen Angaben über die einzuhaltenden Reaktionsbedingungen und die Höhe der Ausbeute. Es wurde nun über einem mit Kaliumsulfat stabilisierten Vanadimpentoxyd-Katalysator bei einer Reaktionstemperatur von 430° und einem Naphthalin-Luftverhältnis von 1:40 eine Chinonausbeute von 15 % der Theorie erzielt. Aus dem unter den optimalen Bedingungen erhaltenen Reaktionsgemisch, bestehend aus 20 % 1,4-Naphthochinon, 65 % Phthalsäureanhydrid und 15 % unverändertem Naphthalin, kann das Phthalsäureanhydrid durch längeres Röhren mit Soda-lösung in der Kälte abgetrennt werden. Das Chinon wird dann nach einmaligem Umkristallisieren aus Petroläther in schönen Kristallen erhalten. Das unveränderte Naphthalin bleibt in der Mutterlauge zurück.

Ch. Schweizer

Über die katalytische Reduktion der Carboxylgruppe aliphatischer Säuren. A. GUYER, A. BIELER, K. JABERG, Helv. Chim. Acta **30**, 39–43 (1947). — Die als wichtige Zwischenprodukte der Textilhilfsmittel-Industrie verwendeten höhermolekularen Alkohole werden technisch durch katalytische Reduktion der entsprechenden Fette oder Fettsäuren mit guter Ausbeute erhalten. Diese nimmt mit abnehmendem Molekulargewicht ab, so daß zwischen der Laurinsäure und der Buttersäure eine Reihe von Fettsäuren mit 11 bis 5 Kohlenstoffatomen besteht, die einen Übergang von den leicht reduzierbaren zu den nicht reduzierbaren freien Fettsäuren darstellt (Zerstörung des Katalysators infolge des stark sauren Charakters). Dieser Übergang ist nicht an eine bestimmte Molekülgröße gebunden, sondern hängt von der Wahl des Katalysators ab; so liegt er mit Kupferchromat im Bereich von 10–7 Kohlenstoffatomen, mit Kupferoxyd dagegen bei 7–5 Kohlenstoffatomen. Es wurde noch nach säurebeständigeren Katalysatoren gesucht, um auch die Säuren mit weniger als 7 Kohlenstoffatomen vollständig reduzieren zu können, doch konnte bei diesen noch keine wesentliche Erhöhung der Alkoholausbeute erzielt werden.

Ch. Schweizer

Rohbenzin nach dem «Fluid Catalyst Cracking»-Verfahren. C. E. STARR, I. A. TILTON & W. G. HOCKBERGER, Ind. Eng. Chem. **39**, 195 (1947). — Die während des Krieges in Amerika erfolgte Entwicklung des «Fluid Catalyst»-Verfahrens (Ind. Eng. Chem. **35**, 768, 1943), das die Massenproduktion besonders hochwertiger Flugzeugbenzine ermöglicht hat, stellt eine Umwälzung auf dem Gebiete der Katalysatortechnik dar. Es verwendet den Katalysator nicht wie bisher üblich als stationäre Schicht, sondern als dichte, wie eine Flüssigkeit bewegliche Wolke im Dampf der umzusetzenden Substanz, bzw. der zur Regenerierung verwendeten Luft.

Das Verfahren ist äußerst flexibel und liefert je nach Art des Katalysators, des Rohstoffes und der Versuchsbedin-

gungen sehr verschieden zusammengesetzte Spaltprodukte. Die Zusammensetzung von neun, unter Variation der Reaktionsbedingungen und unter Verwendung von Ton und von synthetischen Katalysatoren aus paraffinischen und naphthenischen Rohstoffen erhaltenen Spaltbenzinen wird näher geprüft und graphisch zusammengestellt. Die Resultate werden hinsichtlich der Benzinqualität besprochen.

Die neue Spaltmethode bietet aber auch Interesse zur Gewinnung bestimmter Kohlenwasserstoffklassen, wie unverzweigter C_4 – C_8 Olefine, schwach verzweigter C_4 – C_8 Olefine und Paraffine aromatischer Kohlenwasserstoffe mit 8 C-Atomen, C_{10} – C_{12} , Alkyl-naphtene und Cycloolefine; schließlich auch als Quelle einzelner Kohlenwasserstoffe, wie Toluol. Für die chemische Industrie kann diese neue Rohstoffquelle daher in verschiedener Richtung Bedeutung erlangen, etwa für Kunststoffe, Netz- und Lösungsmittel.

F. Moser

Emersol-Verfahren. R. L. DEMMERLE, Ind. Eng. Chem. **39**, 126–31 (1947). — Die konventionelle Gewinnung von Stearin und Olein beruht auf dem Preßverfahren. Das aus dem Fettspaltungsprozeß hervorgehende Fettsäuregemisch wird in Kristallisationswannen so weit abgekühlt, daß die Fettsäuren mit höherem Schmelzpunkt (Stearin) auskristallisieren und durch mechanische Pressung von den noch flüssigen Fettsäuren (Olein) getrennt werden können. Da die Trennung unvollständig ist, folgen, je nach dem geforderten Reinheitsgrad, noch 1 bis 2 Warmpressungen. Das neue, in Amerika bereits in die Praxis umgesetzte Emersolverfahren (in Cincinnati arbeiten zwei Großanlagen mit einer Tagesproduktion von 30 bzw. 40 Tonnen) basiert auf der Verwendung eines geeigneten Lösungsmittels (Methanol) für Fettsäuren, das bei entsprechender Abkühlung die höher schmelzenden Fettsäuren auskristallisieren läßt. Die optimalen Konzentrations- und Temperaturverhältnisse sowie die apparativen Einrichtungen werden beschrieben. Die Abscheidung des Stearins erfolgt beim Durchfluß durch ein Röhrensystem mit Kühlmanteln. Die Kristallisationsröhren sind mit Rührkörpern ausgerüstet, um das Festsitzen von Stearinkristallen zu verhüten. In rotierenden Filtertrommeln wird das austretende Fettsäuregemisch in den Stearin- und Olein-Anteil getrennt. Im Gegensatz zum Preßverfahren arbeitet das Emersolverfahren kontinuierlich. Es erlaubt eine wesentlich schärfere Trennung der Fettsäuren und zudem die Verwendung von Fettsäuren, die sich für das Preßverfahren nicht eignen; auch sollen die Fabrikationskosten 65 % niedriger sein.

E. Jaag

Farbstoff-, Textil- und Zellstoffindustrie Industries des matières colorantes, des textiles et de la cellulose

Methoden zur Herstellung nichtfilzender Wolle. H. BRIGGS, Textil-Rdsch. **2**, 75–9 (1947). — Alle Methoden zur Verringerung des Filzens von Wolle beruhen darauf, den je nach Gleitrichtung unterschiedlichen Reibungseffekt der Faseroberfläche zu verringern oder zu beseitigen. Die gewünschte Veränderung der Faseroberfläche kann durch gewisse Chemikalien erzielt werden. Die älteste Methode ist die Naßchlorierung, bei der aber das Chlor infolge der starken Quellung der Wolle heftig reagiert und örtliche Überchlorierung ein häufiges Übel ist. Dieser Nachteil kann weitgehend behoben werden entweder durch Verringern des Feuchtigkeitsgehaltes der Wolle und Anwendung von Trockenchlor oder durch Ausführung des Prozesses in einem inerten Lösungsmittel, welches keine Quellung verursacht und so eine bloß oberflächliche Chlorierung zuläßt. Es werden die verschiedenen Modifikationen an Hand der Patentliteratur besprochen. Eine von diesen Methoden abweichende ist die Verwendung von Enzymen wie Trypsin und Papain. Diese großen Moleküle vermögen selbst in

naße, gequollene Wollfasern nicht einzudringen, leiten dagegen einen Abbau der Oberfläche ein. Nach dem kürzlich patentierten Chlorzinn-Verfahren wird die Anwendung von Trockenchlor und Papain kombiniert. Die so behandelte Wolle ist weich, hat einen seidenähnlichen Glanz und ist zudem gänzlich nichtfilzend. Durch die Schrumpffreimachung wird das Farbstoffaufziehvermögen der Wolle erhöht, insbesondere bei den gewöhnlichen sauren Farbstoffen. Bei den höher aggregierten Farbstoffen, wie den Polarfarben und Chromfarben, ergeben sich Nuancenunterschiede zwischen nichtfilzender und unbehandelte Wolle, was zu interessanten Ton-in-Ton-Effekten in Einbadfärbung ausgenützt werden kann. Bei unegal schrumpffreien Materialien läßt sich durch eine Vorbehandlung mit Bichromat eine egalisierende Wirkung erzielen. Während die Naßechtheiten der Färbungen durch die Schrumpffreimachung ungünstig beeinflusst werden — eine Ausnahme bilden die Chromfarben —, wird die Lichtechtheit nicht verändert.

Ch. Schweizer

Eine neue Harz-Pigment-Färbemethode. F. A. WESTBROOK, Text. Manuf. **72**, 601 (1946). — Durch eine neue Harz-Pigment-Färbemethode wird ein farbiger Überzug auf die Faser gebracht, wodurch oft auch eine Verbesserung des Gleitwiderstandes der Faser und eine Erhöhung der Scheuer- und Reißfestigkeit eintritt. Die Farbe ist beständig, da das Harzbindemittel die Farbe gegen Sonne, Waschen usw. schützt. Die Porosität wird durch den sehr dünnen Überzug nicht vermindert. Die Harz-Pigment-Dispersion des Farbstoffes wird entsprechend dem gewünschten Farbton mit Wasser verdünnt und das Gewebe durch die Flüssigkeit durchgeführt und getrocknet. Die Methode kann zur Färbung von Baumwolle und anderen natürlichen Fasern sowie Viskose- und Acetatkunstseide, Nylon und anderen synthetischen Fasern sowie für Mischungen verwendet werden.

Textil-Rdsch.

Herstellung von Zellstoff, Papier und verwandten Produkten aus Holz in Westdeutschland (1. Teil), J. N. McGVERN, G. K. DICKERMAN, Paper Trade Journal **124**, 33–44 (1947). — Nach der Besetzung Deutschlands durch die alliierten Truppen haben Fachleute eingehende Inspektionen über den Stand der Cellulose- und Papierindustrie durchgeführt und veröffentlicht. Der vorliegende amerikanische Bericht bezieht sich auf Verhältnisse im westlichen Sektor, wo die größten Betriebe, wie der Waldhof-und-Aschaffenburg-Konzern, beheimatet sind. Deutschland produziert an Sulfitzellstoff insgesamt 1 400 000 Tonnen oder 15 % der Weltproduktion. Die Produktion an Sulfat- oder Kraftzellstoff betrug nur 100 000 Tonnen.

Die Verfasser kommen zum Schlusse, daß die Zellstoffindustrie im westlichen Sektor weniger entwickelt war als in den andern celluloseproduzierenden Ländern. Ausgenommen seien einige kriegsbedingte Neuerungen, wie der Ersatz von Baumwollintere durch gebl. Buchen- und Fichtenzellstoffe für Nitrierzwecke und Kunstseide. In der neuen I. G. Fabrik Wolfen wurde Buchenholz nach dem Salpetersäureverfahren aufgeschlossen. Der so erhaltene Zellstoff soll sich besonders für Celluloseacetat bewährt haben.

Die Sulfitablauge, deren Trockensubstanz ungefähr der Menge Zellstoff entspricht, wurde schon während des ersten Weltkrieges zum Teil, besonders aber seither, zur Herstellung von Alkohol verwendet. Da Sulfitablauge von Buchenholz vorwiegend unvergärbare Zucker enthält, also für die Spritfabrik ungeeignet ist, so wurde in zwei Betrieben die Herstellung von Wuchshefe vorgenommen (*Torula utilis*), um den bestehenden Mangel an Eiweiß zu lockern. Die Verwertung der Sulfitablauge als Brennstoff wurde auch in Deutschland eingehend studiert. Da die anfallende Lauge zuerst eingedickt werden muß, so ist die Wirtschaftlichkeit der Laugenverbrennung vor allem von der Konzentration der anfallenden Lauge abhängig. Man wird bald er-

fahren, ob das Magnesiumsulfidverfahren, das in Kanada und den USA neu in Vorschlag gekommen ist, uns der Lösung dieses Weltproblems näherbringen wird. A. Küng

Herstellung von Zellstoff, Papier und verwandten Produkten aus Holz in Westdeutschland (2. Teil), J. N. McGVERN, G. K. DICKERMAN, Paper Trade Journal **124**, Nr. 3 (1947). — In diesem Schlußrapport behandelt die amerikanische Kommission die Probleme der deutschen Papierindustrie nach der Besetzung durch die Alliierten. Die jährliche Produktion an Holzschliff betrug 1 200 000 Tonnen. In den technischen Belangen scheinen in den letzten acht bis zehn Jahren keine größeren Änderungen eingetreten zu sein. In der Hauptsache wurde Fichte zu Holzschliff verarbeitet neben ca. 10 % Buche. Letztere habe nicht befriedigt.

A. Küng

Arzneimittel, Gifte, Kosmetika und Riechstoffe Produits pharmaceutiques, substances toxiques, produits cosmétiques et parfums

Streptomycin. H. BLOCH, Schweiz. Med. Wchschr. **77**, 109–12 (1947). — Streptomycin ist ein Antihistocicum, das als Stoffwechselprodukt des Pilzes *Streptomyces griseus*, der zur Gruppe der Actinomyceten gehört, gewonnen wird. Der Substanz scheint die Summenformel $C_{29}H_{49}N_7O_{12}$ zukommen, und verschiedene Teilstücke der Molekel wurden bereits isoliert. An Hand des erreichbaren Materials wird versucht, einen Überblick über das bisher Bekannte seiner Wirkung zu geben. Im Gegensatz zu Penicillin und anderen Antibiotica ist Streptomycin bereits in geringer Konzentration gegen gram-negative Bakterien wirksam. Bei Tuberkulose entfaltet es eine beträchtliche antibakterielle Wirkung, ohne aber in den meisten Fällen zu einer vollständigen Heilung zu führen. Gut bewährt haben soll es sich bei Influenzabazillenmeningitis und bei Tularämie. Bei BANGscher Krankheit, Typhus- und Paratyphusinfektionen ist eine therapeutische Wirkung von Streptomycin unsicher.

Ch. Schweizer

Die Abschirmungsfunktion der Chemotherapeutica und Antibiotica. W. LÖFFLER, Schweiz. Med. Wchschr. **77**, 88–91 (1947). — Die alle Erwartungen übertreffende heilende Wirkung der Sulfonamide und der Antibiotica läßt immer wieder die Frage nach ihrer vorbeugenden Anwendung aufkommen. Eine solche Abschirmung kann in Betracht kommen, wenn eine Bakterieninvasion bzw. ein Schub in einem bestimmten kurzen Zeitabschnitt zu erwarten ist. Eine allgemein-prophylaktische Anwendung kommt aber nicht in Frage.

Ch. Schweizer

Isolement et caractérisation du bactériophage T2 d'Escherichia coli. A. E. HOOK, D. BEARD, A. R. TAYLOR, D. G. SHARP, J. W. BEARD, J. Biol. Chem. **165**, 241–258 (1946). — Plusieurs virus d'origine animale et végétale ayant été purifiés ces dernières années, on peut pousser leur étude au point de vue chimique et physiologique. Le microscope électronique permet d'en fixer la morphologie. Par contre, les virus d'origine bactérienne (bactériophages) sont beaucoup moins connus et les résultats obtenus à leur sujet restent confus, du fait que ceux qui ont été étudiés étaient d'origine diverse. SCHLESINGER a trouvé que le virus (bactériophage) d'*Escherichia coli* était constitué par une protéine et une fraction soluble dans l'éther. D'après cet auteur, il renfermerait 3,7 % d'ac. phosphorique sous forme d'acide nucléique, ce qui ne fut toutefois pas confirmé dans la suite. Il restait donc bien des points obscurs que les auteurs tentent d'éclaircir, en utilisant le bactériophage T2 d'*Escherichia coli* (race B). Les concentrats qu'ils obtinrent avaient une action biologique spécifique. Au microscope électronique, ils se présentaient sous forme de particules mesurant 211 m μ de long et 80 m μ de large pour le bactériophage

obtenu par culture sur bouillon et 248 sur 86 m^μ pour celles faites sur milieu synthétique. Au point de vue chimique, les bactériophages de lysats de bouillon contenaient 50,6 % de protéine, 5 à 6 % de lipides et 13,6 % d'hydrates de carbone. On a trouvé 40 % d'acide nucléique donnant 33,4 % de désoxypentose et 6,6 % de ribopentose. En outre, on a dosé dans la substance totale 13,5 % d'azote et 4,8 % de phosphore. Le bouillon et les milieux synthétiques donnent un maximum en bactériophage de 10 à 15 mg par litre.

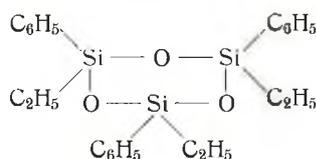
H. Guyot

Perorale Behandlung parasitärer Hautkrankheiten. J. v. MÓCSY, *Experientia* **3**, 76—7 (1947). — Di-trichlor-phenyl-dichlorpropanon und Bis-parachlorphenyl-trichlorbutan (GG-Arzola, Budapest) werden gewöhnlich, ebenso wie DDT, als Kontaktgifte verwendet. Jetzt ist es gelungen, durch innerliche Verabreichung der beiden zuerst erwähnten Stoffe die Räude der Hunde und Schweine, die Verlausung von Schweinen und Rindern sowie die Demodicose der Hunde zu heilen. Gegenüber der unmittelbaren Behandlung der Haut bei Räude und Laussucht dürfte die perorale Verabreichung eine wesentliche Vereinfachung bei Massenbehandlungen und bei der Behandlung von langhaarigen Tieren bedeuten.

Ch. Schweizer

Kautschuk und Kunststoffe Caoutchouc et autres matières plastiques

Siliziumharze, ihre Herstellung, Eigenschaften und mögliche Verwendung in der Textilindustrie. Silk & Rayon **20**, 977 (1946). — Während Siliziumverbindungen mit Sauerstoffbrücken als Silikone bezeichnet werden, erhielten die Siliziumverbindungen, bei denen Silizium an Wasserstoff, Alkyl- und Arylgruppen gebunden ist, den Namen Silikane. Siliziumharze, welche Phenyl- und Äthylgruppen enthalten, sind für die Polymerisation besonders geeignet. Diese Verbindungen werden aus Siliziumtetrachlorid und Äthyl- bzw. Phenylbromid nach GRIGNARD hergestellt. Da die den Ketonen entsprechenden Verbindungen in der Siliziumreihe instabil sind, so polymerisiert das Phenyläthylsiliziumdichlorid beim Verseifen sehr leicht. Je nach der Art der Substituenten erhält man flüssige, gummiartige, bzw. harte Polymerisate. Als Zwischenprodukt ist ein relativ stabiles trimeres Äthylphenylsilikon folgender Konstitution isoliert worden:



In Gegenwart von Oxydationsmitteln werden Alkylgruppen abgespalten, in Gegenwart von Säuren dagegen Phenylgruppen unter Polymerisation der Silikone. Die Silikone können zum Appretieren von Glasfasern verwendet werden, wodurch deren Knickfestigkeit wesentlich verbessert wird.

Textil-Rdsch.

Variation de la chaleur spécifique du caoutchouc en fonction de l'élongation. A. MAYOR, *Experientia* **3**, 26—7 (1947). — Tandis qu'un étirement du caoutchouc non vulcanisé jusqu'à une élongation de 300 % ne montre pas de variation

de la chaleur spécifique, on a observé deux cas différents pour le caoutchouc vulcanisé, étudié entre 0 et 350 % d'élongation. Dans l'un de ces cas, on a constaté une légère augmentation régulière de la chaleur spécifique avec l'extension; dans l'autre, la chaleur spécifique restait constante pour les faibles étirements, puis, à partir d'une élongation d'environ 200 % (à 25 °C), la chaleur spécifique augmentait relativement rapidement. On suppose que ce point de transition correspond à l'apparition d'une phase cristalline (chaleur de cristallisation). Cette supposition doit encore être confirmée par une étude aux rayons X.

Ch. Schweizer

Vulkanisieren von GR-S mit Halogenverbindungen. B. M. STURGIS, A. A. BAUM, J. H. TREPAGNIER, *Ind. Eng. Chem.* **39**, 64—8 (1947). — Zum Vulkanisieren der GR-S Butadien-Styrol-Polymerisate wurden bisher Schwefel und die andern für natürlichen Gummi vorgeschlagenen Vulkanisierungsmittel angewendet. Es wurde nun gefunden, daß eine Anzahl aliphatischer und aromatischer Halogenverbindungen, die natürlichen Gummi nicht zu vulkanisieren vermögen, mit GR-S Vulkanisate von ausgezeichneter Qualität ergeben, die sich namentlich durch ihre Widerstandsfähigkeit gegen das Altern auszeichnen. Es wird angenommen, daß durch die Zersetzung der Halogenderivate ionisierte Radikale frei werden, die mit freien Radikalen des Polymerisates die nötigen Querverbindungen eingehen, ohne daß auch das Halogen gebunden würde. Auf jeden Fall ist der Halogengehalt der so erhaltenen Vulkanisate bedeutend geringer als der Schwefelgehalt der Schwefelvulkanisate.

Ch. Schweizer

Landwirtschaft, Gärungsgewerbe, Lebensmittel und Hygiene / Agriculture, fermentations, denrées alimentaires et hygiène

Über die Reservestoffbildung in landwirtschaftlichen Kulturpflanzen. R. KOBLET, *Experientia* **3**, 95—105 (1947). — Für die Verwendung vieler Ernteprodukte ist ihre Zusammensetzung von ausschlaggebender Bedeutung. Es sei nur daran erinnert, daß Weizen als Brotfrucht eine gewisse Mindestmenge an Kleber aufweisen soll. Bei Futtergetreide und bei Futterkartoffeln ist ein hoher Proteingehalt erwünscht, während umgekehrt bei Braugerste und der Zuckerrübe (sofern sie nicht zu Futterzwecken dient) ein hoher Gehalt an Kohlehydraten bei möglichst geringem Protidgehalt angestrebt wird. Es werden an den Kohlehydrat-, Stickstoff-, Phosphorsäure- und Vitaminreserven die Stoffumwandlungs- und Einlagerungsvorgänge näher beschrieben. Züchtungsarbeit und Kulturmaßnahmen ermöglichen gewisse Verschiebungen in der Zusammensetzung der Ernteprodukte. Der bewußten Einwirkung sind aber Grenzen gezogen, die zum Teil wirtschaftlich bedingt sind, teilweise mit der Konstitution der Pflanze und den wechselnden, vielfach nicht vorauszu sehenden äußeren Einflüssen (Jahreswitterung, Ausmaß der Nährstoffmobilisierung im Boden) zusammenhängen. Noch weiter entfernt liegen die Möglichkeiten für die Beeinflussung der feineren qualitativen Beschaffenheit der pflanzlichen Erzeugnisse, etwa des Gehaltes an Vitaminen oder der Bausteinzusammensetzung der Eiweißstoffe. Dennoch sind Vorarbeiten in dieser Richtung im Gange, heute vor allem in amerikanischen Versuchsanstalten.

Ch. Schweizer

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

(Nach den Mitteilungen des eidgenössischen Amtes für geistiges Eigentum)

Januar 1947

Kl. 11 a, Nr. 246442. 23. X. 45. Glasschmelzofen. Aktiebolaget Surte Glasbruk, Surte (Schweden). Priorität: Schweden, 20. XI. 44.

Kl. 18 b, Nr. 246454. 10. I. 46. Verfahren zur Verbesserung des Spinnvorganges bei der Herstellung von Viskosekunstseide. CIBA Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 31 a, Nr. 246472. 22. VI. 43. Schlachtschragen zur vollständigen Gewinnung von hygienisch einwandfreiem Schlachtviehblut von Kleinvieh. Chemische Fabrik Joh. A. Benckiser GmbH., Ludwigshafen am Rhein.

Kl. 32 f, Nr. 246473. 3. X. 44. Verfahren zur Herstellung von nicht hauptsächlich zur Ernährung bestimmtem Zucker. Dr. Ing. H. Scholler, München. Priorität: Deutsches Reich, 12. I. 44.

Kl. 32 f, Nr. 246474. 10. XI. 44. Verfahren zur Herstellung von nicht hauptsächlich zur Ernährung bestimmtem Zucker durch Hydrolyse von Hexosane und Pentosane enthaltendem Cellulosematerial. Dr. Ing. H. Scholler und R. Eickenmeyer, Dipl. Ing., Neubauerstraße 10, beide in München.

Kl. 37 a, Nr. 246475. 16. VII. 45. Verfahren zur Herstellung eines kupferhaltigen Formazylfarbstoffes. CIBA Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 37 a, Nr. 246476. 14. XII. 45. Verfahren zur Herstellung eines neuen Azofarbstoffes. CIBA Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 38 c, Nr. 246477. 27. VI. 44. Nicht oder nur wenig korrodierend wirkendes Öl und Verfahren zur Herstellung desselben. S. Ch. Johanson, Göteborg. Priorität: Schweden, 12. VIII. 43.

Kl. 41, Nr. 246478. 21. II. 45. Verfahren zur Herstellung von Isobutylpolymeren. Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, Mailand. Priorität: Italien, 5. II. 44.

Cl. 41, n° 246479. 6. VI. 45. Procédé de fabrication d'une masse plastique au moyen de résines polyvinyliques. Société Salpa Française, Paris. Priorité: France, 8. VIII. 41.

Kl. 44 a, Nr. 246480. 5. I. 45. Verfahren zur Nachbehandlung der Oberfläche von Stählen nach dem elektrolytischen Entzundern. «Fides» Gesellschaft für die Verwaltung und Verwertung von gewerblichen Schutzrechten mit beschränkter Haftung, Berlin. Priorität: Deutsches Reich, 5. II. 44.

Kl. 75 a, Nr. 246498. 21. III. 44. Verfahren zur Herstellung einer Metallegierung durch Reduktion von Metalloxyden. G. Hörgard, Larvik (Norwegen).

Kl. 75 a, Nr. 246499. 16. VIII. 44. Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung von Roheisen und einer einen Tonerdezement darstellenden Schlacke aus den beim Bayerischen Bauxitaufschluß anfallenden Rückständen (Rotschlamm). Industria Nazionale Alluminio I. N. A., Mailand. Priorität: Italien, 20. VII. 43.

Kl. 116 c, Nr. 246554. 14. VII. 43. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk-Heftpflaster und Maschine zur Durchführung des Verfahrens. Dr. E. Th. Heßle, Wien.

Kl. 116 h, Nr. 246555. 4. I. 46. Verfahren zur Herstellung eines Gallensäurederivates. F. Hoffmann-La Roche & Co, Aktiengesellschaft, Basel. Priorität: Großbritannien, 24. I. 45.

Kl. 116 h, Nr. 246556. 6. II. 46. Verfahren zur Herstellung von 4,4'-Dioxy-3,3'-diamino-arsenobenzol-monomethansulfinsäurem Natrium. J. A. Pascual, Madrid. Priorität: Spanien, 7. II. 45.

Kl. 117 a, Nr. 246559. 13. XII. 45. Feuerlöschpulver. Halco Chemical Corporation, New York.

Kl. 13 e, Nr. 246619. 26. III. 45. Verfahren und Einrichtung zur Erzeugung von heißen Gasen. Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie, Baden.

Kl. 18 b, Nr. 246643. 24. XI. 45. Verfahren zur Herstellung von Fäden aus Viskose und Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens. Dr. A. Lehner, Genf.

Kl. 18 b, Nr. 246644. 13. XII. 45. Verfahren zum Verspinnen von schmelzbaren Kunststoffen und Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens. Algemeene Kunstzijde Unie NV., Arnhem.

Kl. 28 b, Nr. 246658. 30. VIII. 43. Verfahren zur Herstellung von Käse mit künstlicher Rinde. Fermentata AG., Zürich.

Kl. 29 d, Nr. 246659. 26. II. 43. Apparat zum Abscheiden von Teilchen aus einem Medium, dessen spezifisches Gewicht niedriger ist als das der Teilchen. D. Dalin, Södertälje (Schweden).

Kl. 30 b, Nr. 246660. 23. XI. 45. Verfahren zur Bereitung von direktem Hefeteig. P. J. Sauterel, Bern.

Cl. 33 d, n° 246661. 14. VII. 45. Procédé de préservation des vins, sidres, sirops et autres liquides susceptibles de fermenter, en fûts, citernes ou autres récipients et bonde pour l'application de ce procédé. L. Antille, Sierre.

Kl. 36 g, Nr. 246663. 24. II. 42. Verfahren zur Durchführung von Synthesen auf dem Wege gleichzeitiger Polymerisation und Addition. Bata AG., Zlin.

Kl. 36 m, Nr. 246664. 3. VII. 45. Verfahren zum elektrischen Brennen von dolomitischem Gestein. J. Keller, Basel.

Cl. 36 o, n° 246665. 4. IX. 44. Procédé et installation pour la fabrication de dérivés polyhalogénés d'hydrocarbures. Solvay & Cie., Bruxelles. Priorité: Belgique, 24. XI. 43.

Kl. 36 o, Nr. 246666. 27. IX. 44. Verfahren zur Herstellung von Vinylverbindungen. Gevaert Photo-Producten NV., Antwerpen. Priorität: Deutsches Reich, 10. VIII. 43.

Kl. 36 o, Nr. 246667. 18. IV. 45. Verfahren zur Herstellung eines neuen Harnstoffderivates. CIBA Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 36 o, Nr. 246668. 16. VII. 45. Verfahren zur Herstellung eines neuen Amidabkömmlings. CIBA Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 36 o, Nr. 246669. 7. IX. 45. Verfahren zur Herstellung von unsymmetrisch substituierten Guanidinen. American Cyanamid Company, New York.

Kl. 36 o, Nr. 246670/71. 13. XII. 45. Verfahren zur Herstellung von Vinylestern. Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolag, Stockholm. Priorität: Schweden, 20. II. 45.

Kl. 37 a, Nr. 246672. 2. IX. 42. Verfahren zur Herstellung eines Azofarbstoffes. CIBA Aktiengesellschaft, Basel.

A. Ebert

Korrigenda

Im Referat «*Bedingungen, welche die Adsorptionsfolge organischer Verbindungen in der Tswettschen Säule beeinflussen*» (CHIMIA 1, 67, 1947) ist die Seitenzahl 405 in 605 abzuändern.

H. Forster

Im Artikel «*Über die Entwicklung von Chloratsprengstoffen*» (CHIMIA 1, 80, 1947) muß es auf S. 81, r. Sp., 16. Zeile heißen «*Nitroverbindungen*» und nicht «*Natronverbindungen*».

C. Rubin

Über ein Absorptionsmittel zur Auswaschung und Gewinnung von Kohlenoxyd aus Gasgemischen

Von Dr. Hans Deringer

Gaswerk Winterthur

1. Das Problem

Die Auswaschung und Gewinnung von CO aus Gasgemischen ist u. a. für die Entgiftung des Stadtgases, die Reinigung des Ammoniaksynthese-Gases und für die Gewinnung von CO aus technischen Gasen zwecks Verwendung zu Synthesen von Interesse.

Der Verfasser befaßte sich mit der CO-Absorption speziell im Hinblick auf die Stadtgasentgiftung. Die oxydative Konvertierung des CO mit Wasserdampf zu CO₂ und H₂ über Katalysatoren bei ca. 400° C, die im letzten Jahrzehnt im Vordergrund des Interesses stand, hat zur Folge, daß für die Abgabe einer bestimmten Menge Gas mit bestimmtem Heizwert ungefähr soviel mehr Kohle in Prozenten aufgewendet werden muß, wie das Vorgas Volumprozent CO enthält. Der Mehrkohlendurchsatz für eine bestimmte Gasabgabe kann je nach dem Preisverhältnis zwischen Kohle und den Nebenprodukten wirtschaftlich vorteilhaft oder nachteilig sein: vorteilhaft dann, wenn der Erlös aus den Nebenprodukten die Ausgaben für die Kohlen deckt, nachteilig aber, wenn dies nicht der Fall ist. Wenn ein hoher Kohlendurchsatz bei konstanter Gasabgabe aus wirtschaftlichen Gründen erwünscht ist, so kann ein solcher mit einfacheren Mitteln, als dies die CO-Konvertierung ist, nämlich durch Wahl gasärmerer Kohlen, Beheizung der Gaserzeugungsöfen mit Stadtgas anstatt mit Koks, billiger und in größerem Maße erreicht werden. Durch die Auswaschung des CO aus dem Gas entsteht im Gegensatz zur oxydativen Konvertierung ein Endgas mit höherem Heizwert, weshalb zum voraus durch entsprechenden Mehrzusatz von Zusatz-, z. B. Wassergas, ein Vorgas von geringerem Heizwert erzeugt werden darf. Der Koksauwand für die Erzeugung des Mehr von Wassergas wird dabei durch Verwendung des zurückgewonnenen CO in der Unterfeuerung vollständig aufgewogen. Die Möglichkeit der Konjunkturausnützung bleibt voll gewahrt. Auch Überlegungen mehr betriebstechnischer Art — Waschprozesse sind verhältnismäßig einfach und in Gaswerkbetrieben das übliche Verfahren der Gasaufbereitung, während katalytische Prozesse bei erhöhter Temperatur eher als betriebsfremd zu be-

zeichnen sind — veranlaßten den Verfasser, die Entgiftung des Stadtgases durch Absorption zu studieren. Im nachfolgenden soll lediglich über Laboratoriumsversuche berichtet werden, während die Resultate mit einer Pilot-Anlage, die technischen Folgerungen und die Ausgestaltung der Entgiftungsapparatur späteren Veröffentlichungen vorbehalten bleibt.

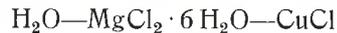
2. Allgemeines über das Absorptionsmittel

Das zu findende Absorptionsmittel soll das CO bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck in möglichst großer Menge aufnehmen und so stark binden, daß eine Entgiftung bis auf 1 Volumenprozent CO des Stadtgases möglich ist. Die Regenerierung der Waschflüssigkeit soll aber auch möglichst ohne Erwärmung, allein durch Evakuierung genügend weit erfolgen, so daß diese ohne Ergänzung durch frisches Absorptionsmittel im Kreislauf Absorption—Desorption ihre Funktion erfüllen kann. Diese Forderungen ergeben sich aus wirtschaftlichen Überlegungen. Die Absorption unter Atmosphärendruck und die Evakuierung von nur ca. 10 bis 15 % CO des Gesamtvolumens ist energiewirtschaftlich vorteilhafter als die Kompression des Gesamtvolumens und der umlaufenden Waschflüssigkeit auf hohen Druck und die CO-Abscheidung lediglich durch Entspannung des Absorptionsmittels auf Atmosphärendruck. Der Wärmeaufwand zur Erwärmung der umlaufenden Flüssigkeit um nur einige 10° C wäre wirtschaftlich ebenfalls nicht tragbar.

Die Verlegung des Kreislaufes in das Unterdruckgebiet schließt die Verwendung der in der Ammoniaksynthese verwendeten ammoniakalischen oder aminhaltigen Lösungen sowie der salzsauren Lösungen von CuI-Salzen aus. Wir haben deshalb eine große Zahl von CuI-Verbindungen in neutralen wässrigen Salzlösungen nach den Methoden untersucht, wie sie nachstehend noch geschildert werden. Es wurde gefunden, daß CuCl gelöst und suspendiert in konzentrierten MgCl₂-Lösungen mit Bodenkörper besonders günstig arbeitet und die gestellten Forderungen weitgehend erfüllt.

3. Die Löslichkeit im System $\text{H}_2\text{O}-\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{CuCl}$

Da aus der Literatur keine Angaben über die Löslichkeit des Dreikomponentensystems



bekannt sind, haben wir selber Untersuchungen vorgenommen, so gut, wie dies in einem Betriebslaboratorium möglich ist. Besondere Vorsorge mußte auf den Ausschluß von Luft-Sauerstoff und Licht geachtet werden. In Abb. 1 sind die Sättigungsisothermen bei 20°C dargestellt. Daraus ist ersichtlich, wie die Löslichkeit des CuCl mit zunehmender Konzentration mit $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ von praktisch 0% für reines Wasser bis ca. 20% zunimmt und wie die Sättigungskonzentration des $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit der CuCl -Konzentration abnimmt.

Sättigungsisothermen (20°) Dreikomponentensystem $\text{H}_2\text{O}-\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{CuCl}$

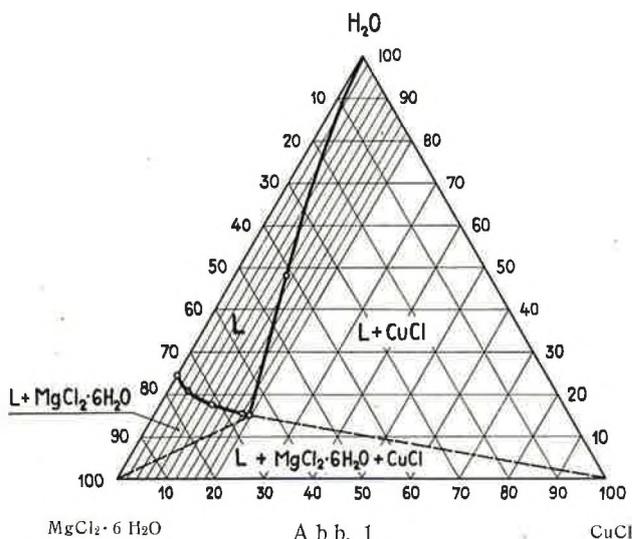


Abb. 1

4. Der CO -Sorptiondruck der Absorptionsmittel

Der Einfachheit halber ist im nachfolgenden von «Sorptiondrucken» die Rede, obwohl CO -Aufnahme und -Abgabe in den Lösungsmitteln keine Absorptionen und Desorptionen allein in physikalischem Sinne darstellen, sondern zum mindesten von chemischen Umsetzungen begleitet sind. Mit mehr Berechtigung müßte vom «Dissoziationsdruck» der $\text{CuCl}-\text{CO}$ -eventuell MgCl_2 -Verbindungen gesprochen werden, wie dies aus den folgenden Erörterungen noch hervorgehen wird. Die Kenntnis der Sorptionsdrücke in Abhängigkeit von Temperatur, Zusammensetzung des Absorptionsmittels und Aufladung mit CO ist wesentlich für die Beurteilung der Absorptionsmittel in der Praxis der CO -Waschung. Je niedriger der Sorptionsdruck ist, um so rascher und, was besonders wichtig ist, um so weitgehender wird das CO

dem Gasgemisch entzogen werden; um so niedriger wird freilich auch der Evakuationsdruck bei der Regenerierung der Flüssigkeit gehalten werden müssen.

Apparatur zur Bestimmung der Zersetzungsdruk-Isothermen

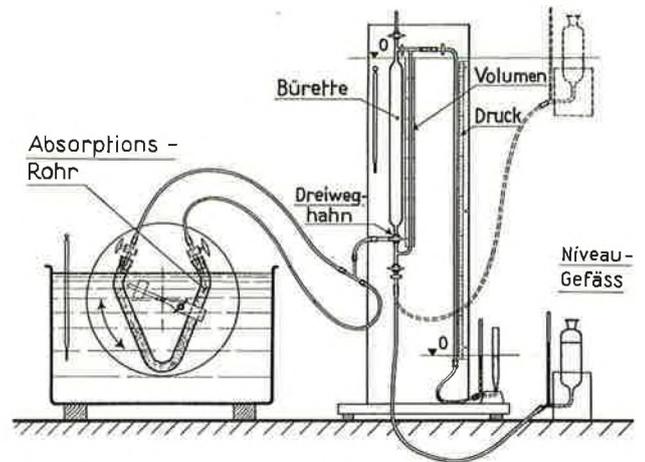


Abb. 2

Das Meßverfahren. In einem V-förmig gebogenen, mit Glasperlen gefüllten Rohr (Abb. 2) werden ca. 60 cm^3 des zu untersuchenden Absorptionsmittels mit reinem CO gesättigt. Darauf wird bei bestimmter, konstant gehaltener Temperatur sukzessive evakuiert. Das Vakuum wird in der Quecksilberbürette erzeugt und durch Drehen des Dreiweghahns auf das Absorptionsrohr gesetzt. Die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Flüssigkeit und Gasphase kann durch Hin- und Herschwenken der Flüssigkeit beschleunigt werden. Wenn das Quecksilber im Manometerrohr der Bürette konstant bleibt, kann der Gleichgewichtsdruck abgelesen werden. Nach Abschalten des Absorptionsrohres wird das in der Bürette befindliche Gas unter Normaldruck gebracht, gemessen und ausgestoßen, worauf in der Bürette neuerdings Vakuum erzeugt und die Evakuierung der Flüssigkeit fortgesetzt wird. Sämtliches in dem Absorptionsmittel gelöstes Gas wird so hubweise abgepumpt, gemessen, aufaddiert und mit den gemessenen Gleichgewichtsdrücken koordiniert, wobei selbstverständlich das Totvolumen über der Flüssigkeit im Absorptionsrohr und den Verbindungsschläuchen und die Temperaturen des Gases in der Bürette korrigiert werden.

Mit der beschriebenen Methode war es möglich, genau reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Im Bereiche ganz geringer Aufladungen wurde die Messung etwas mühsam, weshalb zur Ergänzung und Kontrolle in diesem Bereich ein weiteres Verfahren gewählt wurde. Eine Pipette von ca. 300 cm^3 Inhalt wurde mit evakuierter Absorptionsflüssigkeit gefüllt. Durch rasches Auslaufenlassen von Flüssigkeit wurde

eine bestimmte Menge reines CO eingesaugt. Nach längerer Absorptionszeit bei konstant gehaltener Temperatur konnte durch rasches Einlaufenlassen von Absorptionsflüssigkeit aus einer Maßbürette der Sorptionsdruck und das Volumen des gelösten CO bestimmt werden.

Die Versuchsergebnisse. Die Sorptionsisothermen sind für verschiedene Lösungsmittel in den Abbildungen 3—7 eingezeichnet. Die angegebenen Messungen stellen die Summe von CO-Druck plus Wasserdampfdruck über der betreffenden Flüssigkeit dar. Das Absorptionsmittel, dessen Sorptionsdrucke in Abb. 3 dargestellt sind, entspricht einer Zusammensetzung von rund 13,5 Gew.-% CuCl, 65 Gew.-% $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 21,5 Gew.-% H_2O , liegt somit im GIBBS'schen Dreieck (Abb. 1) im Feld L. Die Drucke steigen mit der Aufladung von CO steil an. Schon bei $5\text{ cm}^3\text{ CO/cm}^3$ Absorptionsmittel und einer Temperatur von nur 10° , erreicht der Gleichgewichtsdruck 140 Torr. In Abb. 4 handelt es sich um ein Absorptionsmittel mit höherer CuCl-Konzentration. Die Zusammensetzung beträgt: 21 Gew.-% CuCl, 59 Gew.-% $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 20 Gew.-% H_2O . Der Punkt liegt im Zusammensetzungsdiagramm im Felde des CuCl-Überschusses. Der Vergleich mit Abb. 3 läßt erkennen, daß die CO-Aufnahme weiter geht. Die 10° -Isotherme geht in einen beinahe horizontalen Ast über, nachdem der Anlauf vom Nullpunkt des Koordinatensystems nahezu gleich wie in der CuCl-ärmeren Waschflüssigkeit ist. Auch die 20° -Kurve zeigt diese Tendenz zu konstantem Sorptionsdruck bei steigender CO-Aufladung bereits deutlich. In Abb. 5 und 6 endlich kommt ein wesentlich anderer Verlauf der Sorptionsdrucke dadurch zustande, daß nicht nur das CuCl, sondern auch das $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ im Überschuß auftritt, beziehungsweise ein Carnallit-Eutektikum als Lösungsmittel für CuCl zur Anwendung gelangte.

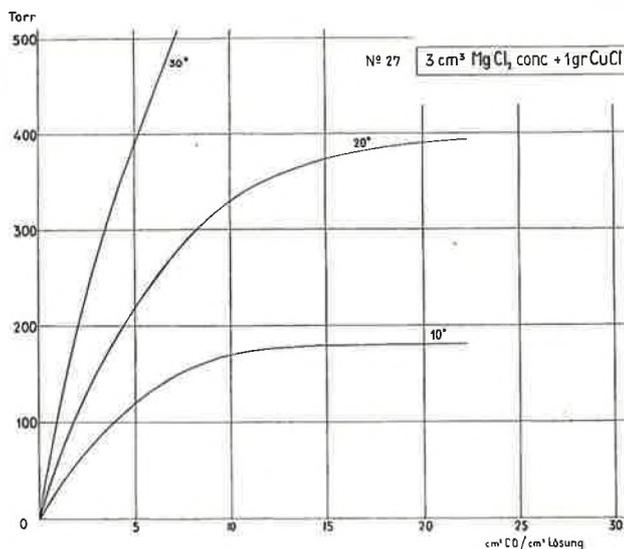


Abb. 4

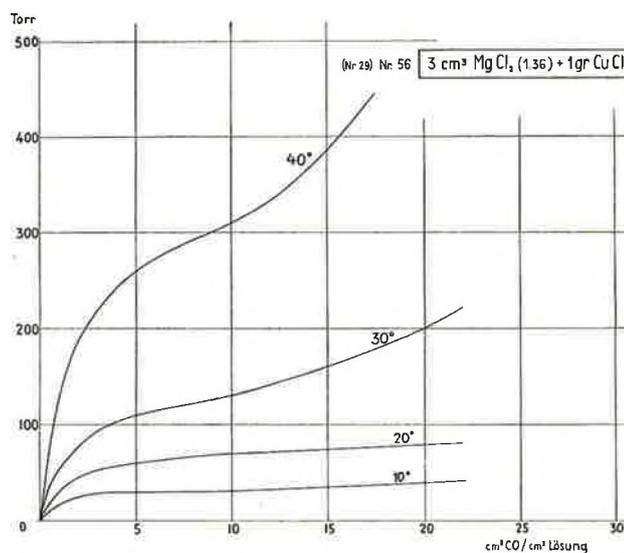


Abb. 5

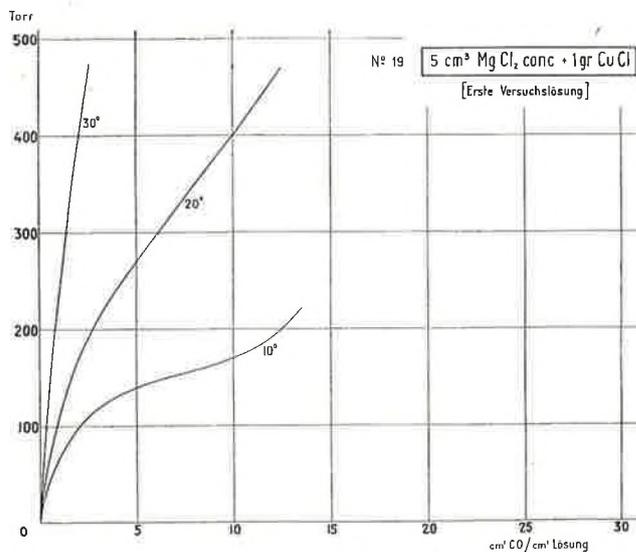


Abb. 3

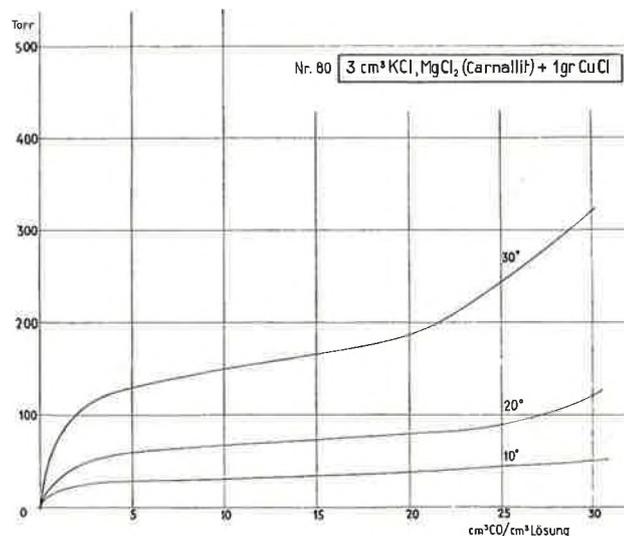
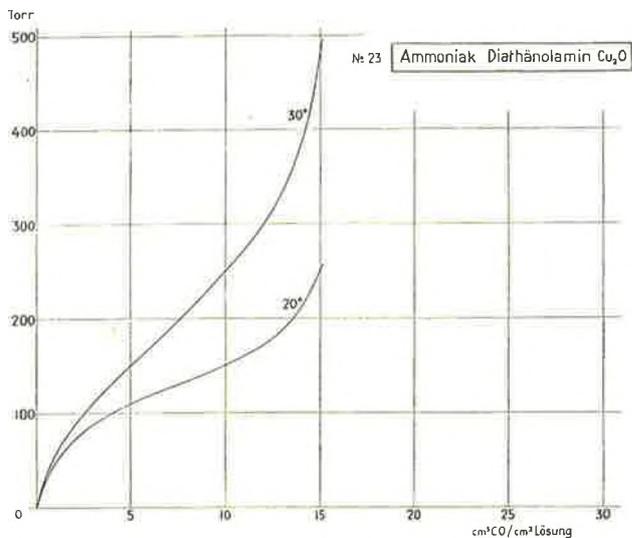


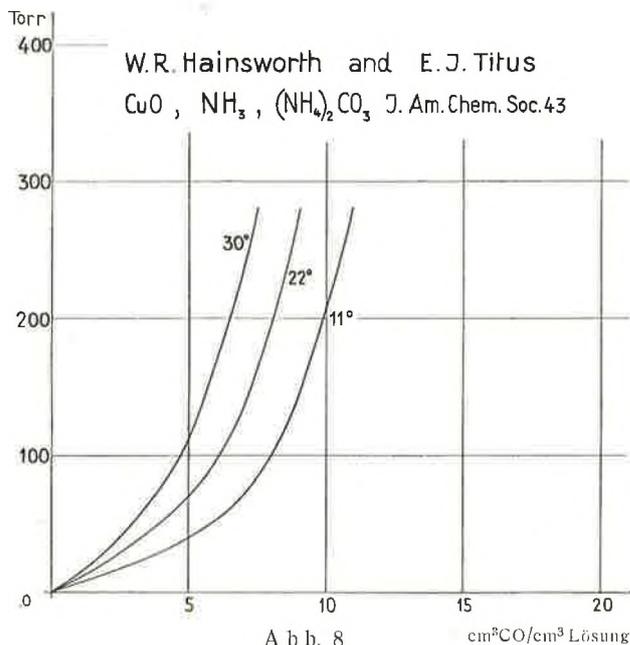
Abb. 6

Die CO-Aufnahme reicht, wie in Abb. 4 ersichtlich, bei 10^0 und 20^0 bis über $20 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$; zudem aber auch bei 30^0 C . Der Hauptunterschied aber liegt in der kräftigen Reduktion der Sorptionsdrucke, die für die Praxis der technischen CO-Absorption unter Atmosphärendruck interessant sind. Die beiden Bilder Abb. 7 und 8 zei-



A b b. 7

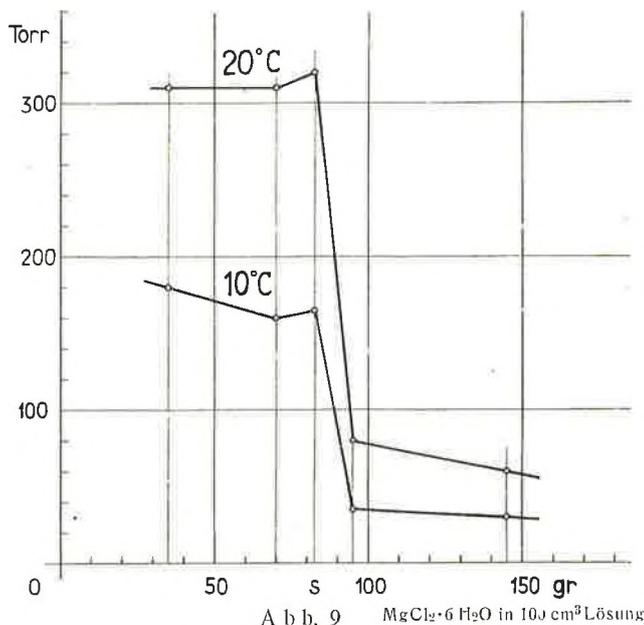
gen Aufnahmen an Lösungsmitteln, wie sie in der Ammoniaksynthese-Gas-Reinigung verwendet werden. Abb. 7 wurde von uns aufgenommen, während Abb. 8 aus der Literatur stammt. In Abb. 9 wird der Sprung im Sorptionsdruck, wenn der $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Gehalt die Sättigung übersteigt, besonders deutlich. Es ist offenbar, daß eine grundsätzliche Änderung im Phasengleichgewicht eingetreten ist. Die bisherigen



A b b. 8

Zersetzungsdruk der CO-Verbindung in Abhängigkeit vom $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Gehalt des Absorptionsmittels

($3 \text{ cm}^3 \text{ MgCl}_2$ -Lösung + 1 gr CuCl , $10 \text{ cm}^3 \text{ CO}$ Aufladung/ cm^3)

A b b. 9 $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 100 cm^3 Lösung

Resultate der Sorptionsdruckbestimmungen können wie folgt zusammengefaßt werden:

1. Das gelöste CO-Volumen pro Einheit der Waschflüssigkeit steigt mit dem angewandten CuCl -Gewicht.
2. Der Sorptionsdruck bleibt für gleiche CO-Aufladung im Absorptionsmittel unabhängig vom CuCl -Gehalt ungefähr konstant.
3. Die Variation der MgCl_2 -Konzentration in der Lösung bewirkt weder eine Veränderung der maximalen CO-Aufnahme noch eine Veränderung des Sorptionsdruckes für gleiche CO-Aufladung. Erst wenn $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ über die Sättigungskonzentration hinaus beigefügt wird und ein Bodenkörper, enthaltend MgCl_2 , sich abscheidet, erfolgt plötzlich eine starke, sprunghafte Verringerung des Sorptionsdruckes.
4. Die Sorptionsdrucke, die dieser Art resultieren, sind wesentlich geringer als bei den uns bisher bekannten CO-Absorptionsmitteln.
5. Die Sorptionsdrucke der Absorptionsmittel mit MgCl_2 und CuCl im Bodenkörper bleiben über einen weiten Bereich der CO-Aufladung konstant.

5. Der Reaktionsmechanismus

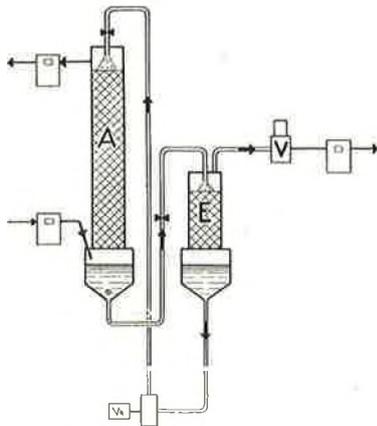
Die Lösung des CuCl und die Absorption des CO wird in den Lehrbüchern wie folgt dargestellt:



Es ist auch bekannt, daß neutrale CuI—CO-Komplexe sich bei stärkerer Anreicherungen fest abscheiden.

Aus unseren Versuchen müssen wir uns nun die Vorstellung machen, daß mit überschüssigem MgCl₂ im Bodenkörper eine neue Verbindung entsteht, die den festgestellten geringeren CO-Spaltungsdruck aufweist. Äußerlich wird dies durch eine andere Form des Niederschlages sichtbar und in einer Um-

Schema Versuchsanlage



A b b. 10

bildung des Niederschlages, wenn dieser zuerst ohne MgCl₂-Bodenkörper erzeugt wird und dann MgCl₂·6H₂O im Überschuß zugefügt wird. Die Aufklärung dieser Verbindung konnte nicht Aufgabe unseres auf die praktischen Bedürfnisse der Entgiftung ausgerichteten Programmes sein.

6. Die Absorptionsgeschwindigkeit

Für die Dimensionierung und Gestaltung des Absorptionsverfahrens ist die Reaktionsgeschwindigkeit von großer Bedeutung. Wie bereits erwähnt, wurde deshalb im Gaswerk Wintethur eine Versuchsanlage nach dem Schema Abb. 10 erstellt und betrieben. Auf die Versuchsergebnisse soll hier nicht eingegangen werden. Dagegen seien die Laboratoriumsuntersuchungen resümiert.

Das Meßverfahren. In ein zylindrisches Gefäß Abb. 11 wird Stadtgas, dann 100 cm³ Absorptionsmittel eingefüllt, mit ca. 40 Touren pro Minute rotiert und der Druckabfall in Funktion der Zeit verfolgt. Um den Einfluß der Wassertension auszuschalten, wurde das Gas vor dem Einfüllen bei der Versuchstemperatur durch konz. MgCl₂-Lösung geleitet. Die Reaktionsgeschwindigkeit erwies sich praktisch unabhängig von der Tourenzahl, sobald nur die Flüssigkeit einigermaßen bewegt wurde.

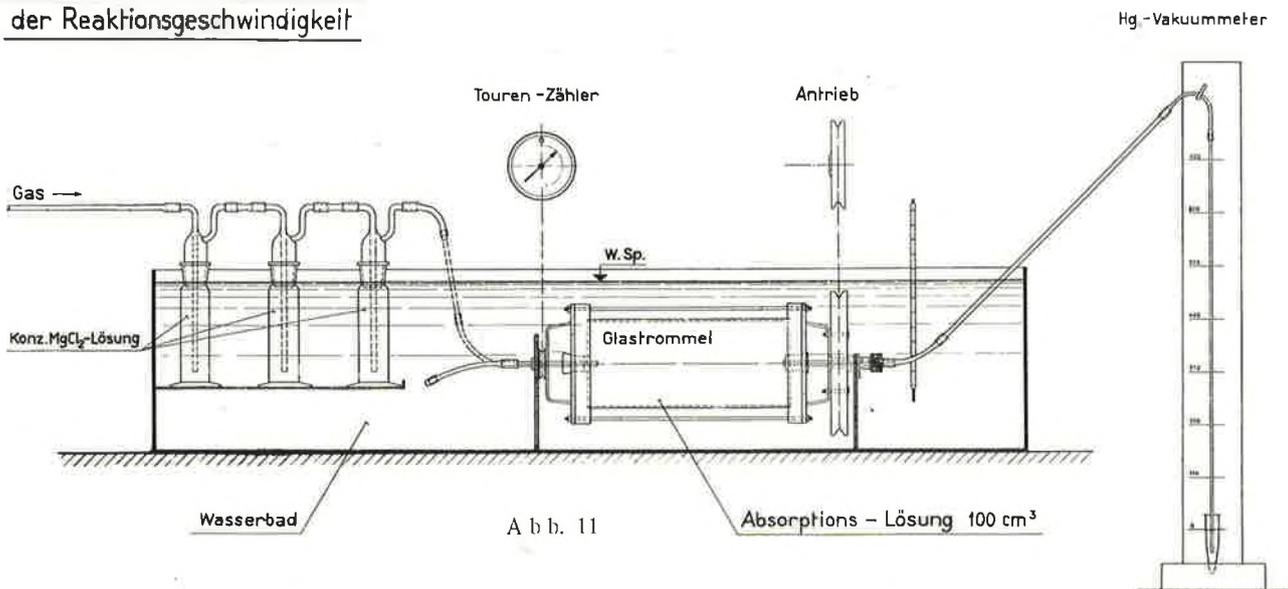
Die Versuchsergebnisse. In Abb. 12 ist ein Versuchsprotokoll graphisch dargestellt. Die Druckveränderung erweist sich hier, wie bei den übrigen ca. 130 Versuchen, die angestellt wurden, proportional der Differenz zwischen dem CO-Partialdruck im Gas und dem Sorptionsdruck der Flüssigkeit:

$$-\frac{dp_{CO}}{dz} = k' (p_{CO} - p_H)$$

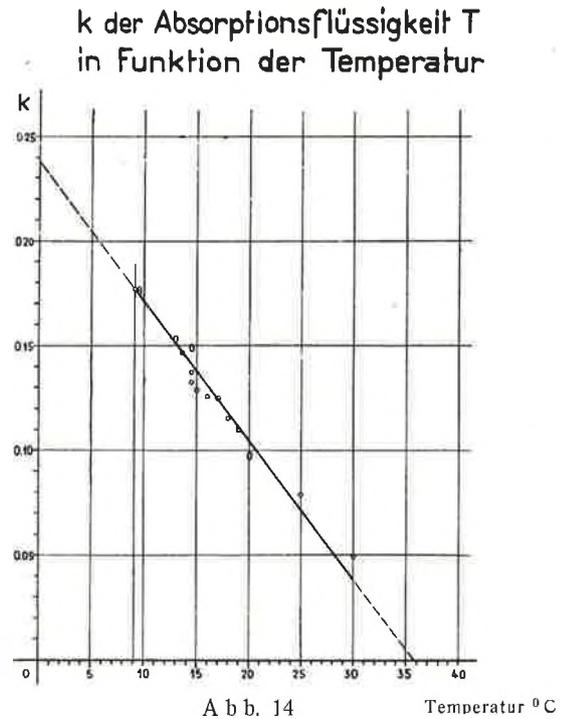
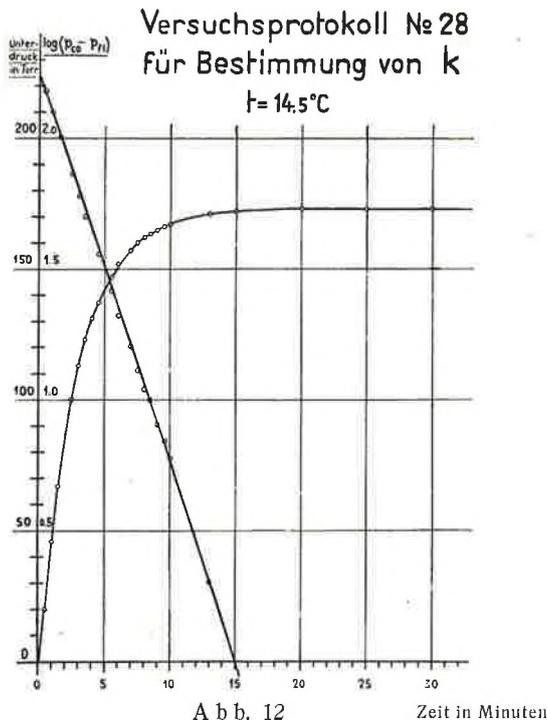
$$k = \frac{\log (p_{CO1} - p_{H1}) - \log (p_{CO2} - p_{H2})}{z_2 - z_1}$$

Die log (p_{CO} - p_H) gruppieren sich sehr exakt um eine Gerade. Regressionsgeraden und Regressionskoeffizienten (k) wurden nach den Regeln der Korrelationstheorie (LINDER, Vorlesung ETH 1946/47) bestimmt. Der Bestimmtheitskoeffizient bewegt sich zwischen 0,97 und 1,00. Damit ist der monomolekulare

Apparatur zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit



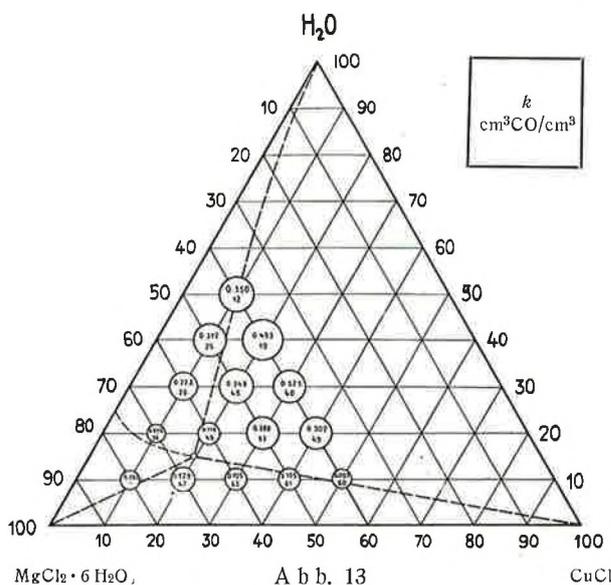
A b b. 11



Charakter der Reaktion erwiesen. In Abb. 13 sind die Geschwindigkeitskoeffizienten k für die Temperatur $14,5^\circ\text{C}$ in das GIBBSsche Zusammensetzungsdiagramm eingetragen.

Der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeitskonstante erwies sich als negativ, wie aus der graphischen Darstellung Abb. 14 hervorgeht. Senkung

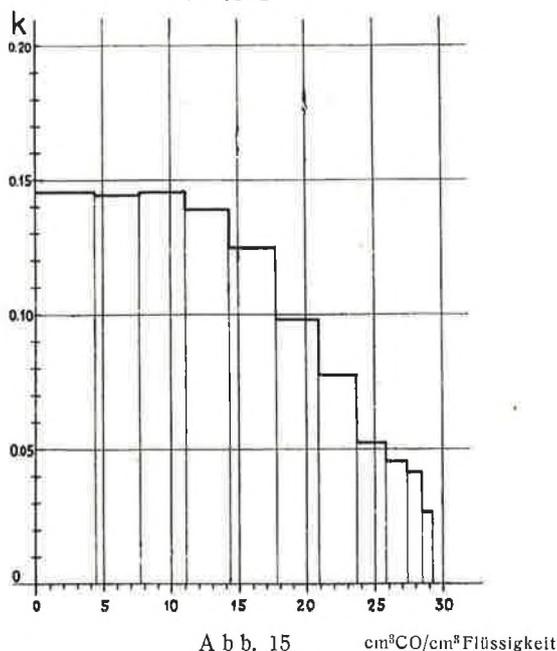
Die CO-Absorptionsgeschwindigkeit bei $14,5^\circ\text{C}$ und maximale CO-Aufladung in Funktion der Zusammensetzung des Absorptionsmittels



der Absorptionstemperatur begünstigt somit nicht nur die weitgehende CO-Aufnahme und die Senkung des Sorptionsdruckes, sondern auch die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung, was den praktischen Zielen sehr entgegenkommt. Zwischen 10° und 30° gibt die Formel $k_t = 0,23719 - 0,006621 t$ die in der Abb. 14 aufgezeichneten Ergebnisse mit genügender Genauigkeit wieder. Es dürfte jedoch die Anmerkung am Platze sein, daß die Beziehung von k zur Temperatur keine direkte ist. Aus Beobachtungen, die hier nicht in Einzelheiten gegeben werden können, geht hervor, daß der maßgebende Sorptionswiderstand auf der Flüssigkeitsseite der Grenzfläche liegt und durch die Diffusion von Reaktanden und Reaktionsprodukten (gelöstes CO, Ionen, Neutralkörper) und die Kristallisationsgeschwindigkeit bestimmt wird und nicht zwangsweise linear von der Temperatur abzuhängen braucht. Daß der Temperaturkoeffizient der Absorptionsgeschwindigkeit negativ ist, dürfte wohl maßgeblich durch die Einordnung des oder der Reaktionsprodukte in den Kristall begründet sein.

Die bis dahin geschilderten kinetischen Versuche wurden immer mit Absorptionsmitteln durchgeführt, die vorher nicht mit CO in Berührung standen. Die Mengenverhältnisse waren so gewählt, daß eine CO-Aufladung bis auf rund $3\text{ cm}^3\text{ CO/cm}^3$ Absorptionsflüssigkeit zustande kam. In anderen Versuchsreihen, von denen in Abb. 15 eine wiedergegeben ist, wurde dieselbe Flüssigkeit wiederholt mit frischem Stadtgas verwendet. Es zeigt sich, daß von der Aufladung $12\text{ cm}^3\text{ CO/cm}^3$ Flüssigkeit an die Reaktionsgeschwindigkeit abfällt.

k in Funktion der CO-Aufladung t = 15°C



7. Die Desorptionsgeschwindigkeit

Schon die Laboratoriums-Versuche und sodann die praktischen Versuche in der Pilot-Anlage zeigten, daß die Desorption des CO oder die Regenerierung der Waschflüssigkeit unter Vakuum sehr rasch verläuft. Die Flüssigkeit schäumt stark auf und erhält dadurch eine sehr große Grenzfläche zur Gasphase. Das Abdunsten von Wasser verringert zudem den CO-Partialdruck in der Grenzschicht nicht unwesentlich. Letzterer Tatsache ist es auch zuzuschreiben, daß mit Absorptionsmitteln, deren Sorptionsdruck es theoretisch nicht erwarten ließe, Entgiftung des Gases bis 1% erreicht wurde.

8. Nebenreaktionen

Das neue Absorptionsmittel (Tripelpunkt in Abb. 1) erweist sich sehr beständig gegen Luft. Reaktionsversuche in der Apparatur Abb. 11 ergaben bei 20° C ein $k = 0,000145$.

Künstlich oxydierte Absorptionsmittel werden in der Wärme über Cu rasch und vollständig reduziert.

Disproportionierung $2 \text{CuI} \rightarrow \text{CuII} + \text{Cu}$ konnte bei Temperaturen bis 40° nicht beobachtet werden.

Chronique Chronik Cronaca

Ehrung. Prof. Dr. P. KARRER, Zürich, ist zum auswärtigen Mitglied der Royal Society of England ernannt worden.

M. Adrien Evéquo, ancien chimiste cantonal de Fribourg, a fêté son 80^e anniversaire le 12 juin. La longue et fructueuse activité dans le domaine du contrôle des denrées alimentaires a fait connaître son nom au delà des frontières suisses. Pendant douze ans il présidait aux destinées de la Société suisse de chimie analytique et appliquée dont il est membre d'honneur. Lorsque, atteint par la limite d'âge, il prit en 1940 sa retraite, le Conseil d'Etat de Fribourg l'a nommé chimiste cantonal honoraire. Depuis lors, plus jeune que jamais et débordant d'activité scientifique, il prend journallement encore le chemin de son cher «labo».

Prof. Dr. W. Silberschmidt †. Im 79. Altersjahr ist Professor Dr. med. WILLIAM SILBERSCHMIDT gestorben. Er war von 1910 bis 1935 Ordinarius für Hygiene und Bakteriologie und gleichzeitig Direktor des Hygieneinstituts der Universität Zürich.

Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich. Um die Forschungsarbeit der Hochschuldozenten auch in der schweren Nachkriegszeit energisch zu fördern, hat das Kuratorium in der Jahresversammlung wiederum an Professoren und Privatdozenten fast aller Fakultäten aus den Mitteln der Stiftung für wissenschaftliche Forschung und der ihr angeschlossenen ESCHER-ABEGG-Stiftung erhöhte Subventionen im Betrag von 55 000 Franken bewilligt.

Schenkung. Zur Anschaffung eines Massenspektrographen für die unter der Leitung von Prof. Dr. W. KUHN

stehende Physikalisch-chemische Anstalt der Universität Basel stellte die CIBA 50 000 Franken zur Verfügung.

Schweizerischer Schulrat. An Stelle des zurücktretenden alt Nationalrats Dr. H. WALTHER in Kriens wurde neu in den Schulrat gewählt Ständerat Dr. G. EGLI, Regierungsrat in Luzern. Schulratssekretär ist Dr. H. BOSSHARDT in Zürich.

Schweizerische Gesellschaft für chemische Industrie. An Stelle von Dr. C. E. KOEHLIN wurde das Vorstandsmitglied Dr. A. WILHELM, in Bottmingen, zum Präsidenten ernannt. Er führt Kollektivunterschrift.

Textilfachschole in St. Gallen. Unter der Leitung des Instituts für Textilfachausbildung an der Handels-Hochschule St. Gallen wurde eine höhere Textilfachschole eröffnet. Diese Schule wird in eine Mittelstufe für die Ausbildung von Bleichern, Färbern, Druckern und Appreteuren zu Meistern und in eine Oberstufe für die Absolventen eines Technikums oder einer Mittelschule zerfallen, wobei die Schüler dieser Oberstufe die nötigen Kenntnisse für die Übernahme von leitenden Stellen in Textilunternehmen erhalten sollen.

Abänderung der Lebensmittelverordnung. Der Bundesrat hat am 11. April 1947 die Verwendung von Bleitetraäthyl enthaltendem Benzin für motorische Zwecke jeder Art gestattet. Bisher war solches Benzin ausschließlich für Flugzeuge und Motorboote zulässig. Die neue Regelung gilt vorläufig für zwei Jahre. Das Departement des Innern erhält den Auftrag, eine Kommission zu ernennen, welche die gesundheitlichen Auswirkungen der Äthylierung des Benzins zu verfolgen und Sicherheitsvorschriften zu bearbeiten hat.

Siebente westpennsylvanische Wasserkonferenz

Die Konferenz fand am 6., 7. und 8. Januar 1947 in Pittsburgh statt. Es würde zu weit führen, den Bericht, der aus einer ganzen Reihe von Kurzreferaten besteht, im ganzen wiederzugeben. Begnügen wir uns damit, einzelne Feststellungen herauszuheben:

Wolfalit P, ein basenaustauschendes Kunstharz, wurde während des Krieges in Deutschland verwendet zum Nachenthärten von heiß vorenthärtetem Kesselwasser. Es arbeitet bei einer Temperatur von 99–100 °C.

Gelöster Sauerstoff. Es wurde eine Titriermethode mit festem Endpunkt vorgeschlagen. Dieser wird durch ein «elektrisches Auge» angezeigt.

Mitreiben von Kesselwasser. Über dieses herrscht eine ziemliche Konfusion. Die Autoren unterscheiden prinzipiell verschiedene Fälle, wie Wasserspritzer, «aquaglobejections» (?), und Schäumen. Zurzeit werden 10 000 000 lb Polyamide jährlich als Antischaummittel verbraucht.

Kieselansätze in Dampfturbinen. Es wurde darauf hingewiesen, daß beim Enthärten mit natürlichem Zeolith der Kieselsäuregehalt des Wassers zunehmen kann.

Kieselsäureentfernung. Das Eisen-III-sulfatverfahren hat den Nachteil, die Gesamtmenge des Verdampfungsrückstandes zu erhöhen. Um Kieselsäure nach den Ionenaustauschverfahren zu entfernen, muß sie zunächst mit Flußsäure in Kieselfluorwasserstoffsäure übergeführt werden. Da aber Flußsäure gefährlich zu handhaben ist, setzt man Natriumfluorid zu und entzieht diesem die Base durch Zeolithbehandlung. Das Verfahren ist ziemlich kostspielig.

Eisen- und Manganentfernung. Es gibt keine allgemein anwendbare Methode. Diese muß von Fall zu Fall ausgearbeitet und durch eine Versuchsanlage ausprobiert werden. Erleichtert wird das Problem, wenn man die Entfernung von Eisen und Mangan mit der Enthärtung kombinieren kann, da durch die Kalkbehandlung bei hohem pH Eisen und Mangan weitgehend mit ausgefällt werden. Sind Eisen und Mangan zweiwertig vorhanden, so lassen sie sich gut durch Basenaustauscher entfernen, vorausgesetzt, daß keine Luft dazukommt.

Chem. Eng. News **25**, 229 (1947)

E. Herzog

Die F. I. A. T. Revue deutscher Forschung

In Deutschland ist in den Kriegsjahren 1939–46 die Grundlagenforschung weitergegangen, ohne daß die übrige Welt viel davon erfahren hätte, und andererseits haben auch die deutschen Wissenschaftler in diesen Jahren den Kontakt mit der internationalen Wissenschaft eingebüßt. Auch jetzt noch sind in Deutschland die Publikationsmöglichkeiten unzureichend und, solange Deutschland nicht in der Lage ist, zu verkaufen und zu kaufen, besteht auch kaum eine Möglichkeit zum Bezug ausländischer wissenschaftlicher Werke.

Um zu verhindern, daß die Ergebnisse der deutschen naturwissenschaftlichen Grundlagenforschung der Welt verlorengehen, beabsichtigt eine amerikanische Stelle, die «Headquarters of Field Information Agency Technical» in Karlsruhe, abgekürzt F.I.A.T., eine großangelegte Publikation herauszugeben. Amerikanischerseits steht das Werk unter der Leitung von Col. RALPH M. OSBORNE, Leiter der F.I.A.T., und MATTHEW W. MILLER, Leiter der wissenschaftlichen Abteilung der F.I.A.T. Deutscherseits sind WALTER BOTHE, Vorsteher des Physikalischen Institutes am Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizinische Forschung und des Physikalischen Institutes der Universität Heidelberg; GEORG JOOS, Technische Hochschule München; RICHARD KUHN, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Institutes für medizinische Forschung, Heidelberg, und CLEMENS SCHÖPP,

Direktor des Institutes für organische Chemie an der Technischen Hochschule Darmstadt, maßgebend beteiligt.

Die Revue erhält das Format der «Reports of the Chemical Society London» bei etwas größerer Seitenzahl (etwa 200 Seiten pro Band). Die Arbeiten erscheinen auf Deutsch mit englischem und französischem Register. Auflage 1100 Exemplare. Davon gehen je 250 an die USA, an England und Frankreich, 250 Exemplare sind für Deutschland, und die restlichen 100 stehen zur Verfügung der UNESCO zur Verteilung an andere Länder. Ein deutscher Verleger wird ermächtigt werden, die Publikation nachzudrucken und innerhalb Deutschlands zu verkaufen, um dem Mangel an wissenschaftlichen Büchern abzuwehren.

Für Chemie sind die leitenden Autoren: H. WIELAND: Einleitung; W. KLEMM: Anorganische und Analytische Chemie; KL. CLUSIUS: Physikalische Chemie; W. HÜCKEL: Theoretische organische Chemie; K. ZIEGLER: Präparative organische Chemie; R. KUHN: Biochemie; F. EICHLITZ: Pharmakologie und Toxikologie; F. SCHOENHOFER: Chemotherapie; M. HANSEN, Metallurgie der Nichteisenmetalle; W. EILENDER: Metallurgie des Eisens. Weiter berücksichtigte Gebiete sind: Physik, Medizin, reine und angewandte Mathematik, Biologie, Zoologie, Botanik, Geographie, Geologie, Mineralogie, Petrographie, Ethnographie. In Druck ist zurzeit der erste der drei vorgesehenen Bände über Biochemie.

Chem. Eng. News **25**, 962 (1947)

E. Herzog

Kohlenwasserstoffdokumentation

Angeregt vom amerikanischen National Bureau of Standards, finanziert vom Committee on Fundamental Research on the Composition and Properties of Petroleum, einer Organisation der Erdölindustrie, und ausgeführt vom American Petroleum Institute (A.P.I.) ist während des Krieges der Grundstock zu einem Nachschlagewerk entstanden, welches nun in der Nachkriegszeit weitergeführt und vervollständigt werden soll und welches der Industrie und der Forschung noch gute Dienste leisten wird.

Zunächst galt es, alle veröffentlichten und die vielen in den Laboratorien der Regierung, der Hochschulen und der Industrie zerstreuten unveröffentlichten physikalischen und thermodynamischen Konstanten der Petroleumkohlenwasserstoffe zu sammeln, kritisch zu sichten und eventuell umzurechnen, soweit notwendig neu zu bestimmen und eine Form zu finden, das gesamte Material möglichst schnell in übersichtlicher Form dem Interessenten zur Verfügung zu stellen.

Die ausgewählten Konstanten waren ursprünglich vorwiegend kalorischer und thermodynamischer Art.

Später kamen Infrarotspektrogramme für die Wellenlängen 2 bis 15 Mikron (540 Stück) und Ultravioletabsorptionsspektren für den Bereich von 2000 bis 4500 Å (171 Stück), alle nach einem gemeinsamen Schema in verschiedenen staatlichen Institutionen oder Industrielaboratorien aufgenommen.

Diese Spektrogramme bilden heute den Grundstock der Publikation. Dazu kommen 315 Zettelkastenkarten mit numerischen Daten, ferner 3 Seiten grundlegende Konstanten, 7 Seiten Umrechnungsfaktoren, 16 Seiten Molekulargewichte und 1 Seite Gleichungen.

Amerikanische Regierungs- und Hochschullaboratorien erhalten die Publikation gratis durch das Bureau of Standards. Die an der Finanzierung dieser Forschung beteiligten Firmen bekommen bis zu zehn Exemplaren gratis durch das Petroleum Institute. Ebendort sind auch weitere Exemplare gegen eine mäßige Gebühr zu erhalten. Ob sie auch außerhalb der Vereinigten Staaten erhältlich sind, ist aus der Publikation nicht zu ersehen.

Chem. Eng. News **25**, 904 (1947)

E. Herzog

Assemblées, Congrès	Versammlungen, Kongresse	Riunioni, Congressi
----------------------------	---------------------------------	----------------------------

Berner Biochemische Vereinigung

Vortragszyklus über

Fortschritte auf den Gebieten der Chemie und Biochemie

Sitzung vom 31. Oktober 1946

W. Feitknecht, *Atomforschung*

Die Erforschung der Atomhülle ist seit längerer Zeit zu einem gewissen Abschluß gekommen. Die moderne Atomforschung ist vorzugsweise Kernforschung. Aufgabe der Kernphysik ist vor allem die Entwicklung der physikalischen Methoden zum Studium der Kernreaktionen, die Abklärung der energetischen Verhältnisse und der Struktur der Atomkerne. Die Kernchemie umfaßt die chemische Seite des Studiums und der Anwendung der Kernreaktionen, die Radiumchemie und die Anwendung radioaktiver Isotope und von Kernmethoden für das Studium chemischer Probleme.

Die Erscheinungen der natürlichen Radioaktivität sind Atomumwandlungen, bei denen ausschließlich folgende Arten von Teilchen ausgestrahlt werden:

α -Strahlen, Symbol ${}_2\text{He}^4$ oder ${}_2\alpha^4$, positiv geladene Heliumkerne, Masse = 4m (d. i. $4,1 \cdot 1,64 \cdot 10^{-14}\text{g}$), Ladung = $+2e$ ($e = 1,59 \cdot 10^{-19}\text{Coulomb}$),

β -Strahlen, Symbol e^- , negativ geladene Elektronen, Masse = $1/1830\text{m}$, Ladung = $-e$,

γ -Strahlen, Symbol $h \cdot \nu$, Photonen ($h = \text{PLANCKSche Konstante}$, $\nu = \text{Frequenz}$).

Durch α -Strahlung muß sich die Ordnungszahl im periodischen System um zwei Stellen erniedrigen, durch β -Strahlung um eine Stelle erhöhen. Alle Kerne mit höherer Ordnungszahl als 83 (Bi) sind spontan radioaktiv und wandeln sich schließlich in ein Bleisotop um: Uran/Radium-, Uran/Aktinium-, Thoriumzerfallsreihe. Charakteristisch für die radioaktiven Eigenschaften ist neben der Art der Strahlung auch die Halbwertszeit, d. i. diejenige Zeit, nach welcher die Hälfte der ursprünglich vorhandenen Menge eines Elementes zerfallen ist, z. B. beim U^{238} nach 4560 Millionen Jahren, bei Rn (Radiumemanation) nach 3,8 Tagen. ASTON fand, daß nicht nur die radioaktiven Elemente, sondern die meisten natürlich vorkommenden Elemente aus einer mehr oder weniger großen Anzahl von Isotopen bestehen, die aus längst abgelaufenen kosmologischen Vorgängen stammen.

Für die künstliche Atomumwandlung stehen u. a. folgende «Reagenzien» zur Verfügung:

1. α -Teilchen, mit denen Sir ERNEST RUTHERFORD im Jahre 1919 die erste künstliche Kernumwandlung durchführte.
2. Neutronen (Symbol ${}_0n^1$), 1932 von CHADWICK entdeckt, hauptsächlich von E. FERMI in ihrer Bedeutung für Kernreaktionen erkannt und benützt, wobei er neue, als *Transurane* bezeichnete Elemente entdeckte.
3. Protonen (Symbol ${}_1p^1$ oder ${}_1H^1$), im Cyclotron auf höchste Geschwindigkeiten beschleunigte Wasserstoffkerne, ebenfalls im Jahre 1932 erstmals für Kernreaktionen benützt (COCKROFT und WALTON).

Im Jahre 1934 fanden IRENE CURIE und J. F. JOLIOT die künstliche Radioaktivität. Das aus der Reaktion:



entstandene Phosphorisotop ${}_{15}\text{P}^{30}$ kommt in der Natur nicht vor, ist somit radioaktiv und zerfällt unter Posi-

tronenstrahlung, d. h. unter Abgabe von positiv geladenen Elektronen (Masse = $1/1830\text{m}$, Ladung = e^+):



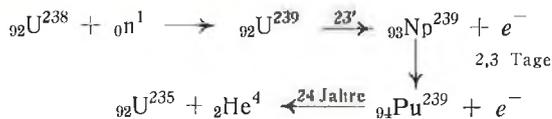
Das Isotop ${}_{14}\text{Si}^{30}$ ist stabil. In rascher Folge wurden weitere solche Umwandlungen gefunden, auch solche, bei denen negative Elektronen (β -Strahlen) erhalten werden, entstanden durch Umwandlung eines Neutrons in ein Proton und ein Elektron, unter Abgabe der Bindungsenergie in Form von γ -Photonen und von kinetischer Energie der Teilchen. Bis jetzt wurden nach den verschiedenen Methoden durch Austausch-, Anlagerungs- und Abspaltungsreaktionen etwa 400 künstlich radioaktive Isotope mit überwiegend kurzen Halbwertszeiten von in der Natur stabilen Elementen hergestellt, währenddem es weniger als 300 stabile Isotope gibt. Bis jetzt sind ca. 100 Isotope im Handel erhältlich, worunter C^{14} , P^{32} , S^{35} und Ca^{45} .

Die Summe der Gewichte der Neutronen und Protonen sollte das Gewicht des Atomkerns ergeben, welches in Wirklichkeit aber etwas kleiner ist: der Kern hat beim Aufbau Masse verloren (*Massedefekt*) oder, da Masse gleichwertig mit Energie ist, bedeutet das, daß der Energieinhalt des zusammengesetzten Kerns kleiner ist als der seiner getrennten Bausteine. Der Massedefekt, bezogen auf die Masseneinheit, ist nicht bei allen Elementen gleich. Wir können somit Atomenergie gewinnen, wenn wir Elemente in solche mit größerem Massedefekt umwandeln.

Die Kernforschung bedient sich vorwiegend physikalischer Methoden: Hochspannungsgeräte (vor allem das Cyclotron) zur Erzeugung rascher Korpuskularstrahlen, das Zählrohr, die WILSON-Kammer zur Feststellung der Umsetzungsprodukte, den Massenspektrographen. Auch die einfache chemische Analyse in Form der Spurenmethode wird benützt. Die Eigenschaften von Neptunium und Plutonium (zwei der neben Americium und Curium sichergestellten Transurane) wurden mit besondern Mikromethoden (z. B. unter Benützung von Reagenzgläsern von $0,1\text{mm}$ \varnothing und von Ultramikrowaagen mit Quarzfadenaufhängung mit einer Genauigkeit bis zu $0,02\%$) wohl eingehender erforscht als die vieler natürlich vorkommender Elemente. Sie können im Gegensatz zu den Isotopen eines Elementes nach chemischen Methoden getrennt werden und sind wie eine zweite Gruppe seltener Erden, zu denen möglicherweise auch das Uran gehört, in das periodische System einzureihen.

Bei den Untersuchungen über die Möglichkeit einer Kettenreaktion konnten einige der grundlegenden Prinzipien, wie sie bei bestimmten chemischen Prozessen schon lange bekannt und genau erforscht waren, ohne weiteres übertragen werden: so kann, weil (wie z. B. bei der Knallgasreaktion) immer ein Teil des Reaktionsträgers ausscheidet, bei zu kleiner Gesamtmenge die Reaktion zum Stillstand kommen. Ein weiterer Teil des Reaktionsträgers kann auch dadurch ausgeschaltet werden, daß durch Nebenreaktionen kein neuer Reaktionsträger mehr gebildet wird. Umgekehrt kann nach diesen Prinzipien die Reaktion so geleitet werden, daß sie nicht zu heftig wird, d. h. es besteht die Möglichkeit, eine *Atomenergiemaschine* zu bauen und zu regulieren. Von besonderer Bedeutung ist hierbei der Wirkungsquerschnitt, d. h. die in Funktion der Geschwindigkeit sich ändernde Wahrscheinlichkeit eines wirksamen Zusammenstoßes eines Kernreagens mit dem Atomkern. Bei bestimmten Geschwindigkeiten ist der Wirkungsquerschnitt besonders groß: es besteht eine Art Resonanzeffekt. Neutronen können durch elastische Stöße mit Atomen gebremst werden, wofür sich praktisch schwerer Wasserstoff und Kohlenstoff speziell eignen.

Mit dem Uranisotop 238 reagieren vorzugsweise Neutronen mit einer Energie von etwa 20 eV, aber nicht unter Spaltung des Atomkerns, sondern unter Aufbau zum schwereren Kern ${}_{92}\text{U}^{239}$, der seinerseits unter β -Strahlung zerfällt. Das entstandene Element Neptunium ${}_{93}\text{Np}^{239}$ ist ebenfalls β -Strahler und bildet Plutonium (α -Strahler):



Wenn die Pu-Kerne jedoch langsame Neutronen einfangen, so zerfallen sie wie U^{235} -Kerne explosionsartig. Man kann deshalb Pu zur detonativen Energieproduktion in der Atombombe benützen und so die mühsame Isolierung des U^{235} umgehen. Die bisher in Betrieb genommenen *Piles* dienen in erster Linie der Pu-Gewinnung, soweit dieses nicht auch gespalten wird, womit U^{235} indirekt an der Energieproduktion in wesentlichem Umfange beteiligt ist. Um U^{238} direkt zum Platzen zu bringen, sind rasche Neutronen erforderlich, welche die zusätzliche Aktivierungsenergie aufbringen müssen. Die Zertrümmerung ergibt eine große Anzahl von Spaltprodukten, die sich um Barium einerseits und um Strontium andererseits gruppieren.

Die erste von FERMI 1941 fertiggestellte Atommaschine lief noch nicht selbständig, lieferte aber wertvolle Unterlagen. Am 2. Dezember 1942 erfolgte die definitive Inbetriebnahme, nachdem inzwischen reinste Konstruktionsmaterialien bereitgestellt und genügend große Uranmengen eingesetzt worden waren.

Sozusagen als Nebenprodukt ergab sich bei der Atomforschung und deren Anwendung im großen eine enorme Entwicklung der Fluorchemie, weil zur Isotopentrennung durch Thermodiffusion Uranhexafluorid und viele neue organische Fluorverbindungen in großen Mengen hergestellt werden mußten. Tetrafluorpolyäthylen ist ein hervorragender neuer Kunststoff. E. Baumgartner

Sitzung vom 7. November 1946

R. Signer, *Organische Chemie*

Der Vortragende will nicht einzelne Konstitutionsermittlungen oder Synthesen in den Vordergrund seiner Ausführungen stellen, sondern über Fortschritt in der allgemeinen Methodik der organischen Chemie berichten.

1. Die Molekulardestillation: Die Entwicklung dieser Methode zeigt eindrucksvoll, welche neuen Möglichkeiten geschaffen werden können, wenn man die Erfahrungen der Laboratorien mit den Mitteln der Technik voll ausnützt. Die Molekulardestillation ermöglicht, schwerflüchtige Stoffe in beliebigen Mengen schonend zu destillieren. Man hat für ein sehr gutes Vakuum und für eine geringe Distanz zwischen Oberfläche der Flüssigkeit und Kühlfläche zu sorgen. Die Schichtdicke der Flüssigkeit muß gering sein, weil das Entweichen der Moleküle nur von der Oberfläche aus erfolgt. Vor dem Krieg waren in der Schweiz einige Laboratoriumsapparate im Betrieb. Seitdem hat eine rasche Entwicklung eingesetzt. Sie wurde ausgelöst durch ein neues Prinzip. Die Flüssigkeit fällt auf eine rotierende Scheibe und wird durch die Zentrifugalkraft zu einem Film von einigen μ Dicke ausgebreitet. Eine Abteilung der *Eastman Kodak Co.* Rochester besitzt das Monopol für die Herstellung dieser Apparate. Die größten Modelle haben Rotoren mit Durchmesser bis zu drei Metern und weisen Tagesleistungen bis zu einigen Tonnen auf.

2. Verwendung radioaktiver Elemente beim quantitativen Nachweis organischer Verbindungen. Die Leistungsfähigkeit dieses neuen Verfahrens wird am Beispiel der Ermittlung des Aminosäurebestandes von Eiweißen erläutert. Es wird 1 mg des Eiweißes mit

Säure hydrolysiert, wobei ein Gemisch von ca. 20 Aminosäuren entsteht. Dieses wird am Stickstoff umgesetzt mit einem Überschuß von p-Phenyljodsulfosäurechlorid:



Die Jodatome in diesem Präparat sind radioaktiv. Der Überschuß des Säurechlorids wird sorgfältig entfernt. Wenn man beispielsweise das Glykokoll bestimmen will, stellt man sich aus Glykokoll und p-Phenyljodsulfochlorid, das gewöhnliches Jod enthält, das reine Sulfonamidderivat her und gibt dieses in großer Menge (100 mg) zu der untersuchenden Mischung, die, wie oben angegeben, mit radioaktivem Jodphenylsulfochlorid behandelt worden ist. Man kristallisiert das Glykokollderivat in reiner Form und bestimmt seine Radioaktivität. Aus der Menge des zugesetzten nicht radioaktiven Glykokollderivates und der Radioaktivität des isolierten Produktes läßt sich der Gehalt der ursprünglichen Substanz an Glykokoll berechnen. In einem konkreten Fall waren die Analyseergebnisse z. B.: 1,52/1,54/1,52/1,52 und 1,54 Glykokoll, bezogen auf das Gewicht des Proteins (β -Lactoglobulin¹). Die Genauigkeit dieses Verfahrens ist also sehr groß.

3. Röntgenographische Kristallstrukturbestimmungen zur Konstitutionserforschung organischer Stoffe: Ein wichtiger Fall der Anwendung dieser Methode ist die Konstitutionsaufklärung der Penicilline.

Das Wesentliche der neuen Entwicklung auf dem Gebiet der Auswertung von Röntgendiagrammen kann durch folgenden Vergleich verständlich gemacht werden. Auf einer Schallplatte ist ein musikalisches Ereignis in Form einer eigenartigen Linie eindeutig festgehalten. Niemand ist in der Lage, aus dieser Wellenlinie direkt die Musik zu rekonstruieren. Dagegen gibt es eine Maschine, den Wiedergabeparaat, der diese Arbeit besorgt. In den Röntgendiagrammen der Kristalle ist die Atomanordnung auch eindeutig festgelegt. Aber es gelingt nicht, aus den Punkten des Diagramms in einfacher Weise die Raumlage der Atome zu rekonstruieren. Sinnreich konstruierte Maschinen lösen aber auch diese Aufgabe. (Optisches Verfahren von BRAGG und Verfahren der Verwendung von HOLLERITH-Rechenmaschinen.) Das Rechenbureau von Dr. L. T. COMRIE in London übernimmt im Lohn die Auswertung von Röntgendiagrammen.

Ein älteres Beispiel einer röntgenographischen Feinstrukturanalyse bildet die Ermittlung der Konstitution der Choleinsäuren². Die in der Galle vorkommende Desoxycholsäure erfüllt bei der Resorption der Fettsäuren die Funktion, diese wasserlöslich zu machen, indem sie sich mit ihnen zu Choleinsäuren verbindet. Aus der röntgenographischen Analyse ergab sich, daß das Fettsäuremolekül als eine Art Stange umgeben ist von «Hohlziegeln» aus je zwei Gallensäuremolekülen.

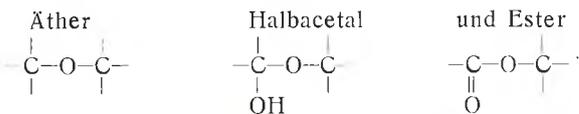
Für die Bildung der Choleinsäuren ist eine ganz bestimmte Verknüpfung der Ringe im Gallensäuremolekül nötig. Ebenso haben die OH-Gruppen bestimmte Funktionen, nämlich die Funktion, die Desoxycholsäuren aneinander- und mit dem Fettsäuremolekül zusammenzuhalten. Die Wasserlöslichkeit des Komplexes ist durch die COONa-Gruppen bedingt. Die Spezifität, die im biochemischen Geschehen immer festgestellt wird, ist hier in vollem Umfange physikochemisch deutbar.

4. Fortschritte in der Schreibweise von Formeln. Fast seit hundert Jahren werden für die Konstitutionsformeln Symbole wie $-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-$ und $-\overset{|}{\underset{|}{\text{N}}}-$ usw. verwen-

¹ J. Am. Chem. Soc. 68, 1390 (1946).

² Gazzetta chim. Ital. 69, 245 und 790 (1939).

det. Die Chemiker sind sich bewußt, daß diese Strichformeln primitiv sind und feinere Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit nicht wiedergeben. Die Bindung eines Sauerstoffatoms zwischen zwei C-Atomen wird in einem



durch gleiche Strichsymbole wiedergegeben, trotz ganz verschiedener Reaktionsfähigkeit. Durch die Elektronentheorie ergeben sich neue Möglichkeiten der differenzierten Schreibweise von Formeln. Durch quantenmechanische Rechnungen können die Elektronendichten in gewissen Fällen für die einzelnen Atome und Bindungen angegeben werden. In einer neuern Arbeit über aromatische Kohlenwasserstoffe³ werden 4 verschiedene Bindungsfestigkeiten sowie 5 Elektronendichten um die C-Atome unterschieden. So haben wir z. B. beim Benzanthracen nicht weniger als 3 verschiedene Elektronendichten bei den einzelnen —C—C-Bindungen und dazu 4 verschiedene Reaktivitäten beim C-Atom.

E. Baumgartner

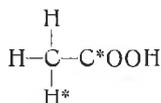
Sitzung vom 14. November 1946

I. A b e l i n, *Fortschritte auf dem Gebiete der Biochemie*

Im Gegensatz zur Chemie der Atomkerne hat die Biochemie der letzten Jahre keine umwälzenden Neuerungen erfahren. Hier kommt es nicht auf Zertrümmerung an, sondern auf eine möglichst schonende Behandlung, um einen Einblick in die Umsetzungen im Organismus zu bekommen.

Von den Zellbestandteilen sind namentlich die **Steroide** bearbeitet worden. Ihre Rolle als Hormone, Gallensäuren, herzwirksame Glukoside, Vitamine D und Riechstoffe dürfte allgemein bekannt sein.

Man nimmt heute an, daß das kohlenstoffreiche Gerüst der Steroide aus C₂-verbindungen aufgebaut wird. Wenn man von Essigsäure ausgeht, die schweren Wasserstoff und radioaktiven Kohlenstoff enthält:



so findet man diese Isotopen sowohl im Ringsystem als auch in den Seitenketten der Steroide wieder. Wahrscheinlich wird die unmittelbare Vorstufe von Fettsäuren gebildet, in denen die C₂-gruppen vorhanden sind. Auch Kohlehydrate können als Quelle von Essigsäure dienen.

Essigsäure entsteht nun tatsächlich im Körper auf verschiedenen Wegen, sie wird aber nicht frei ausgeschieden, sondern sofort gebunden. Diese kleinen Moleküle von essigsauren Salzen gehen auch in Fette über, die eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten, wie ebenfalls mit radioaktiver Essigsäure nachgewiesen werden konnte. Mit Hilfe von Essigsäure kann außerdem eine niedere Fettsäure in eine um zwei Kohlenstoffatome reichere umgewandelt werden.

Auch energetisch kann Essigsäure verwendet werden wie etwa im Muskelstoffwechsel (z. B. auf dem Weg über Bernsteinsäure mit ihren beiden COOH). Auch Azetessigsäure wird vom Muskel verwendet. So werden auch Azetonkörper gebildet. Diese sollen im gesunden Organismus ebenfalls vom Muskel verwendet werden können.

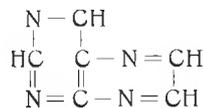
Es wurde auch die Umwandlung von Zucker in Fett unter Mitwirkung von C₂-haltigen Substanzen beobachtet. Es scheinen somit innige Beziehungen zwischen den Sterinen, Fetten und Zuckerarten zu bestehen. Das zentrale Hormon, welches die Umwandlungen der C₂-körper in Sterine oder Fette bewirkt, dürfte das Insulin sein.

³ A. et B. PULLMANN, *Experientia* 2, 364 (1946).

Während die Pflanze namentlich mit C₁-Verbindungen (Formaldehyd) arbeitet, scheint also die tierische Zelle mit C₂-substanzen (Essigsäure) verschiedenartigste Stoffe bilden zu können.

Die Steroide scheinen auch unter sich ineinander überzugehen. So enthält die Nebennierenrinde eine ganze Anzahl von Steroiden nebeneinander. Radioaktives Cholesterin kann während der Schwangerschaft in radioaktives Pregnandiol umgewandelt werden. Man weiß auch, daß ein Sterin durch Aufspaltung eines Ringes in ein anderes übergehen kann (Bildung von D-Vitaminen).

Ein anderes aktuelles Gebiet der Biochemie ist das der Farbstoffe der Schmetterlingsflügel, welche die sogenannte Murexidreaktion geben. Sie enthalten einen Pyrimidin- und einen Pyrazidinkern:



Man nannte die ganze Gruppe **Pterine**. Sie besitzen eine ganz bestimmte Fluoreszenz und konnten dadurch auch bei andern Lebewesen, bei Mensch und Tier namentlich in Leber, Niere und Milz nachgewiesen werden. Bei gewissen Krankheiten kann der Gehalt an Pterinen in der Leber und der Niere stark ansteigen. Sie werden im Magen unwirksam gemacht; eingespritzt haben sie sich in reinem Zustand als Gifte erwiesen. Es ist bekannt, daß Pterine bei Mangel an Vitamin B₁ und B₂ das Wachstum anregen können. Es wird aber vermutet, daß den Pterinen die größte Bedeutung eher bei der Blutbildung zukommt. Man hat festgestellt, daß verschiedene Blutkrankheiten durch Verabreichung solcher Stoffe gebessert werden. Eine starke Vermehrung von Xanthopteren wurde bei Krebs festgestellt.

Ebenfalls von Einfluß auf die Bildung der Blutkörperchen ist ein neu entdecktes Vitamin, die aus grünen Blättern und Halmen erhaltene **Folsäure**. Diese enthält in ihrem Molekül einen Pterinrest, der mit p-Aminobenzoessäure und Glutaminsäure verknüpft ist.

Schließlich wurde noch auf die Aussichten der **Heilung von Arsenvergiftungen** durch schwefelhaltige Verbindungen vom Thioltypus (—SH) hingewiesen. Es war bekannt, daß die giftige Wirkung der Monojodessigsäure durch Thiole aufgehoben werden kann. Auch Arsen kann nun durch solche Verbindungen entgiftet werden, am besten durch Dithiole, wie sie u. a. im Dithioglycerin vorliegen. Ch. Schweizer

Sitzung vom 28. November 1946

E. G l a n z m a n n, *Vitamine in der Medizin*

Die Vitamine werden dem Organismus gewöhnlich aus der Außenwelt zugeführt. Wenn diese Wirkstoffe, Katalysatoren, welche in kleinen Mengen spezifische chemische Reaktionen unterhalten, in einzelnen Fällen im Organismus selber gebildet werden, so geschieht dies nicht wie bei den Hormonen durch speziell hierfür bestimmte Organe, sondern durch eine Art Symbiose, wie z. B. bei der Darmsynthese von Vitamin B₁ durch *Bac. bifidus* im Dickdarm der Ratte.

Es gibt fettlösliche und wasserlösliche Vitamine. Die Löslichkeit ist für die Resorption von großer Bedeutung.

Fettlöslich sind:

- Vitamin A, Axeroptol (2 Moleküle aus 1 Molekül β-Carotin)
- Vitamin D₂, Calciferol (aus Ergosterin durch Bestrahlung),
- Vitamin E, α-Tocopherol (Phytolderivat),
- Vitamin K₁, Phyllochinon (gegen Blutungen, besonders von Neugeborenen).

Wasserlöslich sind:

Vitamin B₁, Aneurin, Thiamin (als Thiaminpyrophosphorsäure in der Hefe),
 Vitamin B₂, Ribo- oder Lactoflavin (im gelben Atmungsferment),
 Nicotinsäureamid,
 Niacin, PP-Factor (Pellagra-Preventing-Factor)
 Vitamin B₆, Adermin, Pyridoxin,
 Pantothensäure,
 Cholin,
 Folsäure,
 Vitamin C, Ascorbinsäure.

Die wasserlöslichen Vitamine greifen in den Kohlehydratstoffwechsel ein, indem sie den Wasserstoff der Kohlehydrate mobilisieren und der Oxydation zuführen.

Besonders der Vitamin-B-Komplex wurde in neuerer Zeit bearbeitet. Er umfaßt neben den angegebenen wasserlöslichen Vitaminen (ohne Ascorbinsäure) auch Biotin, *p*-Amidobenzoesäure und Inositol.

Bei den sogenannten großen Mangelkrankheiten, wie z. B. Pellagra, können mehrere Vitamine fehlen: *Polyavitaminosen*. Bei *Hypovitaminosen* fehlen die Vitamine nicht gänzlich. Sie werden lediglich andauernd oder während des Vorliegens besonderer Verhältnisse (Schwangerschaft, raschen Wachstums von Säuglingen, Verdauungsstörungen, akuten oder chronischen infektiösen Erkrankungen) in unzureichenden Mengen zugeführt oder aufgenommen. Andererseits führt eine ungenügende Vitaminversorgung zur Disposition zu Verdauungsstörungen. Es kann ein verhängnisvoller *Circulus vitiosus* entstehen. Bei Krankheiten, die ursprünglich nichts mit einem Vitaminmangel zu tun hatten, können sich Hypovitaminosen einstellen, so wenn bei Leberleiden das Provitamin sich nicht mehr in das Vitamin umwandelt.

In letzter Zeit hat die Kenntnis der Vitamin-B-Gruppe und deren klinische Anwendung eine glückliche Ausweitung erfahren. Vitamin B₆ scheint bei der Aufrechterhaltung der Funktion des zentralen Nervensystems, so durch die Lösung von Muskelspasmen, eine bedeutungsvolle Rolle zu spielen, obwohl beim Menschen keine spezifischen Avitaminosesymptome bekannt sind. Bei ausgedehnter Hirnkleiose des Kindes ließen sich durch längere Vitamin-B₆-Behandlung überraschende symptomatische Heilerfolge erzielen, ebenso in mehreren Fällen von schwerer Erkrankung an *Chorea* (Veitstanz), bei denen durch Schrifftproben der Patienten zu Beginn und im Laufe der Behandlung das Fortschreiten der Heilung besonders schön erfaßt werden konnte.

Für die *Ariboflavinose*, die im Süden der USA und auch bei uns (im Tessin) häufigste Mangelkrankheit, sind symptomatisch: kleine schmerzhafte Einrisse an Haut und Schleimhäuten, besonders an den Lippen und an der Nase (Cheilosis, Perlèche), die abnormal gerötete «Magentazunge» mit glatter spiegelnder Oberfläche, Schädigungen des Auges (Vascularisation der *Cornea*, d. h. Durchwachsen der Hornhaut mit Kapillaren), PLUMMER-VINSONSches Syndrom (verbunden mit Schluckstörungen, die Carcinom vortäuschen können) und *Coeliakie* («Bauchkrankheit», d. i. chronische Verdauungsinsuffizienz der Kinder). Die Ariboflavinose scheint besonders beim Vorliegen schlechter sozialer Verhältnisse, bei ungenügender Ernährung mit Milch und Fleisch aufzutreten. Schädlich ist auch eine zu fettreiche Nahrung, weil das wasserlösliche Riboflavin schwerer resorbiert wird. Zum Heilen der Ariboflavinose haben sich auch Kombinationen von Vitaminen der B-Gruppe bewährt, besonders von solchen, welche in der Leber vorkommen. Manchem Kind konnte während des Krieges durch Vitamin-B-Therapie das Leben gerettet werden.

Wenn Affen in ähnlicher Weise, wie sich indische Eingeborne ernähren, gefüttert werden, so kann man eine mit

dem Auftreten von *Diarrhoe* verbundene Mangelkrankheit (*makrocytäre Anaemie*) experimentell erzeugen. Sie ist heilbar durch Zufuhr eines Stoffes, den man als das anti-leukaemische Vitamin M bezeichnete. Hühnchen brauchen einen als *Vitamin B* bezeichneten besonderen Wachstumsfaktor, bei dessen Fehlen ebenfalls makrocytäre Anaemie auftritt. Der wirksame Faktor ist bei beiden Stoffen die Folsäure, welche bei der makrocytären und bei der perniziösen Anaemie offenbar die Reifungshemmung im Knochenmark überwinden kann. Es kommt allerdings erst bei größeren Dosen zu ähnlichen Wirkungen wie bei der Lebertherapie der perniziösen Anaemie. Folsäure hat auch einen tiefgreifenden Einfluß auf die Verdauungsvorgänge bei Erwachsenen. Auch in der Berner Kinderklinik wurden mit der Folsäuretherapie (per os und durch Injektionen) günstige Erfahrungen gemacht, ganz besonders bei der *Coeliakie*.

Das gleiche therapeutische Resultat wie mit Folsäure wird mit Xanthopterin erreicht, diesem merkwürdigen Farbstoff aus Schmetterlingsflügeln. Die Synthese der Folsäure bestätigte dann den Zusammenhang mit den Pterinen. Bei den Folsäureforschungen hat sich insbesondere der in neuester Zeit ausgearbeitete Vitaminnachweis mit Hilfe von Mikroorganismen bewährt. Es wird das Wachstum des *Lactobacillus casei* (auch *Lactobacillus Helveticus* genannt) oder von *Streptococcus lactis R* (= *S. faecalis*) unter dem Einfluß der zu untersuchenden Stoffe beobachtet (mittels eines photoelektrischen Trübungsmessers, da die Nährflüssigkeit sich um so stärker trübt, je stärker die Bakterien sich vermehren). E. Baumgartner

Sitzung vom 5. Dezember 1946

R. Signer und H. Studer, *Erforschung biologischer Strukturen mit Hilfe des Elektronenmikroskops*

Wenn man biologische und histologische Objekte in das Elektronenmikroskop bringt, was, wie Dr. STUDER ausführte, schon seit mehr als zehn Jahren gemacht wird¹, so kommen die Präparate in äußerst ungünstige Verhältnisse. Die abbildenden Strahlen, Elektronen, welche mit bestimmter Geschwindigkeit aus einer Kathode geschleudert werden, sind schon durch Luftmoleküle und durch das positive Feld eines Atomkerns ablenkbar. Man muß im Vakuum arbeiten, d. h. der Wassergehalt biologischer Objekte muß zuerst entfernt werden. Der Objektträger muß möglichst dünn sein, weil auch dessen eigene Atome die Elektronen streuen. Die Dicke des Präparates selber sollte beträchtlich unter 1 μ liegen, sonst werden die Elektronen vollständig abgebremst und absorbiert, wobei ihre kinetische Energie sich in Licht und Wärme umwandelt und organisches Material zerstört werden kann. Bereits in Dispersion vorliegende Objekte können verhältnismäßig einfach präpariert werden. Es wird direkt auf einer transparenten Objektträgerfolie eingetrocknet, wobei durch Schütteln mit hohen Frequenzen (Ultraschall) verhindert werden kann, daß sich die Einzelteilchen zu größeren Aggregaten zusammenlagern.

Mit dem amerikanischen *Ultramikrotom* können von kompakten Materialien genügend dünne Schnitte hergestellt werden, wobei wegen der kurzen Schnittdauer (bis zu 10 000 Schnitte pro Sekunde) das Untersuchungsmaterial nur sehr wenig beansprucht wird und wegen seiner Trägheit gegenüber der rasch rotierenden Scheibe auch geradlinig geschnitten werden kann (Knochen und Knorpeln direkt, Gewebe nach vorherigem Einbetten). Damit das Einbettungsmaterial nicht selber einen Kontrast gibt, wird es wieder entfernt, so z. B. eine eutektische Mischung von Naphthalin und Kampfer durch einfaches Wegsublimieren

¹ Ausführliches Literaturverzeichnis siehe BURTON und KOHL, *The Electrone Microscope*, Reinhold Publishing, New York, 1946.

im Vakuum, desgleichen Eis aus mit flüssiger Luft tiefgekühlten Präparaten (-30°), geschnitten im ebenfalls tiefgekühlten Apparat. Das Eis ist amorph, und so wird das Präparat nicht durch Kristallkanten beschädigt.

Der Färbetechnik bei lichtmikroskopischen Präparaten entsprechen Verfahren, bei denen schwere Atome (mit größerer Ladung des Atomkerns und damit stärker streuend) in das Präparat eingeführt werden, entweder durch Anlagerung als Ion oder durch Einbau in das Molekül. Auch die in der Histologie übliche Präparation mit Osmium ergibt (nicht nur beim Vorliegen bestimmter Os-Oxydations- bzw. Reduktionsstufen wie in der Lichtmikroskopie) gute Kontrastwirkung, wobei auch innere Strukturen durch selektive Anfärbung sichtbar werden. Eine Art Färbung ist auch das Bedampfen mit Metall Dampf im Vakuum.

Bei der *Abdrucktechnik* wird auf der Oberfläche des Objektes durch Bedampfen mit Quarzdampf im Vakuum ein Film aufgebracht, der nachher abgelöst und an Stelle des Objektes selber in das Elektronenmikroskop gebracht wird. Durch Kombination von verschiedenen Präpariermethoden, so durch Bedampfen einer Abdruckfolie mit Metall, kann eine weitere Steigerung der Kontraste erreicht werden.

Als ein erstes Beispiel biologischer Objekte im Elektronenmikroskop zeigte Dr. STUDER eine Aufnahme von *Haemocyanin*, wohl die ersten Moleküle, allerdings Makromoleküle, welche abgebildet worden sind. Die Präparation erfolgte durch Aufdampfen einer Goldschicht. Am häufigsten finden sich Teilchen mit einem Durchmesser von 165 Å, während von SVEDBERG durch Ultrazentrifugation Teilchen mit \varnothing von 20—100 Å gefunden worden waren. Die scheinbare Differenz kommt dadurch zustande, daß die ursprünglich kugelförmigen Haemocyaninmoleküle beim Trocknen sich allmählich abplatteten und breiter wurden. Bei der *Celulose* gelingt es nicht mehr, das Molekül selbst abzubilden. Die Fasern lösen sich bei der Behandlung mit Ultraschall in immer feinere und feinste Stränge auf, deren Querausdehnung einem Bündel von 500—1000 Fadenmolekülen entspricht. *Tabakvirusprotein* zeigt ein von Fasern deutlich verschiedenes Aufbauprinzip. Wieder andere aufbauende Kräfte wirken beim kristallisierbaren Virus der Tomatenwelkekrankheit, wo der aus der Schattenlänge berechnete und der direkt gemessene Kugeldurchmesser miteinander übereinstimmen (lichtoptisch erscheint der gleiche Virus in Würzelform). Wenn mit dem Elektronenmikroskop dem Lichtmikroskop gegenüber in der Länge $10\times$ kleinere Influenzaviren noch erfaßt werden, so bedeutet das die Erfassung mengenmäßig ca. $10\times 10\times 10\times$ kleinerer Objekte. Die schwierige Präparation des Kinderlähmungs-

virus der Maus wird in der Weise vorgenommen, daß Preßsaft solange mit der Ultrazentrifuge fraktioniert wird, bis die Anreicherung des gesuchten Teilchens so groß ist, daß die Verunreinigungen verschwindend klein sind.

Bei *Bakterien* gelingt die Präparation schon durch Zentrifugieren in einer gewöhnlichen Zentrifuge. Die Dickenabmessung von Bakterien ist gewöhnlich so groß, daß der Elektronenstrahl vollständig absorbiert wird. Junge Kokken zeigen vollständig gleichmäßig dicke, im Lichtmikroskop unsichtbare Verbindungsstücke. Durch Schattentechnik und stärkste Beleuchtung werden auf der Bakterienoberfläche sogar Einzelheiten sichtbar, so die Gürtelbildung als Zeichen beginnender Teilung. Beim Altern der Kulturen wird die teilweise Plasmolyse und später eine tertiäre Form sichtbar, die vielleicht nur noch die fast leeren Bakterienhüllen darstellt. Bei *Pararauschbrandbakterien* kommen die Geißeln sehr gut zum Vorschein, wobei sich aus der Schattenbildung berechnen läßt, daß die Geißeln einen runden Querschnitt haben. Ganz neu für die Bakteriologie konnte sichtbar gemacht werden, wie bakterioophage Bakterien schon während der Präparation Ruhrbakterien zu erreichen suchen.

Zahlreicher sind Untersuchungen auf dem Gebiete der *Zoologie*. Es zeigte sich, daß gewisse Vogelfedern und Schmetterlingsflügel nicht durch Pigmentierung farbig erscheinen, sondern infolge feinsten Strukturierung: die Löcher der Kästchenzellen von Wellensittichfedern sind von der Größenordnung der Elektronenstrahlung, so daß durch Interferenz Farbe entsteht. SÜFFERT hatte diese Struktur, eine periodische Folge von Chitingerüst und Luft, vorausgesagt. Wollfasern sind nicht nur geschuppt, sondern die einzelnen Fasern sind auch noch regelmäßig gestreift, ebenso Baumwollfasern.

An Aufnahmen auf medizinischem Gebiet wurden gezeigt: die *Erythrozytenmembran* aus Citratblut (osmiumfixiert), durch Ultraschall zerteilte kollagene Fasern aus Rindersehnen (mit deutlicher Abgrenzung der einzelnen Fibrillen), Meerschweinchenleber (Beispiel eines durch Kampfer-Naphthalinbehandlung fixierten und geschnittenen Gewebes). *Tumorzellen* lassen im Lichtmikroskop keine Strukturierung erkennen. Das Phasenkontrastmikroskop zeigt etwas mehr, während das Elektronenmikroskop deutlich Kerne erkennen läßt. Das Plasma zeigt einen bienenwabenähnlichen Bau mit einzelnen Vakuolen, die teilweise dunkel gefärbt erscheinen und vermutlich mit Material gefüllt sind. Jede Zelle scheint von einer Membran umgeben zu sein.

E. Baumgartner

Economie Wirtschaft Economia

Amerikas chemische Industrie unter Nachkriegsbedingungen

Der Krieg brachte der amerikanischen chemischen Industrie eine Absatzsteigerung auf 412% der Friedensproduktion, den übrigen Industrien im Durchschnitt eine Absatzsteigerung auf 247%. Zudem war der Rückschlag nach Kriegsende geringer als bei den übrigen Industrien und wurde zum großen Teil schon wieder aufgeholt. Trotz der hohen Produktionsziffern von 1947 war es nämlich nicht möglich, den angestauten Bedarf nach chemischen Produkten zu decken. Es sind Vergrößerungsprojekte im Werte von etwa 300 000 000 \$ im Bau und man rechnet damit, daß die Produktion von 1947 den Rekord der letzten Kriegsjahre noch übertreffen wird. Dabei stieg der durchschnittliche Stundenlohn in der chemischen Industrie von \$ 0,78 (1939) auf \$ 1,26 (1946). Für die übrige

Industrie sind die entsprechenden Zahlen \$ 0,63 und \$ 1,11. Trotzdem sind die Preise der chemischen Produkte weniger gestiegen als diejenigen anderer Fabrikate und voraussichtlich werden sie auch trotz der gesteigerten Unkosten der Nachkriegszeit nicht wesentlich erhöht werden. Im Gegenteil, man rechnet auf längere Sicht mit einer Preisermäßigung für gewisse Produkte.

Forschungsarbeit. Die chemischen Konzerne tun alles, um den Vorsprung, welchen sie in der Kriegszeit erreicht haben, zu halten. Der Stab der wissenschaftlichen Mitarbeiter wird vergrößert, Laboratorien werden neu eingerichtet und auch die öffentlichen Forschungs- und Lehrinstitute sollen in vermehrtem Umfange herangezogen werden. Man verlangt erhöhte staatliche Förderung der Forschungsarbeit, aber man befürchtet andererseits, daß diese die private Initiative lähmen könnte. Eine von Präsident TRUMAN einberufene Kommission soll über diese Frage

und über die Frage des technischen Nachwuchses berichten. Auf Jahre hinaus werden die bestehenden Lehrinstitute nicht in der Lage sein, den Bedarf der Industrie an ausgebildeten Technikern zu decken. Dieses liegt zum Teil daran, daß so viele Techniker zu nicht technischen Diensten einberufen worden sind und daß das Studium von Tausenden von Studenten durch den Militärdienst unterbrochen worden ist.

Neue Produkte. Von den Tausenden von chemischen Produkten, welche neu auf den Markt gekommen sind, nur einige Beispiele:

- freies Fluor, anorganische und organische Fluorverbindungen, Natriumfluoracetat,
- Hexaäthyltetraphosphat zur Milbenbekämpfung,
- Natriumhydrid,
- Natrium-2,4-dichlorphenoxyacetat zur Unkrautbekämpfung,
- Isobutyl 610 = elastisches Nylon,
- ein Mittel, das Keimen der Kartoffeln zu verzögern,
- Methionin, eine wichtige synthetische Aminosäure, neue Farbstoffe.

Ein bislang nur in kleinen Mengen hergestelltes pharmazeutisches Produkt «antibiotic streptomycin» wird jetzt im großen fabriziert.

Neue Kunstharze und Verbesserungen in der mechanischen Verarbeitung haben zu einer Ausweitung der Kunststoffindustrie geführt. Die Produktion 1946 dürfte 1 000 000 000 lb übersteigen. Es gab neue Kunstharze zur Textilappretur und zum Überziehen von Textilien. Das Problem, künstliche Fasern durch Harzappretur schrumpffest zu machen, wurde gelöst. Es wurden plastische Massen entwickelt zur Isolierung gegen Wärme und Kälte, welche, zwischen Metall-, Holz- oder Plastikwänden eingebaut, eine ausreichende mechanische Widerstandskraft haben.

Es wurden hochwirksame organische Schädlingsbekämpfungsmittel entwickelt. Einige davon sind willkommen als Ersatz für schwer erhältliche Naturprodukte. Ferner gab es neue Mittel zum Schutz von Textilien vor Pilzbefall, synthetischen Kautschuk, Schmiermittel und Harze aus Naturgas.

Geprüft wurden fast 15 000 Mittel gegen die Malaria. Einige davon sind vielversprechend zur Prophylaxe oder zur Heilung.

Neue Packungen. Neue Handelsprodukte erforderten neuartige Packungen, die ein gefahrloses Hantieren mit gefährlichen Substanzen gewährleisten. Es gab: Trommeln aus Magnesiumlegierung für freies Brom, eine neue Technik, Stahlgefäße mit Butylkautschuk auszufüttern für Fluorwasserstoff und Fluorverbindungen, Nickelgefäße für wasserfreies Benzoylchlorid, Säurebehälter für den Export, Lüftungsspunde für Metallfässer für Flüssigkeiten, Metallbehälter für konzentrierte DDT-Produkte.

Sicherheitsmaßnahmen. Von der MCA wurde ein ausführliches Programm über Merkblätter und Warnungsetiketten aufgestellt. Die erschienenen Merkblätter über Formaldehyd, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Phenol und Salpetersäure geben ausführlich Auskunft über die physikalischen und chemischen Daten dieser Produkte, die Art ihrer Gefährlichkeit und Anleitungen zur ersten Hilfe bei Vergiftungen und Ätzungen. Vorgesehen sind weitere Merkblätter für etliche Hundert gebräuchlicher Chemikalien. Ein Handbuch «Warnungsetiketten» enthält die vereinbarten Kennzeichnungen für über 200 Produkte und überdies eine Anleitung für das Etikettieren anderer alter oder neuer chemischer Produkte.

Der letzte Abschnitt des Artikels befaßt sich mit Fragen des Arbeiterschutzes, der amerikanischen Arbeitsgesetzgebung und der Personalpolitik.

Chem. Eng. News 25, 76 (1947)

E. Herzog

Die chemische Industrie Schwedens

Schweden war noch zu Beginn des zweiten Weltkrieges für seinen Chemikalienbedarf weitgehend vom Auslande abhängig. In dem Maße aber, wie seine Einfuhr erschwert wurde, hat es eine bedeutende eigene chemische Industrie entwickelt, die größtenteils auf inländischen Rohstoffen basiert. Träger dieser Entwicklung sind Konzerne der Zellstoffindustrie, der Metallurgie, Elektrizitätswerke usw., welche die chemischen Betriebe in ihrem ursprünglichen Arbeitsbereich eingebaut haben. Bemerkenswert sind die bedeutenden Forschungslaboratorien dieser Betriebe, welche sich weniger mit Grundlagenforschung als mit technischen Ausarbeitungen befassen.

Svenska Cellulosa AB. Sulfat- und Sulfitcellulose, Holzschleiferei, Holzbearbeitung und Elektrizitätswerke. Stellt Alkohol aus Sulfitablauge her und gewinnt als Nebenprodukt der Sulfitcelluloseherstellung Terpentin und Tallöl. Elektrolysiert Kochsalz und stellt auch Cellulose-derivate her.

Höganäs-Billesholms AB. Keramische Betriebe, Schleifmittel, Eisenschwamm und Eisenpulver, einzige Kohlengrube Schwedens. Die Kohle wird vergast und aus dem Teer werden Paraffin, Holzkonservierungsmittel und künstliche Gerbstoffe gewonnen.

Elektrokemiska AB. Verschiedene anorganische Produkte techn. und purissimum. Wasserglas, Natriumsilikat, Silicagel, Na-metasilikat. NaOH, KOH, Cl₂, FeCl₂, FeCl₃, SOCl₂, HCl. Na₂CO₃, K₂CO₃, Bicarbonate. CuO, Persulfat, Permanganat.

Stockholm Superphosphate Fabriks AB «Fosfatbolaget». Hat keinen Betrieb in Stockholm und stellt kein Superphosphat mehr her. Größter elektrochemischer Konzern Schwedens. Hierzu gehören folgende Betriebe:

Ljungawerk. Ammoniak aus Luftstickstoff, hieraus Salpetersäure; elektrolytischer Wasserstoff, Ammoniumnitrat, Ammoniumsulfat, Schwefelsäure nach dem Bleikammerprozeß, Calciumcarbid, Silikon und Eisenlegierungen.

Trollhätan. Natriumchlorat, Natrium- und Kaliumperchlorat, Perchlorsäure, Calciumcarbid. Laboratoriumsgeräte aus Platin.

Stockvikswerken. Calciumcarbid, Calciumcyanamid, Dicyanamid, Melamin, Melaminharze, Preßpulver und Klebstoffe.

In Lizenz nach einem Schweizer Verfahren wird Polyvinylchlorid aus Acetylen und Salzsäure hergestellt. Polyvinylacetat und -kunstharze sollen aufgenommen werden. Im Bau ist eine Anlage zur Gewinnung von flüssigem Cyanwasserstoff und eine Anlage zur Gewinnung von Methanol aus CO und H₂. Eine große Versuchsanlage für Acetaldehyd ist im Betrieb, beabsichtigt ist die Herstellung von Essigsäure usw.

Hier und in dem Ljungawerk stehen je eine Anlage für Neopren («Svedopren»), die auf Staatsrechnung arbeitet. Die Forschungsarbeit hierzu wurde größtenteils in Upsala unter SVEDBERG durchgeführt. Die schwedische Regierung hat etwa 22 Millionen Kronen für diese Fabrikation aufgewendet, davon 2—3 Millionen für die Forschungsarbeit.

Aktiebolaget Bofors Nobelkrut. Tochterunternehmen der Bofors Co. Ursprünglich Sprengstoffabrik. Nitrocellulose-lacke. o- und p-Toluolsulfochlorid, daraus o- und p-Toluidin. — o-Toluolsulfamid, Saccharin. Kunstharze aus den Toluidinen, Toluolsulfosäureester, p-Nitro- und p-Amidobenzoessäure und ihre Ester, darunter das bekannte Anesthetikum «Benzokain». Nitrobenzol, Nitrotoluol, Anilin usw., Benzolsulfosäure, Phenol, Salicylsäure usw. Äther (im großen Maßstab), Phthalsäureester, Acrylharze. Im Bau ist eine Anlage für Chlorbenzol.

Uddeholms AB (Werk Skoghall). Sulfid- und Sulfat-cellulosefabrik. Nebenprodukte: Alkohol, Tallöl, Terpen- tin, Methanol. Weitere Produkte: Äthylcellulose und Car- boxymethylcellulose. Äther usw. Größte elektrolytische Chloranlage Schwedens. Ätznatron und Hypochloritlaugen, Calciumchlorid, Äthylchlorid, Trikresylphosphat, Hexa- chloräthan, Perchloräthylen, Trichloräthylen, Tetrachlor- äthan und andere chlorhaltige Lösungsmittel.

Svenska Oljeslageriaktiebolaget. Hauptwerk in Mön- dal bei Göteborg, soll voraussichtlich nach Arendal verlegt werden. War ursprünglich eine Ölmühle zur Gewinnung von Leinöl. Stellt Standöle, Sikkative, Porenfüller und che- misch veränderte Öle her, ferner Phthalsäureanhydrid, Maleinsäure und -anhydrid, Fumarsäure, Kunstharze, Weichmachungsmittel. In Vorbereitung ist ein weiterer Ausbau der Kunstharzabteilung und die Herstellung von Textilhilfsmitteln.

Mo och Momsjö Aktiebolag. Konzern der Holz- und Celluloseindustrie. Verarbeitet die Ablaugen der Cellu- losefabriken in üblicher Weise, elektrolytische Chlor- und Ätznatrongewinnung, Salzsäure. Ein großer Teil der Chlor- und Ätznatronproduktion ist für eigenen Bedarf.

Der Sulfitalkohol wird weiter verarbeitet. Die Firma stellt auch eine Reihe dispergierbarer Celluloseäther her. Die Herstellung von künstlichem Kautschuk vom Poly- sulfidtyp «Modotial» ist in Vorbereitung. Verschiedene Vinyl-derivate aus Acetylen werden gewonnen. Ferner

wird Benzol zu Mono- und Dichlorbenzol chloriert. Eine neue moderne Anlage zur Destillation von flüssigem Harz soll bald in Betrieb kommen. Die Herstellung von Textil- hilfsmitteln ist in Vorbereitung.

Svenska Skifferolje AB ist eine von der schwedischen Regierung finanzierte Gesellschaft zur Gewinnung von einheimischem Erdöl. Als Nebenprodukte entstehen Am- moniumsulfat, Schwefel und Ätzkalk.

Centralbolaget för Kemiska Industrier ist eine gemein- same Organisation der schwedischen chemischen Industrie. Sie wurde ursprünglich von acht der interessierten Kon- zerne gegründet, vier weitere sind nachträglich beigetre- ten. Hauptzweck ist Erfahrungsaustausch und Koordina- tion der verschiedenen Betriebe, Verhandlungen mit aus- ländischen Interessenten und Förderung der Forschung. Ähnliche Organisationen bestehen auch in Norwegen, Dä- nemark und Finnland.

Der für dieses Referat zur Verfügung stehende Raum reicht leider nicht aus, diesen hochinteressanten Artikel so vollständig wiederzugeben, als dies wünschenswert wäre. Besonders bedauern wir, einen Stammbaum der aus Sulfitlauge direkt oder indirekt gewonnenen Produkte, der für sich allein fast eine Seite einnehmen würde, nicht wie- dergeben zu können. Wir müssen daher Interessenten auf die Originalpublikation verweisen.

Chem. Eng. News 25, 760 (1947)

E. Herzog

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

(Nach den Mitteilungen des eidgenössischen Amtes für geistiges Eigentum)

Januar 1947 (Fortsetzung)

Kl. 41, Nr. 246674. 7. V. 40. Verfahren zur Bearbeitung von Mischpolymerisaten aus zur Kautschukbildung geeigneten Kohlenwasserstoffe enthaltenden ungesättigten Monome- ren. Naftolen-Gesellschaft zur Verwertung der Rostler- Mehnerschen Verfahren, Wien. Prioritäten: Deutschland, 23. XI. 16 und 29. XII. 38.

Kl. 41, Nr. 246676. 24. I. 45. Verfahren zur Herstellung von Polyamiden. Bata a. s., Zlin.

Kl. 76, n° 246729. 4. V. 45. Procédé pour l'obtention de métaux volatils et notamment du magnésium. Société d'Etude pour l'Industrie du Magnésium, Paris. Priorité: France, 5. V. 44.

Kl. 99 b, Nr. 246772. 17. XI. 44. Automatische Tabletten- presse. D. Ratto, Ing., Zürich.

Kl. 116 a, Nr. 246831. 12. VI. 44. Apparat zur Feststellung, ob und in welchem Umfang die menschliche Ausatmungs- luft und damit das Blut Kohlenoxyd enthält. J. D. Keiller, Stockholm. Priorität: Schweden, 2. VII. 43.

Kl. 116 h, Nr. 246834. 26. VII. 45. Verfahren zur Darstel- lung des N, N-Dimethyl-carbaminsäureesters des 3-Oxy- 1-methyl-pyridiniumbromids. F. Hoffmann-La Roche & Co, Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 116 h, Nr. 246835. 1. III. 46. Verfahren zur Herstellung eines Hydrierungsproduktes von Vitamin D₂. Dr. A. Wan- der AG., Bern.

Kl. 116 h, Nr. 246836. 26. VII. 45. Verfahren zur Darstel- lung des N, N-Dimethyl-carbaminsäureesters des 3-Oxy- 1-methyl-pyridiniumbromids. F. Hoffmann-La Roche & Co, Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 116 i, Nr. 246837. 5. VII. 45. Vorrichtung zum Desinfi- zieren der Hände. C. Ronzi, Ing., Zürich.

Kl. 116 i, Nr. 246838. 27. IX. 45. Verfahren und Vorrich- tung zum Reinigen und Füllen von Ampullen. H. Silten, London. Priorität: Großbritannien, 27. IX. 44.

Kl. 116 i, Nr. 246839. 7. XII. 45. Sterilisateur zum Sterili- sieren von Instrumenten, namentlich chirurgischen Instru- menten. Hans Herrli, Nidau.

Zusatzpatente

(Die eingeklammerte Zahl bedeutet die Nummer des Hauptpatentes)

Kl. 36 p, Nr. 246579 (242839). 23. III. 44. Verfahren zur Her- stellung eines neuen Imidazolins. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 37 b, Nr. 246580—81 (241209). 31. X. 44. Verfahren zur Herstellung eines neuen Anthrachinon-Farbstoffes. Imperial Chemical Industries Limited, London. Priorität: Großbri- tannien, 3. VIII. 43.

Kl. 116 h, Nr. 246584 (219520). 14. IX. 43. Verfahren zur Herstellung eines p-Aminobenzol-sulfonazylamides. J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 36 p, Nr. 246886 (243101). 24. VII. 45. Verfahren zur Darstellung eines neuen Abkömmlings eines Aldehydes. Cilag Aktiengesellschaft, Schaffhausen.

Kl. 41, Nr. 246887 (231070). 19. V. 44. Verfahren zur Her- stellung von Kunstleder. Bata AG., Zlin. Priorität: Deut- sches Reich, 6. V. 43.

Kl. 116 h, Nr. 246894—96 (240316). 10. II. 45. Verfahren zur Herstellung einer zur Injektion geeigneten Lösung eines Derivates eines Heilstoffes. Cilag Aktiengesellschaft, Schaff- hausen.

Erste Hälfte Februar 1947

Kl. 2 e, n° 246903. 4. XI. 44. Procédé pour la protection des végétaux contre les plantes adventives, les parasites, insectes et maladies. Georges Truffaut et Isaaki Pastac, Versailles. Priorités: France, 27. V. et 10. XI. 43.

Kl. 3 c, Nrn. 246909—15. 13. VI. 44. Schädlingsbekämpfungsmittel. J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 3 c, Nrn. 246916. 12. VII. 45. Verfahren zum Bekämpfen von Acariden. J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 13 a, Nr. 246934. 10. VII. 44. Verfahren zur Verbrennung von Kohle. Buß Aktiengesellschaft, Basel 2.

Kl. 17 c, Nr. 246956. 7. II. 46. Verfahren zur Filtrierung der in ein Faß eintretenden Luft und Vorrichtung zur Luftfiltrierung. Otto Müller, Aarwangen.

Kl. 18 a, Nr. 246957. 23. X. 45. Verfahren zur Gewinnung von Fasern aus den Blättern von Agaven und ähnlichen faserhaltigen Pflanzen und Maschinen zur Durchführung des Verfahrens. Johann Baldinger, Lausanne.

Kl. 24 a, Nr. 246967. 29. IX. 44. Optisches Bleichmittel. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 24 a, Nr. 246968. 27. XII. 44. Haltbares Imprägnierbad zum Nachbehandeln pergamentierter Kunstseidewebe. Heberlein & Co. AG., Wattwil.

Kl. 24 a, Nr. 246969. 24. X. 45. Haltbares Pergamentierbad zur Veredelung von Cellulose-Feingeweben. Heberlein & Co. AG., Wattwil.

Kl. 24 c, Nr. 246970. 2. VI. 43. Verfahren zur Herstellung eines Verdichtungsmittels für in der Textilindustrie zu verwendende Druckfarben. Jenö Kornis, Budapest. Priorität: Ungarn, 17. VI. 42.

Kl. 24 d, n° 246971. 9. X. 44. Machine pour le nettoyage et l'essorage de tissus par centrifugation. Westinghouse Electric & Manufacturing Company, East Pittsburgh (Pennsylvanie, E.-U. d'Am.). Priorität: E.-U. d'Am., 16. VIII. 43.

Kl. 28 c, Nr. 246976. 25. VII. 44. Verfahren zur Behandlung von Milch mit Ultraviolettstrahlen. Patentverwertungs-G.m.b.H. «Hermes», Berlin. Priorität: Deutsches Reich, 26. VII. 43.

Kl. 29 e, Nr. 246977. 20. I. 44. Mischmaschine. Ernst Trachsel, Schlieren-Zürich.

Kl. 36 d, Nr. 246979. 30. IV. 43. Verfahren zur Herstellung einer Absorptionsmasse. Giovanni Bianchi und Mary Gaudenzi, Mailand. Priorität: Italien, 1. V. 42.

Kl. 40, Nr. 246989. 3. VIII. 45. Verfahren zur Herstellung eines gerbend wirkenden Kondensationsproduktes. J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 41, Nr. 246990. 22. XII. 42. Verfahren zur Herstellung bindemittelhaltiger, poröser, holzähnlicher Faserstoff-Fornkörper. «Holig» Homogenholz-Werke G. m. b. H., Görlitz. Priorität: Deutsches Reich, 23. VI. 39.

Kl. 41, n° 246991. 21. VIII. 45. Procédé de fabrication d'un dérivé chloré d'un corps du groupe du caoutchouc. Rubber-Stichting, Amsterdam. Priorität: Pays-Bas, 29. VII. 44.

Kl. 41, Nr. 246992. 29. IX. 45. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten. Imperial Chemical Industries Limited, London. Priorität: Großbritannien, 4. XI. 44.

Kl. 41, Nr. 246993. 1. X. 45. Verfahren zur Herstellung polymerer Stoffe. Imperial Chemical Industries Limited, London. Priorität: Großbritannien, 27. XI. 44.

Kl. 41, Nr. 246994. 1. X. 45. Verfahren zur Herstellung polymerer Materialien. Imperial Chemical Industries Limited, London. Priorität: Großbritannien, 8. X. 44.

Kl. 41, Nr. 246995. 15. X. 45. Verfahren zur Herstellung harziger Kondensationsprodukte. Westinghouse Electric & Manufacturing Company, East Pittsburgh (Pennsylvanien, Ver. St. v. A.). Priorität: Ver. St. v. A., 21. I. 44.

Kl. 44 a, n° 246996. 23. III. 45. Procédé pour l'oxydation électrolytique continue de fils ou bandes métalliques. Compagnie de Produits Chimiques et Electrométallurgiques Alais, Froges et Camargue, Paris. Priorität: France, 11. VI. 43.

Kl. 44 a, n° 246997. 25. VI. 45. Procédé pour l'oxydation électrolytique continue de pièces métalliques de forme allongée, telles que fils, bandes, etc. Compagnie de Produits Chimiques et Electrométallurgiques Alais, Froges et Camargue, Paris.

Kl. 60, Nr. 247025. 9. VII. 43. Durchflußmeßanlage für die Förderung in einer Rohrleitung in beiden Richtungen. Dr. Ing. Jan Neumann und Tovarna modernich carpadel Ing. Hejduk & Faix a. s., Prag IX. Priorität: Deutsches Reich, 9. V. 42.

Kl. 81, n° 247065. 7. XI. 44. Procedimento per la fabbricazione di articoli cavi, elastici e a tenuta d'aria, mediante l'impiego di paste formate con resine sintetiche, quali ad esempio il cloruro di polivinile e suoi copolimeri. Società Paravinil, Milano.

Kl. 88, Nr. 247068. 9. II. 46. Temperierschrank. Heinrich Rüttimann, Bern.

Kl. 92, n° 247071. Pistolet pour la pulvérisation de peintures et autres liquides. Charles Reinhold, Genève.

Kl. 92, n° 247072. 24. IV. 44. Dispositif de pulvérisation pour pistolet à peinture et autres liquides. Charles Reinhold, Genève.

Kl. 92, Nr. 247073. 20. II. 46. Spritzpistole zum Spritzen von Farbe, Lack, Öl u. dgl. Hans J. Kunz, Wallisellen.

Kl. 96 f, Nr. 247086. 27. IV. 45. Selbsttätig schließender Hahn zur Abgabe bestimmter Flüssigkeitsmengen. PAG Patentgesellschaft AG., Zürich.

Kl. 101 c, n° 247094. Appareil de remplissage à limitation automatique du niveau du liquide, à réarmement automatique. Técalémit Société Anonyme, Paris. Priorität: France, 13. I. 44.

Kl. 113, Nr. 247120. 16. X. 44. Elektrischer Glasschmelzofen. Egyesült Izzólámpa és Villamossági RT., Ujpest (Ungarn). Priorität: Ungarn, 28. X. 43.

Kl. 114 f, Nr. 247121. 1. XI. 46. Flüssigkeits-Zerstäubungsdüse. Willy Dahinden, Luzern.

Kl. 116 h, Nr. 247122. 6. V. 42. Verfahren zur Herstellung einer beständigen Ferrosalzzubereitung. F. Hoffmann-La Roche & Co Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 116 h, Nr. 247123. 28. XII. 44. Verfahren zur Herstellung eines Salzes des N-(4-Amino-benzolsulfon)-N'-benzylharnstoffs. J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 116 h, Nr. 247124. 30. VII. 43. Verfahren zur Herstellung eines basischen Esters. J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 116 i, n° 247126. 30. VI. 43. Procédé de stérilisation et appareil pour la mise en œuvre de ce procédé. Julien-Maurice Wydooghe et François-Julien-Marie Heynderickx, Bruxelles. Priorität: Belgique, 25. II. 43.

Zusatzpatent

Kl. 116 h, Nrn. 247163—64 (242051). 15. IX. 42. Verfahren zur Herstellung eines neuen coffeinhaltigen Präparates. Dr. med. Adrien Schoch, Bern. A. Ebert

Galvanische Elemente mit Verwendung von Magnesium

Von R. Fichter

Forschungsinstitut (Neuhausen)
der Aluminium-Industrie AG. (Chippis)

1. Aus welchem Grund wird Magnesium benützt?

Obwohl bei den galvanischen Elementen und Taschenlampenbatterien heute bei weitem die Kombination Zink/Kohle mit Braunstein als Depolarisator, das sogenannte *Leclanché*-Element, überwiegt, kommen in neuerer Zeit, insbesondere aus den USA, immer mehr Nachrichten über die Verwendung von Magnesium als negative Elektrode. Die grundlegende Idee ist anscheinend schon recht alt und stammt noch aus dem letzten Jahrhundert. Da nach der elektrolytischen Spannungsreihe das Magnesium um ca. 0,6 Volt unedler ist als Zink, liegt es nahe, das letztere Metall durch Magnesium zu ersetzen und damit, mit ähnlichem Arbeits- und Materialaufwand, bei einem Element etwa die Hälfte der Spannung zusätzlich zu gewinnen. Eine weitere Rolle spielt natürlich die Gewichtsersparnis, die insbesondere bei der Verwendung in militärischen Geräten oder in Ballonsonden für meteorologische Zwecke von Bedeutung ist. Allerdings sind die übrigen Bestandteile einer Batterie im Vergleich zum Gewicht des Metalls auch noch verhältnismäßig schwer. Über das Potential und die Leistungsfähigkeit verschiedener Metalle gibt Tab. 1 Auskunft.

Tabelle 1
Vergleich der Eignung einiger Metalle

Größe	Einheit	Mg	Zn	Al	Cu
Dichte	g/cm ³	1,75	7,1	2,7	8,9
Elektrochemisches Äquivalent	g/Ah	0,45	1,22	0,34	1,19
Elektr.-menge pro Gewicht	Ah/g	2,2	0,82	2,94	0,84
Elektr.-menge pro Volumen	Ah/cm ³	3,8	5,9	8,0	7,3
Potential gegen Kohle-Braunstein-Puppe	V	-2,2	-1,5		
Energie pro Gewicht*	Wh/g	4,8	1,2		

* Errechnet unter Zugrundelegung des angegebenen Potentials als EMK.

Man ersieht daraus, daß bei vollständiger Ausnützung Magnesium gewichtsmäßig fast 3mal günstiger ist als Zink, volumenmäßig jedoch etwa 1,5-

mal ungünstiger. Sehr vorteilhaft wäre auch die Verwendung von Aluminium, jedoch sind hierüber noch sozusagen keine praktischen Ergebnisse bekannt geworden, weil das Aluminium durch seine Oxydschicht stets gut geschützt wird. Da als positive Elektrode in erster Linie auch wieder Kohle in einem Depolarisator in Frage kommt, wurde in dieser Tabelle auch das versuchsmäßig ermittelte Potential (siehe weiter unten) von Mg und Zn gegen die Kohle-Braunstein-Puppe aufgenommen und mit Hilfe dieser Zahlen überschlagsmäßig die Energieabgabe der erwähnten Metalle in Wattstunden pro Gramm (Wh/g) berechnet. Diese Angaben haben rein praktische Bedeutung und sollen zeigen, daß aus Magnesium etwa 4mal mehr Energie herausgeholt werden kann als aus dem gleichen Gewicht Zink.

2. Bisher bekannt gewordene Magnesium-Elemente

Schon in einer Publikation von HEIM aus dem Jahre 1887¹ wird Magnesium als Metall für galvanische Elemente erwähnt, wenn die Untersuchung auch rein theoretischen Charakter trug. Als einzig brauchbare Elektrolyte werden MgSO₄ und MgCl₂ empfohlen, und letzteres wird wegen der hohen Spannung vorgezogen. Als besonders günstig wurde damals ein abgeändertes *Bunsen*-Element ausprobiert, in welchem zwei Elektrolyte vorhanden sind, nämlich in der Umgebung der Kohlenelektrode Salpetersäure und in der Umgebung des Magnesiums eine Lösung eines der beiden genannten Magnesiumsalze. Eine entsprechende Abänderung des Chromsäure-Elementes wird als ungünstig bezeichnet. In Analogie zum *Leclanché*-Element wurde ebenfalls Magnesium in Magnesiumchlorid und Magnesiumsulfat ausprobiert, wobei sich der Braunstein in einer die Kohle umgebenden Tonzelle befand. Die gemessene Spannung betrug bei 0,1 A Belastung 2,3 V.

RITTBERGER ließ sich im DRP 190 791 ein Element mit Magnesium-Elektrode, welche mit einer Oxydschicht versehen ist, schützen. Das Magnesium wird durch Eintauchen in warmes Wasser während einiger Zeit oxydiert. Der Elektrolyt soll dann die Oxydschicht durchtränken.

¹ Elektrotechn. Z. 8, 472 und 517 (1887).

BÖHM² verwendet eine negative Elektrode, welche in Form eines Bandes oder eines Drahtes an einem besonderen Gefäß, welches den pastenförmigen Elektrolyten enthält, vorbeigezogen und hierauf zum Depolarisator herangezogen wird, und welche im wesentlichen aus Magnesium oder auch aus Zink besteht. Nach einer anderen Ausführungsform³ wird die negative Elektrode aus Magnesiumband von höchstens 0,1 mm Dicke in den Elektrolyten hineingeschoben.

Nähere Angaben über den Elektrolyten und Depolarisator sind aus den Patenten von FERRABINO⁴ zu entnehmen. Als Depolarisator werden darnach Persalze, z. B. Persulfat, und als Elektrolyt die Lösung eines indifferenten Salzes, z. B. Kaliumsulfat, verwendet. Damit bei offenem Stromkreis, d. h. wenn das Element nicht belastet ist, das Magnesium nicht aufgelöst wird, setzt FERRABINO Chromsalze oder Chromate zu. Für die Kombination Magnesium/Kohle wird als Depolarisator Braunstein oder auch Bleiperoxyd erwähnt. In diesem Fall soll sich als Elektrolyt eine Lösung von 10 % Magnesiumchlorid, welches nach unserer Erfahrung jedoch korrodierend wirkt, oder Magnesiumsulfat mit 1—2 % Kaliumdichromat oder Kaliumferrocyanid als Inhibitor eignen.

Im Element von MATARAZZO⁵ wird Magnesium einfach im Wasser zersetzt, während als Depolarisator Nickelperoxyd, Braunstein, Kaliumpermanganat usw. oder auch ein Silber- oder Quecksilbersalz dient. Dieses Element soll eine EMK von ca. 2 V liefern.

Ein sehr interessantes Element ist in den Patenten von GORDON⁶ beschrieben. Wie Abb. 1 zeigt, besteht die positive Elektrode aus einem Kohlenrohr und die negative Elektrode aus einem oder mehreren Magnesiumstäbchen. Am besten eignet sich eine Magnesium-Legierung mit ca. 1 % Mangan und 5—6 % Aluminium. Der Elektrolyt, eine Lösung von Kaliumbromid oder einem anderen Kaliumhalogenid, wird in einer Faserstoffschicht, z. B. Holzwolle, die sich im Raum zwischen den Elektroden befindet, aufgesogen. Es handelt sich um ein Element mit Luft-Depolarisation, und die Faserstoffschicht muß deshalb recht locker sein, damit die Luft sehr gut Zutritt hat. Lagerfähige Elemente können so hergestellt werden, daß unter der Faserstoffschicht eine Kaliumbromid-Pastille angebracht wird. Das Element wird dann einfach vor Gebrauch in Wasser eingetaucht. Die EMK beträgt im unbelasteten Zustand 1,6 V. Bei Belastung mit ca. 0,1 A fällt sie auf 0,7 V und steigt dann während des Gebrauchs innerhalb einer Stunde auf ca. 1 V. Diese Spannung soll etwa 70 Stunden lang gleich bleiben!

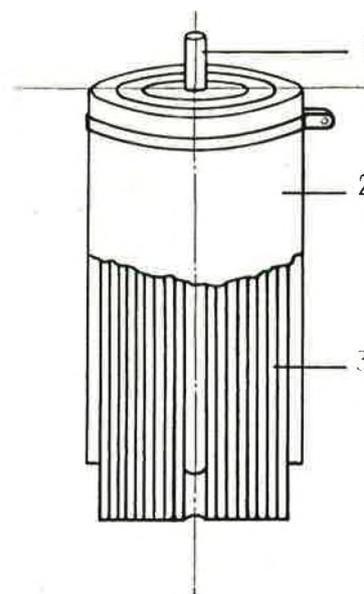
² DRP 475 431.

³ DRP 528 908.

⁴ Schweiz. P. 137 015, 137 016; DRP 495 799; Brit. P. 301 932, 307 050.

⁵ Ital. P. 352 301.

⁶ DRP 643 768; Brit. P. 423 301, 433 353; Light metals 1, 172 (1938) und 9, 354 (1946).



AIAG 1482 a

Abb. 1: GORDON-Element

1 Magnesiumstab, 2 Kohlenrohr, 3 Holzwolle

In den Patenten von RUBEN⁷ wird ein Element beschrieben, bei welchem sich der Elektrolyt in einem mit Graphit überzogenen Stahlbecher befindet, in den ein Magnesiumstab eingetaucht wird. Als Elektrolyt wird z. B. folgende Lösung angegeben:

10 g CrO_3 und 0,06 g AlF_3 auf 30 cm^3 H_2O oder
10 g CrO_3 und 0,006 g NH_4F auf 30 cm^3 H_2O .

Dieser Elektrolyt muß filtriert werden. Um den sich entwickelnden Wasserstoff abzuführen, ist ein besonderes Röhrchen vorgesehen.

In einem neuen amerikanischen Artikel von KNIGHT⁸ werden weitere Elemente beschrieben, die z. T. während des Krieges in den USA entwickelt und eingesetzt wurden. Sie haben sich besonders bei den Radio-Wettersonden bewährt. Demnach werden anscheinend von der *Callender's Cable and Construction Co.* GORDON-Elemente in verschiedenen Größen hergestellt⁶.

Auch über ein Element der *Burgess Battery Co.* konnte einiges in Erfahrung gebracht werden^{9, 10}. Nach der Patentschrift soll als negative Elektrode Magnesium, Zink oder Aluminium verwendet werden können, während der Elektrolyt derselbe ist wie beim Element vom Typ *Leclanché* (NH_4Cl und ZnCl_2). Als Korrosionsschutz dient Chromsäure oder ein Chromatzusatz mit einem Glucosid oder einem Metallglucosid.

Aus den Publikationen ist zu entnehmen, daß als Depolarisator bei der Verwendung von Magnesium

⁷ US P. 2 257 129, 2 257 130, 2 306 408, 2 306 409.

⁸ Material and Methods 24, 1469 (1946).

⁹ US P. 2 343 194.

¹⁰ MULLEN und HOWARD, Electrochem. Soc., Preprint 90—33.

Silberchlorid sehr günstig ist. Die positive Elektrode besteht aus Silber mit elektrolytisch darauf niedergeschlagenem Silberchlorid (oder eventuell auch aus Kohle). Die Normalspannung dieses Elementes beträgt ca. 1,5 V. Eine solche Batterie soll bei gleicher Leistungsfähigkeit fast 3mal leichter sein als eine der üblichen. Sie wird gewöhnlich aus folienförmigen Elektroden hergestellt, indem man die 25 bis 75 Mikron dicken Silber- und Magnesiumfolien mit einer Zwischenlage aus saugfähigem Papier spiralig aufwickelt. Die Anschlüsse bestehen aus Blei-Draht. Bei der Fabrikation sorgt man für sehr trockene Atmosphäre (27° C, 20 % rel. Feuchtigkeit) und verschließt die Batterien sofort in dichte Packungen. Auch diese Batterien müssen also erst vor Gebrauch in Wasser getaucht werden und sie sind deshalb außerordentlich lange lagerfähig. Sie sollen in einem besonders großen Temperaturbereich, auch in arktischen Verhältnissen, brauchbar sein. Für höhere Spannungen oder geringe Strombelastung werden auch Typen hergestellt, bei welchen die Elektroden die Form von Platten haben.

Diese Magnesium-Silberchlorid-Elemente haben eine Anlaufzeit von 30—40 sec, welche bei Herstellung mit sehr reinen Ausgangsstoffen heruntergedrückt werden kann. Eine kleine Auslese ist in Tab. 2

Tabelle 2
Einige amerikanische Mg-Batterien

Bezeichnung	Nominalspannung	Gewicht	Belastung, beispielsweise		
			Strom	Dauer	Spannungsabfall
4 mc 192	6,3 V	280 g trocken 400 g feucht	1,6 A	2 h	6,3—5,5 V
1 cc 7,5	1,35 V	3 g trocken 5 g feucht	1 A	5 min	1,35—1,34 V
4—2 cc 304	12 V	1,2 kg	40 A	7 min	12—8,8 V

enthalten. Bemerkenswert sind die hohen Stromstärken, die den Mg/AgCl-Elementen entnommen werden können. Die Entladungskurve einer normalen Burgess-Batterie ist in Abb. 2^{8, 10} dargestellt. Die Spannung zeigt trotz des relativ hohen Entladungsstromes von 0,23 A eine bemerkenswerte Konstanz (der Belastungswiderstand betrug 14,2 Ohm).

Auch die Dow Chemical Co.¹¹ ließ sich ein Element auf der Basis Magnesium/Kohle schützen. Als Elektrolyt dient Chromsäure (11 Teile CrO₃ auf 100 Teile Wasser). Als Depolarisator wird Kohlepulver mit CrO₃ verwendet. Das Potential beträgt 1,2 V. Wie aus einem Aufsatz von BARBIAN und McNULTY¹² hervorgeht, wurde auch der Zusatz von Phosphorsäure und Sulfationen ausprobiert.

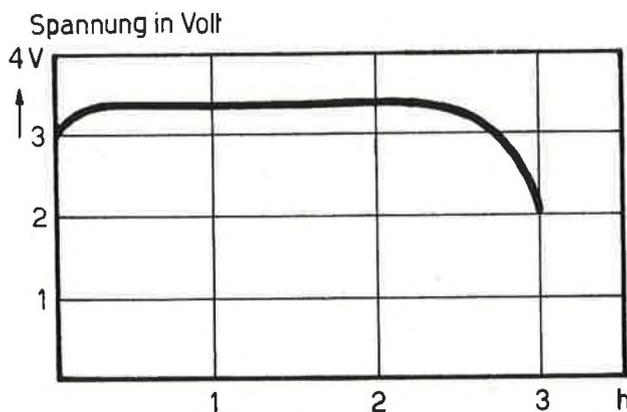
¹¹ US P. 2 301 390.

¹² BARBIAN und McNULTY, Electrochem. Soc., Preprint 91—7.

Als geeignete Elektrolyten werden empfohlen:

1. 40 % CrO₃; 23 % H₃PO₄
2. 40 % CrO₃; 15 % H₃PO₄; 0,01 % SO₄''
3. 45 % CrO₃; 20 % H₃PO₄; 0,01 % SO₄''

Auch diese Batterien scheinen sehr vielversprechend zu sein. Sie zeigen sehr hohe Kapazitäten.



ÄIAG 1482 b

Zeit in Stunden →

Abb. 2

Entladungskurve einer Burgess-Batterie

Stromstärke: 0,23 A

Widerstand: 14,2 Ohm

Endlich ist noch ein regenerierbares Magnesium-Element der *Compagnie Générale d'Electricité*¹³ zu erwähnen. Eine neutrale Salzlösung (z. B. Alkali- oder Erdalkalisulfat) bildet den Elektrolyten, während als positive Elektrode ein Bleisalz (Sulfat oder Halogenid) in Frage kommt. Es tritt z. B. folgende Reaktion ein (summarisch):



Der Elektrolyt ist praktisch daran unbeteiligt. Das Element muß vor Luftzutritt geschützt werden. Die Regenerierung wird durch Eintauchen in diejenige Säure, deren Bleisatz gewünscht wird, vorgenommen.

3. Entwicklung eines neuen Magnesium-Elementes

Da es beim Ersatz des Zinks durch Magnesium gegeben ist, als positive Elektrode den Kohlenstift mit dem bekannten aus Braunstein, Graphit und Ruß zusammengesetzten Depolarisator beizubehalten, stellen wir uns in erster Linie die Aufgabe, einen geeigneten Elektrolyten zu finden. Immerhin muß hier festgestellt sein, daß die Leistungsfähigkeit eines Elementes weitgehend von der Qualität des Depolarisators abhängt. Die erwähnten Beimischungen

¹³ DRP 628 764.

zum Braunstein dienen einerseits zur Hebung der elektrischen Leitfähigkeit (Graphit) und andererseits zur Auflockerung der sog. *Puppe* (Azetylenruß).

a) *Der Elektrolyt.* Bei der Auswahl des Elektrolyten hat man zwei Forderungen zu erfüllen, die sich sogar widersprechen:

1. soll er eine möglichst hohe Spannung liefern oder, mit anderen Worten, das Magnesium aktivieren;
2. soll er das Magnesium nicht angreifen, solange dem Element kein Strom entnommen wird.

Wir stellten bei unseren Versuchen von Anfang an fest, daß sich Persulfatlösungen recht gut eignen, da diese verhältnismäßig hohe Spannungen zu erzeugen imstande sind und das Metall nicht stark angreifen (solche Salze sind teilweise schon in den erwähnten Patenten von FERRABINO⁴ vorgeschlagen worden). Um die Korrosion weiter herabzusetzen, empfiehlt sich der Zusatz von *Inhibitoren*. In Frage kommen: Dichromat, Chromat, Fluorid, Permanganat und eventuell Ferrocyanid. Nach unseren Erfahrungen bewährt sich nur Dichromat, da die anderen Zusätze die Spannung zu stark herabsetzen. Bei Dichromatzusatz wird die Spannung sogar unter Umständen gesteigert, wenn man nicht mehr als 0,5—1 % zusetzt.

Halogenide und Carbonate allein, oder in Mischung mit Persulfat oder mit Inhibitoren, bewähren sich nicht. Die Halogenide geben wohl beachtenswerte Spannungen, wirken aber stets relativ stark korrodierend. Besonders die Chloride sind schädlich, da sie das bei der Auflösung von Magnesium entstehende Magnesiumhydroxyd $[Mg(OH)_2]$ zersetzen, unter der Bildung von Salzsäure, welche dann das Magnesium erneut angreift.

Auch Ammoniumsalze sind nicht zu empfehlen, da sie eine besonders starke Gasentwicklung hervorrufen und außerdem den günstigen Einfluß des Dichromates zu einem Teil illusorisch machen, weil durch das gebildete Ammoniak das Dichromat zu Chromat reduziert wird.

Ebensowenig bewährt sich der Ersatz des Persulfates durch andere Persalze oder durch Wasserstoffperoxyd. Von organischen Salzen versuchten wir Formiat, Acetat, Tartrat, Oxalat und Sauerkleesalz, in Mischung mit Persulfat und untereinander, teilweise auch allein. Wir konnten mit keinem der genannten Salze günstige Verhältnisse finden.

Verhältnismäßig hohe Spannungen erzielten wir mit Gemischen von Kaliumpersulfat mit Kaliumsulfat. Allerdings neigen diese Mischungen zu Lokalkorrosionen. Ein Zusatz von 0,5—1 % Kaliumdichromat hemmt den Angriff sehr stark. Besser bewährt sich die Beimischung von Magnesiumsulfat an Stelle von Kaliumsulfat zum Kaliumpersulfat.

Überraschenderweise zeigte sich, daß die Spannung noch ganz bedeutend gesteigert werden kann, wenn statt der Kaliumsalze die entsprechenden Natriumsalze verwendet werden¹⁴. Möglicherweise hängt diese Erscheinung mit der besseren Löslichkeit der Natriumsalze zusammen. Hohe Natriumpersulfat-Konzentrationen geben Spannungen bis zu 2,5 V zu Beginn der Belastung. Der Persulfatgehalt des Elektrolyten soll im allgemeinen bedeutend höher sein als der Sulfatgehalt. Setzt man als Inhibitor 0,5 % Kaliumdichromat zu, so sinkt die Spannung höchstens um etwa 0,1 V. Eine Beigabe von Natriumhydroxyd ist sehr nützlich, da dadurch der saure Charakter der Lösung etwas gedämpft wird und die Korrosionsbeständigkeit des Magnesiums steigt. Der Zusatz beträgt 0,1—0,2 %.

Persulfate haben die unangenehme Eigenschaft, daß sie sich beim Erwärmen der Lösung zersetzen. Der Elektrolyt darf daher nicht erwärmt werden (etwa zur besseren Auflösung der Salze oder zur Verkleisterung), da sonst der Sauerstoff entweicht und die Lösung wieder stärker sauer wird (unter Bildung von Bisulfat, bzw. Schwefelsäure).

Natriumpersulfat ist das beständigste der Persulfate und der Sulfatzusatz erhöht diese Beständigkeit.

Besonders bewährt hat sich folgende Zusammensetzung des Elektrolyten:

- 20 % $Na_2S_2O_8$
- 6 % Na_2SO_4
- 0,2 % NaOH und
- 0,5 % $K_2Cr_2O_7$

Ausgedehnte Korrosionsversuche zeigten, daß Magnesium und Magnesiumlegierungen in dieser Lösung verhältnismäßig sehr gut beständig sind. Das p_H beträgt etwa 2.

Die Steigerung der Spannung läßt sich dadurch erreichen, daß man den Elektrolyten mit Natriumpersulfat stark übersättigt. Allerdings nimmt dann die Korrosionsbeständigkeit des Magnesiums ab. Außerdem haben Elektrolyte, die noch einen Bodenkörper von ungelösten Salzen aufweisen, die Eigenschaft, sich bei allen eventuell vorhandenen Öffnungen auszukristallisieren.

b) *Die Magnesium-Elektrode.* Da Reinformmagnesium wegen seiner schlechten Verarbeitbarkeit wenig Verwendung findet, war es zum vornherein gegeben, die Versuche mit Legierungen durchzuführen. Bei Vergleichen stellten wir fest, daß die Legierungen mit 6 % Al (VSM-Gattung Mg—6 Al) und mit 2 % Mangan (VSM-Gattung Mg—2 Mn) ungefähr gleich gute Spannungen liefern («Aviomag»¹⁵ K6 und KM). Bei Reinformmagnesium wird die Spannung etwas niedriger. Vom Standpunkt der Erwärmung und der Korrosionsbeständigkeit aus ist die Legierung Mg—2 Mn der

¹⁴ Schweiz. P. 245 180.

¹⁵ Geschützte Wortmarke.

Legierung Mg—6 Al vorzuziehen. Für die Stärke des Angriffs in der Lösung spielt der Zustand der Oberfläche des Metalls eine große Rolle. Gespritzte Becher verhalten sich in dieser Beziehung sehr günstig, eher besser als Preßprofile und als gewalzte Bleche. Es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, daß die Herstellung der *Becher* keinerlei Schwierigkeiten bereitet und an einer gebräuchlichen, für die Herstellung von Zinkbechern geeigneten Schlagspritzmaschine ohne besondere Erwärmung durchgeführt werden kann.

Bei den heute verwendeten Zink/Kohle-Elementen wird das Zink amalgamiert und dadurch aktiviert. Ein ähnliches Verfahren bei Magnesium bewirkt eine bedenkliche Zunahme der Korrosionsanfälligkeit. Die Spannung kann allerdings etwas gesteigert werden. Auch ein Zusatz von Quecksilbersalz zum Elektrolyten führt nicht zum gewünschten Ziel.

Sehr bemerkenswert ist es, daß man durch Behandlung des Magnesiums mit einer der bekannten Dichromat-Salpetersäure-Schutzbeizen nicht nur die Korrosionsbeständigkeit des Metalls gegenüber dem Elektrolyten, sondern auch die Spannung steigern kann (bei der Verwendung der obenerwähnten Salzmischungen). Mit dieser Schutzbeize erhält das Magnesium eine gelbe Schicht von Chromichromat.

Da das Magnesium, insbesondere in der Wärme, schon vom Wasser angegriffen werden kann, dürfen die Magnesiumbecher vor der Behandlung in der Beize nicht in einer heißen, wässrigen Lösung entfettet werden, sondern man muß sie bei Zimmertemperatur reinigen, am besten mit organischen Lösungsmitteln.

Damit eine vorzeitige Lochbildung im Magnesiumbecher infolge Korrosion oder infolge des natürlichen Angriffs beim Gebrauch des Elementes unschädlich ist, kann man den Becher außen mit einem selbsttragenden, dichten Kunstharzüberzug versehen, indem der Becher mit einem geeigneten Kunstharzlack überzogen wird. Die Lebensdauer und Lagerfähigkeit der Elemente kann auf diese Weise unter Umständen sehr stark gesteigert werden.

c) *Herstellung von Batterien und Trockenelementen.* Die Befestigung von Anschlußdrähten oder -bändchen an den Magnesium-Bechern bietet keine grundsätzlichen Schwierigkeiten. Wird der Becher lokal verzinkt, so lassen sich verzinnte Kupferdrähte gut anlöten. Auch die Punktschweißung läßt sich mit Erfolg anwenden. Wegen des ähnlichen Schmelzpunktes wählt man in diesem Falle mit Vorteil Drähte oder Bänder aus Al als Anschlußstücke. Es bietet sich eine große Anzahl verschiedener Möglichkeiten.

Bei den Trocken-Elementen wird bekanntlich der Elektrolyt verkleistert. Wie bereits erwähnt, kommt für unseren Elektrolyten eine Heißverkleisterung nicht in Frage. Es gibt jedoch auch Verfahren, die

bei Zimmertemperatur ausgeführt werden. Außerdem kann der Elektrolyt auch mit einem porösen Mittel, z. B. Holzwolle, aufgesogen werden. Elemente mit solchen Einrichtungen sind in mannigfachen Formen bekannt.

In Magnesium-Elementen wird während des Betriebes im allgemeinen Gas entwickelt. Es handelt sich bei unserem Elektrolyten in erster Linie um Wasserstoff. Der anzustrebende Zustand, daß das gesamte Gas durch den Depolarisator vernichtet wird, wie es beim *Leclanché*-Element weitgehend der Fall ist, scheint im Magnesium-Element nur mit Schwierigkeiten erreichbar zu sein. Diese Gasentwicklung ist jedoch kein großer Nachteil. Man kann feine Abzugsöffnungen im Element vorsehen. Solche sind beispielsweise auch bei Naß-Elementen vom Typ *Leclanché* gebräuchlich.

d) *Der Spannungs- und Stromverlauf.* Die Spannung unseres Magnesium-Elementes¹⁴ ist verhältnismäßig sehr hoch und beträgt in unbelastetem Zustand 2,6—2,7 V (zum Vergleich: *Leclanché* 1,7 V). In Abb. 3

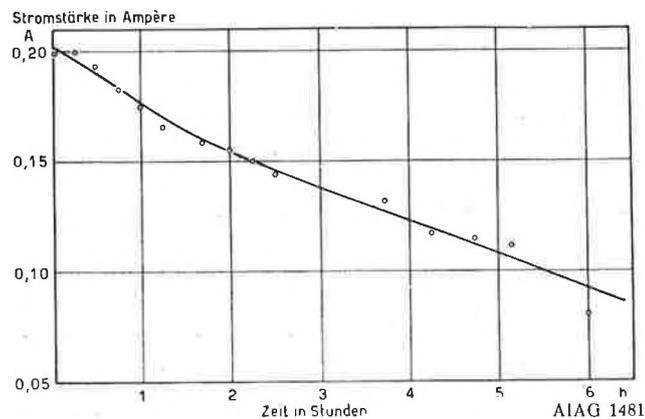


Abb. 3

Spannungsverlauf eines Magnesium-Elementes bei kurzer Belastung

Brenndauer zweimal täglich 10 min Spannung, gemessen jeweils am Anfang der Belastungszeiten. Belastung mit einer Taschenlampenbirne

ist die Kurve des Spannungsverlaufes einer Batterie aus zwei Elementen bei Momentangebrauch (2 x täglich 10 min) dargestellt und zwar so, daß die Punkte den unter Belastung am Anfang der jeweiligen Benutzungsdauer gemessenen Spannungen entsprechen. Diese Kurve ist so gewonnen, daß eine Batterie aus zwei unserer Magnesium-Elemente zusammengesetzt wurde. Diese zweizellige Batterie leistet also ungefähr dasselbe was eine dreizellige Zink/Kohle-Batterie.

In Abb. 4 ist der zeitliche Stromstärkeverlauf einer zweizelligen Magnesiumbatterie dargestellt. Sie wurde auch in diesem Falle einfach mit einer Taschenlampenbirne belastet.

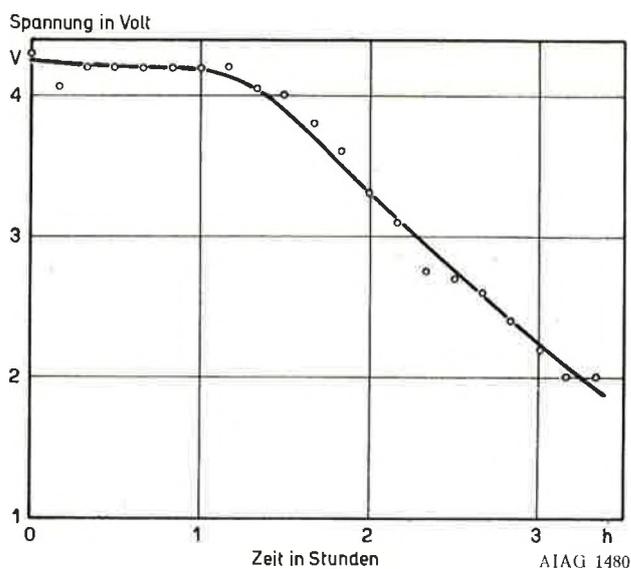


Abb. 4

Stromstärkeverlauf eines Magnesium-Elementes
Dauerbelastung mit einer Taschenlampenbirne

Die großen Vorteile einer zweizelligen Batterie, die in bezug auf Spannung und Stromstärke dasselbe leistet wie bisher eine dreizellige, sind sofort einzusehen: die Herstellung ist einfacher und billiger. Vielleicht ist es von Vorteil, bei der Herstellung solcher Batterien die Dimensionen der gebräuchlichen beizubehalten. Auch das wird ohne weiteres möglich sein. Man müßte nur den freiwerdenden Raum irgendwie ausfüllen.

Die Lagerfähigkeit wird durch den Kunstharzüberzug bedeutend erhöht. Geht man zu der in Abschnitt 2 erwähnten Methode über, die Flüssigkeit erst vor Gebrauch zuzugeben, so kann sie natürlich noch ganz bedeutend gesteigert werden. Überhaupt ist festzustellen, daß zweifellos eine technische Weiterentwicklung der Magnesium-Batterie ihre Eigenschaften noch erheblich verbessern kann.

Zusammenfassung: Galvanische Elemente unter Verwendung von Magnesium gewinnen eine zunehmende Bedeutung, besonders in den Vereinigten Staaten. Die Zahl der Patente und Publikationen wächst ständig. Nach einem Überblick über die bisher erschienene Literatur wird über eigene Versuche zur Herstellung eines solchen Elementes berichtet. Da an der Braunstein/Kohle-Puppe festgehalten wurde, handelt es sich hauptsächlich um die Entwicklung eines geeigneten Elektrolyten und um die Oberflächenbehandlung des Magnesiums.

Chronique Chronik Cronaca

Chemiedozententagung in Heidelberg. Vom 15.—18. April 1947 fand in Heidelberg unter dem Vorsitz von Prof. Dr. K. FREUDENBERG eine Chemiedozententagung statt, zu der auch Schweizer Kollegen eingeladen waren. An der von 450—500 Zuhörern besuchten Tagung wurden Vorträge aus den Gebieten der Anorganischen Chemie und Physikalischen Chemie, der Hochpolymeren, der Organischen Chemie und der Physiologischen Chemie gehalten.

Zusammenschluß deutscher Chemiker. Etwa 600 Delegierte der Gesellschaft deutscher Chemiker in der britischen Zone versammelten sich in Mühlheim an der Ruhr zur ersten ordentlichen Mitgliederversammlung. Nach wissenschaftlichen Vorträgen wurde Prof. K. ZIEGLER zum ersten Vorsitzenden der Gesellschaft und Prof. O. BAYER (Leverkusen) zu seinem Stellvertreter gewählt.

Tagung der Schweizerischen Arbeitsgemeinschaft für Spektralanalyse. An der am 5. Mai 1947 stattgefundenen Tagung der SASP in Thun wurde im geschäftlichen Teil der Reglementsentwurf für die Arbeitsgemeinschaft durchberaten und genehmigt. Artikel 1 des Reglements umschreibt das Tätigkeitsgebiet der SASP als eine freie Vereinigung von Firmen- und Einzelmitgliedern, die sich für Spektralanalyse und wesensverwandte Gebiete interessieren. Artikel 4 bestimmt, daß zur Bestreitung der Sachunkosten sowie zur Einladung ausländischer Referenten pro Jahr von Firmen Fr. 40.—, von Einzelmitgliedern Fr. 10.— erhoben werden.

25 Jahre Sektion Schweiz des Internationalen Vereins der Chemiker-Koloristen. Am 7. Juni 1947 feierte in Zürich die Sektion Schweiz des Internationalen Vereins der Chemiker-Koloristen ihr 25jähriges Bestehen. Der Präsident, Dr. H. RIS, eröffnete die Sitzung und übergab das Präsidium Dir. L. L. SCHMIDLIN-LIND, welcher in den Jahren 1922—27 als erster Präsident der Sektion Schweiz vorstand. Dieser gab einen gedrängten Überblick über die Geschichte des Internationalen Vereins der Chemiker-Koloristen und im besonderen der Sektion Schweiz.

Im Jahre 1908 schlossen sich eine Anzahl Koloristen in Königshof (Böhmen) zu einer geselligen Vereinigung zusammen, aus welcher der spätere Internationale Verein der Chemiker-Koloristen hervorgehen sollte, zu welchem der Grund durch Abhaltung eines Koloristenkongresses in Dresden gelegt wurde. Von da an bis zum ersten Weltkriege wurde alljährlich ein Kongreß abgehalten. Tagungsorte waren Frankfurt a. M., Turin, Wien und Berlin. Ein für 1915 in Zürich vorgesehener Kongreß konnte wegen des Krieges nicht stattfinden. Nach dem Kriege erfolgte eine Reorganisation des IVCC unter Bildung von Landesgruppen. Am siebenten Koloristenkongreß in Salzburg (1922) trat die Landesgruppe Schweiz erstmals in Erscheinung. Vorsitzender war Dir. SCHMIDLIN sen., der leider noch im Gründungsjahre verstarb. An dessen Stelle trat sein Sohn, Dir. L. L. SCHMIDLIN-LIND. 1923 wurde die erste Sitzung der Sektion Schweiz in Zürich abgehalten. Von Vorträgen war damals noch keine Rede.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes
Communications de l'Association professionnelle suisse des Chimistes
Comunicazioni dell'Associazione professionale svizzera dei Chimici

Neue Mitglieder

Arnet Fritz, stud. chem., Hochdorf
 Baumann Hans, Obere Eggstr. 208, Ober-Engstringen ZH
 Braschler Karl, Chemiker, Märwil TG
 Gottschall Adolf, dipl. Chem. TW, Weststr. 24, Winterthur
 Jura-Cement-Fabriken Aarau und Wildegg
 Kislig Fritz, stud., Rebbergstr. 15, Zürich
 Krummenacher E., Dr., Drosselstr. 36, Basel
 Menzi F. Robert, étud. chim., 16 Quai du Cheval blanc, Genève
 Müller Karl, dipl. Chem. TW, Kiefernweg 26, Zürich
 Nußberger Gustav A., stud. chem. ETH, Außerfeld, Männedorf
 Pedrini Rodolfo, cand. chem. ing., Lindenbachstr. 23, Zürich rich

Sigg H. P., Neuweilerstr. 63, Basel
 Stirnemann Ernst, Dr., Margarethenstr. 54, Basel
 Sturzenegger August, Florastraße 1, Zürich 8
 Süß H., Kronenweg, Turgi
 Toroni Aldo, Prof. Dr., Seminario, Lugano
 v. Tschärner H., Dr., Parpan
 Widmer Franz, stud. chem., Kreuzstr. 26, Zürich
 Wiedemann E., Dr., Garbenstraße 5, Riehen
 Dr. Wild & Co., Lange Gasse 4, Basel

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 3 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des SCHV zu richten.

Beschluß des Vorstandes

Als neues Mitglied der Redaktionskommission wird gewählt: Herr Dr. ERNST STIRNEMANN, i. Fa. LONZA AG., Basel.

Von den IVCC-Kongressen der Zwischenkriegszeit fand der von 1925 in Zürich und der von 1935 in Basel statt. 1930 erfolgte auf dem Kongreß in Mailand die Gründung der Internationalen Konföderation für Textilchemie und Koloristik, welcher außer den Landesgruppen des IVCC auch die Koloristenvereinigungen der romanischen Länder angehören. Etwas später erfolgte eine Fühlungsnahme mit der Society of Dyers and Colorists. Das Streben nach einer wirklich weltumspannenden Vereinigung der Chemiker-Koloristen war also auf dem besten Wege, als die politischen Ereignisse die in jahrzehntelanger Arbeit geknüpften Bande zerrissen. Sie führten zwangsläufig zu einer Ver selbständigung der Sektion Schweiz. Das Bestreben ist jedoch, die während des Krieges abgebrochenen internationalen Verbindungen nach Möglichkeit wieder anzuknüpfen. Einen hoffnungsvollen Auftakt hierzu bildet wohl die Liste der Gratulanten: Klub Inženýrů a Stavitelů v Praze (Vereinigung der Tschechoslowakischen Koloristen) als älteste Landesgruppe des IVCC; Association des Chimistes de l'Industrie Textile A.C.I.T. (Frankreich und Belgien); Niderländische Vereinigung voor Textilchemie; Society of Dyers and Colorists; Sektion Schweden des IVCC; American Association of Textile Chemists and Colorists; Association des anciens élèves de l'Ecole de Chimie de Mulhouse (als älteste Chemikervereinigung Frankreichs); Verband Schweizerischer Papier- und Papierstoff-Fabrikanten; Verein Schweizerischer Lederindustriechemiker; Schweizerischer Chemiker-Verband; Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt St. Gallen; Redaktionskommission und Verlag der Textil-Rundschau. Die Delegierten der französischen Koloristenvereinigung A.C.I.T. überbrachten die Einladung zu ihrem nächstjährigen Kongreß, welcher am 26., 27. und 28. September 1948 in Colmar stattfinden wird.

Auch die Persönlichkeit des Tagesreferenten, Prof. J. B. SPEAKMAN (Leeds), welcher über «Brücken- und Polymerisationsreaktionen in Kreatin» sprach, zeugt für das Wieder aufleben der internationalen Beziehungen. E. Herzog

Ehrungen. Prof. E. BRINER, Professor der Chemie in Genf, ist zum korrespondierenden Mitglied der Französischen Akademie der Wissenschaften ernannt worden.

In Anerkennung seiner hervorragenden Forschung auf dem Gebiete der Agrikulturchemie ist Prof. Dr. H. PALLMANN, ETH, zum korrespondierenden Mitglied der tschechischen Akademie für Landwirtschaft gewählt worden.

Gedenktafel für Prof. Jovanovitsch. Am Gebäude der Eidgenössischen Materialprüfungsanstalt St. Gallen wurde eine Gedenktafel an den ersten Direktor des Institutes, den vor vier Jahren verstorbenen Prof. Dr. JOVANOVIČ, eingeweiht. JOVANOVIČ war von 1911 bis 1943 Leiter der Anstalt. Der Einweihung wohnte Prof. Dr. P. SCHLAEFFER, Direktor der EMPA Zürich, bei, der die Tafel im Namen des Schweizerischen Schulrates in die Obhut der Eidgenossenschaft übernahm.

Lehrauftrag für spezielle organische Chemie. Der Regierungsrat von Basel-Stadt erteilte P.-D. Dr. E. SCHLITTLER einen Lehrauftrag für spezielle organische Chemie an der Universität.

Chemisches Forschungsinstitut der Industrie Österreichs. Das Institut wurde im Jahre 1945 von Vertretern der Industrie und der Wissenschaft gegründet. Seine Aufgaben sind: Errichtung einer Forschungsanstalt für chemische Zweckforschung bis zur Fabrikationsreife für die gesamte Industrie, Förderung von Erfindungen und Forschungsarbeiten, Sammlung der ausländischen Fachliteratur, Zusammenarbeit mit ähnlichen Instituten im In- und Ausland. Mitglieder können alle Industriebetriebe sowie Einzelpersonen sein, die an Forschungsfragen mitarbeiten oder interessiert sind. Das Institut gibt eine Zeitschrift heraus, die «Mitteilungen des Chemischen Forschungsinstituts der Industrie Österreichs». Beiträge ausländischer Fachleute sind erwünscht.

Das Institut bittet ausländische Wissenschaftler, Forscher, Techniker und sonstige Interessenten um Überlassung von Zeitschriften und Fachliteratur aller Art, insbesondere aus den Jahren seit 1938, während Österreich von der Welt abgeschnitten war. Alle Zuschriften werden erbeten an das Chemische Forschungsinstitut der Industrie Österreichs, Wien III., Lothringerstraße 16.

Reglement für die Aufsicht über die Fischerei. Durch den Regierungsrat von Basel-Land ist ein Reglement für die Aufsicht über die Fischerei ausgearbeitet worden. Es ordnet das Verfahren bei Übertretungen und Widerhandlungen gegen das Bundesgesetz über die Fischerei. Die Hauptbestimmungen des Reglementes gelten der sofortigen Feststellung von Verunreinigungen der Bäche, Flüsse und Ströme des Baselbiets durch feste oder flüssige Abgänge.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

**Sektion Schweiz des Internationalen Vereins
der Chemiker-Koloristen**

Sitzungen vom 7. Dezember 1946 und 22. März 1947

A. Heuberger, *Der Ultraschall und seine Anwendung in der Chemie*

Unter Ultraschall versteht man in der Akustik Schallfrequenzen oberhalb der Hörgrenze des menschlichen Ohres von ca. 20 kHz aufwärts. Mit modernen Mitteln gelingt es, Frequenzen bis zu $5 \cdot 10^5$ kHz zu erzeugen. Der Ultraschall umfaßt somit einen Frequenzbereich von 15 Oktaven.

Ultraschallwellen lassen sich im Prinzip mit denselben Mitteln erzeugen wie hörbarer Schall. Praktisch kommen jedoch nur elektrische Schallgeber in Betracht. Beim magnetostriktiven Ultraschallgeber verwendet man die Tatsache, daß ein ferromagnetischer Stab (Nickel, Stahl oder Nickel-Eisen-Legierung) in einem hochfrequenten magnetischen Wechselfeld Längenänderungen in der Größenordnung von einigen μ erleidet. So kommt man zu Frequenzen bis zu 60 kHz. Weiter reicht der piezoelektrische Ultraschallgeber. Eine senkrecht zu einer polaren Achse aus einem Bergkristall geschnittene Quarzscheibe ist an der Ober- und Unterseite vergoldet. Diese beiden Metallbeläge sind als Kondensator in einen elektrischen Schwingungskreis eingeschaltet. Den größten Effekt erreicht man, wenn die Frequenz dieses Schwingungskreises mit den Eigenschwingungen des Kristalls übereinstimmt. Auf diese Weise lassen sich einerseits die intensivsten und andererseits die höchstfrequentesten Schwingungen erzielen. Je höher jedoch die Frequenz ist, um so geringer die Intensität, weil man in diesem Falle dünne Kristallplatten verwenden muß, die einer starken Belastung nicht gewachsen sind. Bei mäßigen Frequenzen dagegen ist es möglich, Strahlungen von sehr beträchtlichem Energiegehalt zu erhalten.

Ultraschallwellen sind im Kriege zu Echolotungen unter Wasser verwendet worden. Man kann sie für physikalisch-chemische Forschungen verwenden; erzeugt man in einer Flüssigkeit stehende Ultraschallwellen und schickt einen Lichtstrahl hindurch, so wirken die komprimierten und dilatierten Flüssigkeitsteile wie ein Gitter. Man erhält Beugungstreifen. Das gestattet, die Wellenlänge in der Flüssigkeit zu bestimmen. Die Frequenz ist bekannt und daraus ergibt sich die Schallgeschwindigkeit in dem betreffenden Medium. Kennt man diese, so läßt sich daraus die Kompressibilität und weiter die Konstante b der VAN DER WAALSschen Zustandsgleichung berechnen, welche bekanntlich dem Volumen der ohne Zwischenräume eng aneinander gelagerten Moleküle entspricht.

Läßt man auf eine Flüssigkeit bzw. Lösung oder kolloidale Lösung Ultraschall von immer höherer Frequenz einwirken, so kommt ein Moment, wo die Trägheit der Moleküle der gelösten oder suspendierten Teilchen so groß wird, daß sie den raschen Schwingungen nicht mehr folgen können. In diesem Falle ist die Flüssigkeit nicht mehr durchlässig für den Ultraschall, sie ist «akustisch trüb». Daraus lassen sich Schlüsse ziehen über die Größe der betreffenden Teilchen. Bemerkenswert ist auch, daß bei Fällungsreaktionen diese akustische Trübheit eintritt, bevor von einer optischen Trübung noch die Rede sein kann.

Präparativ lassen sich Ultraschallwellen verwenden zur Herstellung von Emulsionen für pharmazeutische Zwecke. Sie bewirken eine sehr intensive Durchmischung. Kräftige

Ultraschallwellen können auch zerstörend wirken. Das ergab eine speziell die Textiltechniker interessierende Anwendung des Ultraschalles zum Präparieren von Textilfasern für die Untersuchung im Elektronenmikroskop.

E. Herzog

**Basler Chemische Gesellschaft,
Berner Chemische Gesellschaft**

Sitzungen vom 23. bzw. 24. Januar 1947

R. Houwink (Delft), *Wirkliche und scheinbare Raumerfüllung der Atome*

Die Kristallographie bezeichnet als Durchmesser eines Partikelchens — unter der Annahme, daß in einem festen Körper die Atome, Ionen oder Moleküle als Kügelchen aneinander stoßen — den Abstand zwischen den Mittelpunkten zweier solcher Teilchen. Die Addition der für Natrium einerseits und Chlor andererseits bestimmten Atomdurchmesser ergibt aber einen größeren Wert für den Durchmesser des NaCl-Moleküls, als er experimentell gefunden wird. Die kleinen Teilchen sind eben nicht mit Masse gefüllte Kügelchen, sondern elektrische Kraftfelder um kleinste Massenpunkte (BOHRsches Atommodell). Wie die Wirkung der Kraftfelder, sind die Teilchendurchmesser eigentlich unendlich. Wenn die einander entgegengesetzten Kräfte graphisch dargestellt werden, so kann man aus dem Verlauf der Resultante (Differenz der anziehenden und abstoßenden Kräfte) entnehmen, welchen Kräften bei der Annäherung an den Massenpunkt ein zweites Teilchen unterworfen wird, d. h. welches der Abstand der Massenpunkte sein wird und wie steif das Material ist (Elastizitätsmodul).

Wenn ein Körper in einer Flüssigkeit von der Viskosität η_0 gelöst wird, so hat die Lösung die höhere Viskosität η , die, nach der Formel von EINSTEIN, sehr verdünnte Lösungen und starre Kugeln als Partikelchen vorausgesetzt, wie folgt von der Volumenkonzentration C_V abhängt:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5 C_V).$$

In Wirklichkeit nehmen die Viskositätskurven aber einen viel steileren Verlauf, den man durch Einführung eines Faktors V_0 , der als *Voluminosität* bezeichnet worden ist, wiedergeben kann:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5 V_0 C_V).$$

Die Voluminosität hat z. B. folgende Werte:

Phenolformaldehydharzlösung, Kautschuk-Latex,	V_0
Schwefelöl	1—2
Polystyrollösung	z. B. 200
Kautschuklösungen, Nitrocelluloselösungen	800—900

Beim Phenolformaldehydharz haben wir runde Kügelchen, die auch bei der Polymerisation kugelförmig anwachsen. Im Latex sind die langen Kautschukfadenmoleküle sehr eng zu einem Kügelchen zusammengepackt. Die Natur wußte, wie man Hochpolymere mit Leichtigkeit transportieren kann, lange bevor die Wissenschaft die Technik der Emulsionspolymerisation entwickelte.

Zur Beschreibung der Viskositätsverhältnisse stärkerer Konzentrationen, wie sie z. B. STAUDINGER studierte, gibt es viele Formeln, von denen u. a. die nachfolgende allen zurzeit bekannten Viskositätskurven gerecht wird. Die Voluminosität bei einer bestimmten Konzentration C ist:

$$V_{oC} = \frac{0,8 \left(1 - \frac{1}{\eta_r}\right)}{C}$$

wobei η_r die relative Viskosität $\frac{\eta}{\eta_0}$ ist. Die «Konstante» V_{oC} ändert sich, sie wird kleiner, wenn die Konzentration einer Lösung erhöht, d. h. es sieht so aus, als ob der Molekülknäuel zusammengedrückt würde. Merkwürdig ist, daß längere Teilchen, die in verdünnter Lösung relativ stärker viskositätserhöhend wirken, in konzentrierter Lösung die Viskosität relativ weniger erhöhen.

In der Fließkunde wird ein solcher Körper als fest bezeichnet, der erst bei der Überschreitung einer gewissen Schubspannung zu fließen beginnt. Flüssige Körper haben die Fließgrenze 0. Wenn aus flüssigem Asphalt, also aus einer organischen, nicht ionischen Substanz, die flüchtigen Petrolene zum Teil abdestilliert werden, so wird er bei einem Gehalt von 23 % an hochmolekularen Asphaltene fest, dies in Übereinstimmung mit der zu erwartenden dichten Packung für starre kugelförmige Teilchen.

Ganz anders verhalten sich Suspensionen, bei denen sich Ionenschwärme bilden können, z. B. wenn Bentonit in Wasser suspendiert wird. Schon bei einem Gehalt von 0,04 % Ton in Wasser läßt sich eine Fließgrenze feststellen, ob schon bei einem so niedrigen Gehalt von keiner dichten Packung die Rede sein kann und daher keine Kraft nötig sein sollte, um die Teilchen zum Fließen zu bringen. Der kristallographische Partikeldurchmesser ist daher nicht maßgeblich, wohl aber die Kraftfelder um den Massenpunkt, die hier eine weitaus größere Fernwirkung haben als beim Kochsalz. Nachfolgend seien Viskosität und Fließgrenze zweier grundsätzlich verschiedener Systeme einander gegenübergestellt:

	Viskosität (in Poisen)	Fließgrenze (in Dyn/cm ²)
Phenolformaldehydharz	3.10 ⁷	0
Bentonitsuspension	0,3	11.10 ⁸

(Buchpublikationen von R. HOUWINK: Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie, Dresden 1938; Chemie und Technologie der Kunststoffe, Leipzig 1942; Principles of the Technology of Synthetic Polymers, Amsterdam 1947.)

E. Baumgartner

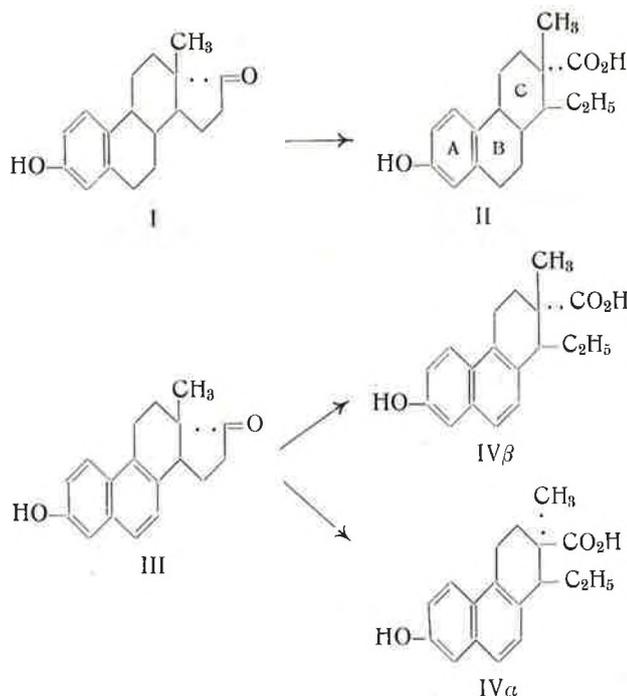
Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 30. April 1947

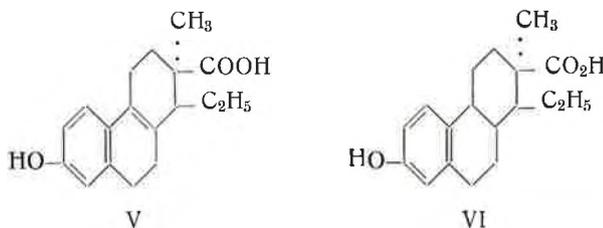
K. Miescher, *Über eine neue Klasse von Oestrogenen*

Der Vortragende berichtete zusammenfassend über ausgedehnte Forschungen, die er mit seinen Mitarbeitern in den letzten Jahren in den Laboratorien der CIBA unternommen hat. Sie führten zunächst zur Aufklärung der Konstitution der Doisynolsäure (II), einer erstmals von DOISY durch Kalischmelze aus Oestron (I) gewonnenen Monocarbonsäure. Sie entsteht durch einfache hydrolytische Aufspaltung des die Ketogruppe tragenden Fünfrings und zeigt selbst bei oraler Zufuhr, eine starke oestrogene Wirkung.

Komplizierter verläuft die Aufspaltung des Equilenins (III). Sie führt zu zwei diastereomeren Säuren, der oestrogen hochwirksamen α -Bisdehydro-doisynolsäure (IV α), deren Methyläther unter dem Namen Fenocyclin bekannt geworden ist, und der unwirksamen β -Säure (IV β). MIESCHER und Mitarbeitern gelang die Totalsynthese der Bisdehydro-doisynolsäuren sowie von zahlreichen Homologen, Ana-



logen und Substitutionsprodukten, wobei interessante Beziehungen zwischen Konstitution und Wirkung gefunden wurden.



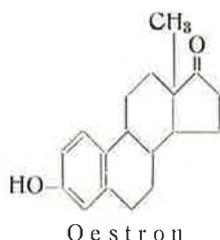
Kürzlich glückte auch die Totalsynthese von im mittelständigen Ring stärker hydrierten Säuren. Die α -Monodehydro-doisynolsäure (V) erreicht in der Wirkung die α -Bisdehydro-doisynolsäure. Säuren vom Doisynolsäuretypus weisen 4 Asymmetriezentren auf, folglich sind hier 16 optische Isomere und 8 Racemate zu erwarten. Eines dieser Racemate (VI) vom Smp. 181—182°, das auf zwei Wegen gewonnen wurde, übertrifft alle anderen Monocarbonsäuren an Wirksamkeit und stellt ein Diastereomer der Doisynolsäure (II) aus Oestron dar. Sterisch scheint den höchstwirksamen Säuren (im Gegensatz zu den oestrogenen Hormonen) cis-Konfiguration der Substituenten des Carboxyls und Äthyls am Ring C zuzukommen. Diese Forschungen befinden sich in voller Entwicklung und lassen noch weitere interessante Ergebnisse erwarten.

E. Herzog

Sitzung vom 12. Mai 1947

W. E. Bachmann, *The Synthesis of Polycyclic Compounds*

Diese Sitzung war von der Swiss-American Foundation for Scientific Exchange, also letzten Endes von den amerikanischen Tochterfirmen der schweizerischen chemischen Industrie finanziert. Der Vortragende sprach über die Synthese des Geschlechtshormons Oestron und verwandter Körper.



Der Vortrag war eine sehr konzentrierte Zusammenfassung einer Reihe von Arbeiten, welche Prof. BACHMANN mit verschiedenen Mitarbeitern im «Journal of the American Chemical Society» in den Jahren 1940 bis 1946 veröffentlicht hat.

E. Herzog

Sitzung vom 21. Mai 1947

H. W. Thompson (Oxford), *Anwendung der Ultrarotspektroskopie in der Chemie*

Die Ultrarotspektroskopie erfaßt den Wellenbereich von etwa 1μ bis 30μ . Man hat sie schon lange zum Studium organisch-chemischer und biologischer Probleme herangezogen, aber die Aufnahme und Auswertung der Spektrogramme war eine sehr zeitraubende Angelegenheit. Für den praktischen Gebrauch benötigte man ein selbstregistrierendes Instrument, und auch dieses lieferte zunächst nur sehr unübersichtliche Kurven, verursacht durch Überlagerung des Emissionsspektrums des als Lichtquelle verwendeten Nernststiftes, der Absorptionsspektren des Wasserdampfes und der Kohlensäure, die in wechselnden Mengen in der Luft enthalten sind und welche man niemals ganz ausschließen kann, und des Absorptionsspektrums der untersuchten Substanz. Dieses ließ sich wohl auswerten, wenigstens für die stärkeren Absorptionslinien, aber schwächere Linien entgingen leicht der Beobachtung. Diese Schwierigkeiten wurden durch das Doppelstrahlspektrometer überwunden, bei dem von der gleichen Lichtquelle zwei Strahlenbündel ausgehen, welche auf gleich langen Wegen auf zwei verschiedene Thermosäulen geleitet werden. Die hier entstehenden Ströme werden verstärkt und dann auf eine WHEATSTONSche Brücke geleitet. Man mißt das Verhältnis von geschwächtem und ungeschwächtem Strahl in Prozenten und erhält direkt die Kurve Absorption/Wellenlänge. Diese ist sehr übersichtlich und für analytische Zwecke vorzüglich geeignet. Verschiedene organische Produkte, dar-

unter auch mit chemischen Mitteln schwer zu trennende Isomere, sind ohne weiteres zu erkennen und auch in Gemischen auseinanderzuhalten. Wo immer eine Absorptionsbande vorhanden ist, die mit keiner der übrigen Mischungsbestandteile kollidiert, genügt eine Absorptionsmessung bei der betreffenden Wellenlänge zur quantitativen Bestimmung. So kann man Benzol in Cyclohexan bestimmen, und so sind während des Krieges Tausende von Proben von Flugzeugbenzin und von Kautschuk sehr schnell untersucht worden. Ferner dient die Ultrarotspektroskopie zu Konstitutionsbestimmungen, da die einzelnen Absorptionsbanden den Schwingungen von bestimmten Atomen oder Atomgruppen zugeordnet werden können. Z. B. entspricht der Schwingung der $>C=C<$ -Gruppe einer Bande bei 1640 cm^{-1} , diejenige des Benzolringes einer Bande bei 670 cm^{-1} .

Isomere unterscheiden sich immer. Merkwürdig ist das Verhalten der Disubstitutionsprodukte des Benzols. Alle Orthodisubstitutionsprodukte haben eine Bande bei 750 cm^{-1} alle Metasubstitutionsprodukte eine Bande bei 780 cm^{-1} und alle Paradisubstitutionsprodukte eine Bande bei 810 cm^{-1} , einerlei welches die Substituenten seien. Dies erklärt sich dadurch, daß alle in Betracht kommenden Substituenten sehr viel schwerer als das Proton sind. Bei der Berechnung der Schwingungsfrequenzen kann man sie mit Unendlich einsetzen und bekommt richtige Resultate.

Die Ultrarotspektroskopie kann auch Auskunft geben über den Polymerisationsgrad, über das Vorhandensein von Wasserstoffbrücken usw. Man hat sie für physiologische Probleme herangezogen.

Verwendet man statt der Thermosäulen als Indikatoren Bolometer und statt der photographischen Registrierung einen Elektronenoszillographen, dessen fluoreszierender Schirm etwa 15 Sekunden (die Zeit, welche zur einmaligen Aufnahme des ganzen Ultrarotspektrums erforderlich ist) nachleuchtet, so kann man von Fall zu Fall ein Instrument zusammenstellen, welches schnell genug anspricht, um chemische Reaktionen, wie z. B. die Entstehung angeregter Atome, visuell zu verfolgen.

Noch aufschlußreicher sind Versuche im Ultrarot mit polarisiertem Licht an Kristallen. Man erhält auf diese Weise zwei Absorptionskurven für zwei aufeinander senkrecht stehende Schwingungsebenen. Diese geben addiert die Schwingungskurve im nicht polarisierten Licht. Auf diese Weise erhält man wertvolle Aufschlüsse über die Richtung der einzelnen Schwingungen, über die schwingenden Massen und über die Atomkräfte.

E. Herzog

Extraits Referate Relazioni

Analytische Chemie / Chimie analytique

Die Beugung der Elektronen und ihre Anwendungen. J. J. TRILLAT, *Experientia* **3**, 85—95 (1947). — Die durch Potentialgefälle beschleunigten Elektronen haben eine kleinere Wellenlänge als Röntgenstrahlen. Die röntgenographische Methode kann deshalb durch die elektronische erweitert und vervollständigt werden. Diese ergibt namentlich interessante Aufschlüsse über die Art und den Zustand von Körperoberflächen. Nach kurzer Besprechung der experimentellen Technik wird auf einige Beispiele eingegangen, bei denen die elektronische Analyse ähnlich wertvolle Dienste leistet wie das Studium der Materie mittels Röntgenanalyse, Spektroskopie und RAMAN-Effekt. Es wird in besondern das Studium kristalliner Strukturen und ihrer Veränderungen, von metallischen Niederschlägen, der Oxydation und Adsorption an Oberflächen, der Auswirkung des

Polierens und des Oberflächenzustandes von Fetten und Schmiermitteln, von gewissen physikalisch-chemischen Phänomenen und der inneren Struktur freier Moleküle in Gasen besprochen. Die elektronische Analyse zeichnet sich durch äußerst geringen Energieverbrauch (in der Größenordnung einiger Watt) und Substanzbedarf aus. Die Erscheinungen sind gewöhnlich sehr intensiv und lassen sich auf einem fluoreszierenden Schirm gut beobachten. Oft können selbst schnell verlaufende Zustandsänderungen direkt beobachtet werden.

Ch. Schweizer

Quantitative Trennung von Barium und Strontium. G. L. BEYER, W. RIEMANN, *Anal. Chem.* **19**, 35—7 (1947). Es handelt sich hier um eine Verbesserung der SKRABAL-NEUSTADTL'schen Doppelfällung von Bariumchromat. Die Nachprüfung dieser Methode durch die Verfasser ergab bei Bestimmungen an Proben, die 1 mmol Ba und 0 bis 5 mmol Sr

enthielten, 10—30fach größere Fehler als erwartet. Durch Einhalten bestimmter pH-Verhältnisse und Arbeitsbedingungen gelingt es, die Bestimmungsfehler auf 0,003 mmol und weniger herabzudrücken, bei einem Gehalt der Proben von 1,0 bis 0,01 mmol Ba und 10 mmol Sr, Cd, Ca, Co, Cu, Hg (II), Mg, Mn, Ni und Zn in Mengen von etwa 1 mmol stören nicht, während Be, Al und größere Mengen NO_3^- zu kleine Werte verursachen.
H. Forster

Die kolorimetrische Bestimmung der Sennagluco-side. W. KUSSMAUL, B. BECKER, Helv. Chim. Acta **30**, 59—63 (1947). — Nach den Verfassern sind alle früheren, auf Grund kolorimetrischer Messungen gemachten Angaben über den Gehalt an wirksamen Glucosiden der *Senna* einer Revision zu unterziehen, da die BORNTREAGER-Reaktion die in reduzierter Form vorliegenden Wirksubstanzen nicht erfaßt, sondern nur diejenigen, die nach der Glucosidspaltung bis zur Anthrachinonstufe oxydiert werden. Die Senna-Aglucone werden daher vor dem Kolorimetrieren in alkalischer Lösung mit einer 3prozentigen Wasserstoffperoxydlösung versetzt und auf dem Dampfbad erhitzt, wobei ein leuchtend weinroter Farbton von reproduzierbarer Stärke entsteht, der während etwa 30 Minuten beständig bleibt. Als Kolorimeter wurde ein Zeiß-Pulfrich-Photometer mit Filter S 53 oder ein «Weka»-Kolorimeter nach HAVEMANN (Hg-Linie 5460 Å) verwendet. Nach diesem Verfahren läßt sich der Gehalt an wirksamen Glucosiden in rohen Extrakten sowie in Präparaten (z. B. Dragées) bestimmen.
H. Forster

Feste Polyäthylenglycole (Carbowax-Verbindungen). Ihre Bestimmung in biologischem Material. C. B. SHAFER, F. H. CRITCHFIELD, Anal. Chem. **19**, 32—4 (1947). — Diese Verbindungen, von denen verschiedene höhere Glieder rein oder gemischt unter der Marke «Carbowax» in den Handel kommen, gelten als wenig toxisch. Die festen Produkte finden in verschiedenen pharmazeutischen Präparaten Verwendung. Da über die Absorptions- und Exkretionsbedingungen nur wenig bekannt ist, arbeiteten die Verfasser ein gravimetrisches sowie ein kolorimetrisches Verfahren aus zur Bestimmung von «Carbowax» in Blut und Exkreten. Bei der gravimetrischen Methode wird das Polyglycol in salzsaurer Lösung mit Kieselwolframsäure und BaCl_2 gefällt und der Niederschlag gegläht. Aus dem Glührückstand kann die Menge des Polyglycols errechnet werden. Bei der kolorimetrischen Methode wird das Polyglycol mit BaCl_2 und Phosphormolybdänsäure gefällt und der Niederschlag mit konz. H_2SO_4 digeriert. Die erhaltene Lösung wird verdünnt, neutralisiert und darin das Molybdän mit Phenylhydrazin kolorimetrisch bestimmt.
H. Forster

Kolorimetrische Bestimmung von DDT in Milch und fett-haltigem Material. M. S. SCHECHTER, M. A. POGORELSKIN, H. L. HALLER, Anal. Chem. **19**, 51—3 (1947). — Mit der gleichen Menge 95prozentigem Alkohol versetzte Milch wird mit dem Lösungsmittel Skellysolve B (Petroleumfraktion, Sdp. 60°—90° C) extrahiert, letzteres abdestilliert und der Rückstand in Chloroform aufgenommen. Dieses wird im Scheidetrichter nacheinander mit Na_2SO_4 — H_2SO_4 konz. und mit rauchender H_2SO_4 ausgeschüttelt, mit NaHCO_3 behandelt und das Chloroform auf dem Wasserbad abgedampft. Den Rückstand nitrirt man mit einer Nitrier-mischung und vollendet die Analyse nach der Methode von SCHECHTER (Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **17**, 704 (1945). Empfindlichkeit: 1 mg DDT pro Liter Milch.
H. Forster

Bestimmung von DDT in Milch aus dem organisch ge-bundenen Chlor. R. H. CARTER, Anal. Chem. **19**, 54 (1947). — Die zu untersuchende Milch wird im Scheidetrichter mit einer Mischung von Äther und Skellysolve B (Petroleum-fraktion, Sdp. 60°—90° C) extrahiert, das Lösungsmittel

auf dem Wasserbad verjagt und die letzten Spuren Wasser durch zweimaliges Zugeben und Wegdestillieren von Benzol entfernt. Den Rückstand nimmt man in Isopropanol auf, erhitzt mit Natrium am Rückfluß und zerstört das überschüssige Natrium mit Äthanol. Hierauf wird auf dem Wasserbad so weit wie möglich abgedampft, die Seifenlösung mit Wasser aufgenommen, mit H_2SO_4 angesäuert und filtriert. Das Filtrat wird wiederum mit einer Äther-Skellysolve-B-Mischung extrahiert und dann mit 2n KOH gegen Phenolphthalein alkalisch gemacht. Nach Ansäuern mit HNO_3 wird das Chlor nach einer der üblichen Methoden bestimmt.
H. Forster

Allgemeine chemische Technik Technique chimique générale

Trocknen mittels infraroter Strahlen. J. MAISONNEUVE, Rev. Aluminium **23**, 377—83 (1947). — Infrarote Strahlen können technisch erzeugt werden, indem entweder Drähte in elektrische Speziallampen (mit Reflektoren, wofür sich namentlich Gold, aber auch seine Legierungen mit Kupfer und Nickel eignen) durch Durchleiten von Strom oder aber Refraktoroberflächen mittels Gas- oder Ölbrennern erhitzt werden. Wenn nun diese Strahlen auf eine absorbierende Fläche auftreffen, verwandelt sich ihre Energie in Wärme. Diese Wärme hat in den letzten Jahren große Bedeutung zum schnellen Trocknen verschiedenartigster Stoffe (z. B. von Lacküberzügen, keramischen Produkten, Gemüse usw.) erlangt. Es wird nun gezeigt, daß auch elektrische Glühlampen verwendet werden können, die mit einem Aluminium-Spiegelbelag oder mit Reflektoren aus Aluminiumblech versehen sind. Sie werden in Trocken-kästen oder Heizzunneln zu größeren oder kleineren Gruppen zusammengestellt.
Ch. Schweizer

Die Anwendung infraroter Strahlen in der Textilindustrie. A. MATHIEU, Rayonne **2**, 26 (1946). — Die durch infrarote Strahlen erzeugte Wärme wird seit 1940 in den USA zur Trocknung von Textilien verwendet. Dieses Verfahren brachte nebst einer Verbesserung der qualitativen Eigenschaften auch eine Produktionssteigerung von 35 % infolge Zeitgewinns. Beachtenswert ist auch, daß der Wärmeverlust höchstens 1 % betrug, während er beim gewöhnlichen Trocknungsverfahren 70 % erreichen kann.
Ch. Schweizer

Allgemeine anorganische Industrien Industries inorganiques générales

Fluor-Chemie. E. T. MCBEE, Ind. Eng. Chem. **39**, 236—7 (1947). — Diese Abhandlung bildet die Einleitung der Märznummer von «Industrial and Engineering Chemistry», welche ausschließlich dem F gewidmet ist. Bekanntlich ist das Vorkommen von F in der Erdkruste dem von C, N und Cl vergleichbar. Während bis vor dem zweiten Weltkrieg die Herstellung des elementaren F wegen seiner außerordentlichen Reaktionsfähigkeit großen Schwierigkeiten begegnete, kann es jetzt im großen zu annehmbarem Preise erhalten werden (s. nächstes Referat). Da es bereits im Krieg ausgedehnte Verwendung fand, ist zu erwarten, daß fluorhaltige Produkte auch in der Friedenswirtschaft als neue und wertvolle Farbstoffe, Kunststoffe (Teflon siehe CHIMIA **1**, 66), Pharmazentika, Schmiermittel (die besonders gegen hohe Temperaturen widerstandsfähig sind), Gerbstoffe, Flußmittel (Metallurgie), Räuchermittel (Freon $12 = \text{CCl}_2\text{F}_2$ hat sich in Form der «aerosol bombs» zur Bekämpfung der Malaria durch Vertilgung der Stechmücken in Schiffen und Baracken bewährt), Schädlingsbekämpfungsmittel (Natriumfluoracetat wirkt gegen Nagetiere, während ein dem DDT analoges, fluorhaltiges Produkt als

Insektizid verwertbar ist), keimtötende Mittel, Feuerlöschmittel, Lösungsmittel (besonders geeignet zur Extraktion von Lösungen), feuerfeste Materialien, Wärmeübertragungsmittel (wofür sich besonders Fluorkohlenstoffe als geeignet erwiesen) usw. Eingang finden werden. Freon 12 ist auch wichtig für die Kälteindustrie und Luftkonditionierung. HF findet ausgiebige Verwendung in der Petroleumindustrie zur Herstellung von klopffesten Treibstoffen durch Alkylierung. Schwefelhexafluorid wird als wirksames Isoliermittel bei hohen Spannungen und in der Röntgentechnik verwendet. Es wird auch darauf hingewiesen, daß vielleicht gewisse Elemente aus Erzen oder andern Gemischen durch Verflüchtigung mit F herausgelöst werden könnten.
Ch. Schweizer

Fluorgewinnung, -handhabung und -entfernung. Ind. Eng. Chem. **39**, 243—888 (1947). — Die ersten dieser elf Abhandlungen behandeln die Elektrolysezellen, welche in letzter Zeit in Anlehnung an die der Chlorgewinnung entwickelt worden sind. Als vorteilhaft für die Fluorgewinnung hat sich die Elektrolyse bei 100°C einer Salzsäuremelze, bestehend aus $KF \cdot 2HF$, in Stahlzellen mit Kohleanoden bewährt. Die weiteren Artikel dieser Reihe behandeln die Komprimierung und Handhabung des Gases sowie die Maßnahmen gegen die unvermeidlichen giftigen Produkte und Nebenprodukte. Es ist gelungen, F in 3-, 5- und 12-Liter-haltigen Kupfer- und Nickelbomben unter Druck zum Versand zu bringen. Es bildet sich eine Fluoridschicht, die diese Metalle vor weiteren Angriffen schützt; selbst nach einem Jahr zeigten sich keine weiteren Korrosionserscheinungen. Zum Unschädlichmachen von im Großbetrieb anfallendem F wird dieses mit Kohlenwasserstoffgasen (z. B. Propan) verbrannt ($C_3H_8 + 10 F_2 \rightarrow 3 CF_4 + 8 HF$) und die dabei entstehenden sauren Produkte aus dem ungiftigen Fluorkohlenstoff durch Waschen mit Wasser und Natronlauge entfernt.
Ch. Schweizer

Ausbau der technischen Verfahren zur Gewinnung von Fluorkohlenwasserstoffen. Ind. Eng. Chem. **39**, 289—358 (1947). — Diese Abteilung umfaßt vierzehn Beiträge. Wir heben daraus hervor, daß zur Fluorierung von Kohlenwasserstoffen sowohl deren Dämpfe als auch das Fluorgas mit N verdünnt und dann zusammen über Kupfer, das mit einer feinen Schicht von AgF überzogen ist, geleitet werden. Dieses Verfahren dient zur Herstellung gerader oder verzweigter Fluorkohlenstoffe von C_2F_{10} bis zum $C_{16}F_{34}$ (es wird vorgeschlagen, bei vollständiger Substitution aller am Kohlenstoffskelett befindlichen Stellen durch F das Präfix «perfluor» zu verwenden, also C_4F_{10} = Perfluorbutan) sowie von Naphthenfluorkohlenstoffen von C_6F_{12} bis $C_{18}F_{36}$. Auch flüchtige Kohlenwasserstoffschmieröle wurden so fluoriert. Die Verwendung von CoF_3 als Fluorierungsmittel erleichtert die Lenkung der Reaktion und erhöht die Ausbeute. Trotzdem die Fluorierung meistens nicht billig ist, dürften die Fluorkohlenstoffe wegen ihrer Feuersicherheit und ihrer außerordentlichen Widerstandsfähigkeit gegen Hitze und Chemikalien weite Verbreitung in der Industrie finden. Diese Eigenschaften besitzen allerdings nur Substanzen, in denen zwei oder mehr Fluoratome am Kohlenstoffatom sitzen; Verbindungen mit Kohlenstoffatomen, an denen nur ein Fluoratom sitzt, sind gewöhnlich unbeständig und zerfallen in manchen Fällen spontan unter Freiwerden von HF. In der letzten Arbeit dieser Reihe wird noch die Gewinnung von Tetrafluoräthylen durch nichtkatalytische Zersetzung von Monochloridfluormethan



in indifferenten Röhren aus C, Ag oder Pt bei über 650°C beschrieben. Aus dem gasförmigen Tetrafluoräthylen wird dann durch Polymerisierung das Teflon erhalten.

Ch. Schweizer

Chemie des Fluors und der Fluorverbindungen. Ind. Eng. Chem. **39**, 359—434 (1947). — Im letzten Teil wird die Fluorchemie nochmals ausführlich in einundzwanzig Abhandlungen besprochen. Zuerst wird auf die Wirkung des freien F, dann auf das Verhalten von flüssigem, wasserfreiem HF gegenüber organischen Verbindungen und schließlich auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Fluorkohlenstoffen eingegangen. Dann werden die aromatischen Fluorkohlenstoffe und anschließend andere Fluorverbindungen behandelt. Zum Schluß wird noch auf die interessante Verwendung von F an Stelle von O_2 in Knallgasgebläsen hingewiesen, wodurch eine stärkere Wärmeentwicklung als mit O_2 erzielt wird.

Ch. Schweizer

Ann. Die oben erwähnten Abhandlungen über Fluor werden zusammen mit den in der Märznummer von «Anal. Chemistry» erscheinenden analytischen Arbeiten über Fluor von der American Chemical Society, 1155 16th St., N.W., Washington 6, D.C., U.S.A. in einem Sonderdruck zum Preise von 75 Cents herausgegeben werden.

Metallurgie / Métallurgie

Aluminium und Magnesium. J. D. SULLIVAN, Mining and Metallurgy **28**, 63—4 (1947). — Die Erzeugung von Hütten-Al und -Mg in den USA ist während des Krieges — zum größeren Teil mit staatlicher Unterstützung — bedeutend vergrößert worden. Bei Kriegsschluß ist die Produktion allerdings wieder erheblich zurückgegangen: verschiedene Betriebe wurden stillgelegt oder umgebaut. Es werden Produktionszahlen mitgeteilt. Ferner wird hingewiesen auf die technisch wichtigen Neuerungen auf dem Gebiet der Herstellung und Verarbeitung von Al und Mg, u. a. thermische Gewinnung von Mg, Herstellung von Tonerde aus einheimischen silikatreichen Rohstoffen, Aufarbeitung von Rotschlamm, Plattierwerkstoffe, Schweiß- und Lötverfahren, Al-Zn-Mg-Legierungen, Raffination und Kornverfeinerung von Mg-Schmelzen u. a. m.
A. Koller

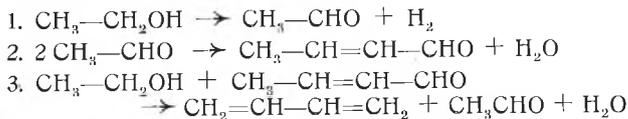
Leichtmetall in der Textil-Industrie. Light Metals **10**, 33—53 (1947). In der Textilindustrie finden Al-Legierungen Verwendung für die verschiedensten Zwecke, u. a. für Kettbäume und Spulen jeder Art und Größe in der Spinnerei, Wirkerei, Weberei wie auch für Geräte und Gefäße oder zur Auskleidung von Trögen in der Färberei und Bleicherei bei der Verarbeitung von Baumwolle, Kunstseide, Wolle, Seide oder bei der Viskosefabrikation. Dabei ist in manchen Fällen das geringe Gewicht ausschlaggebend, z. B. beim Hantieren mit Kettbäumen, und in anderen Fällen liegt der Schwerpunkt eher im Vermeiden einer Rostfleckenbildung. Es werden Beispiele angegeben für die hauptsächlichsten Anwendungsgebiete.
A. Koller

Aluminium in der Kautschuk-Industrie. Light Metals **10**, 57—68 (1947). — Al und Al-Legierungen finden ausgedehnte Verwendung für die verschiedensten Zwecke bei Herstellung und Verarbeitung von Kautschuk für Gefäße und Geräte aller Art bei der Gewinnung von Latex bei der Herstellung von Rohgummi beim Mischen, beim Formen und Vulkanisieren der daraus hergestellten Kautschukwaren. Ausschlaggebend für die meisten Anwendungen sind die ausgezeichnete chemische Beständigkeit und das geringe Gewicht und, im Gegensatz zu hölzernen oder eisernen Gerätschaften, gibt es keine Splitter und keinen Rost. Als Einschränkung gilt jedoch: Al verträgt sich nicht mit dem bei der Kaltvulkanisation gebrauchten Chlorschwefel.
A. Koller

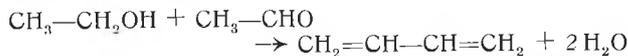
Allgemeine organische Industrien Industries organiques générales

Gewinnung von Butadien aus Alkohol. W. J. TOUSSAINT, J. T. DUNN, D. R. JACKSON, Ind. Eng. Chem. **39**, 120—5 (1947).

— Es war bekannt, daß schon vor dem Kriege das für die Herstellung synthetischen Kautschuks benötigte Butadien in Rußland aus Äthanol gewonnen wurde. Nähere Angaben, namentlich über die verwendeten Katalysatoren, waren aber nicht erhältlich. Wahrscheinlich wurde nach folgendem Schema gearbeitet:

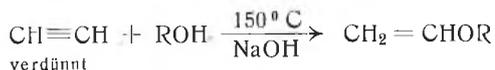


In den USA wurde nach Kriegsausbruch die Herstellung von Butadien aus Äthanol und Acetaldehyd nach folgender Gleichung aufgenommen:



Als Katalysator diente ein mit Tantaloxyd imprägniertes Silicagel, mit dem eine Ausbeute von etwa 67 % des verwendeten Äthanol erzielt wurde. Bei Verwendung der leichter zugänglichen Zirkonerde an Stelle von Tantaloxyd war die Ausbeute an Butadien nur unwesentlich erniedrigt. Als Nebenprodukte entstanden eine Anzahl Kohlenwasserstoffe, Aldehyde, Ketone, Ester, Äther, Alkohole usw. Davon wurden Äthylen, Butene, Äthyläther und Butanol in technischem Maßstab gewonnen. Ch. Schweizer

Vinyl-Alkyl-Äther. C. E. SCHILDKNECHT, A. O. ZOSS, C. MCKINLEY, Ind. Eng. Chem. **39**, 180—6 (1947). — Es wird die Literatur über die Herstellung der monomeren Verbindungen vom Typus $\text{CH}_2=\text{CHOR}$ (R = gesättigte Alkylgruppe, die ebenso wie die Vinylgruppe frei von Halogenen und andern Substituenten ist) besprochen und im besondern auf die Vinyl-methyl-, Vinyl-n-butyl- und Vinyl-isobutyl-äther eingegangen, welche nach dem Verfahren von REPPE (U.S.-Pat. 1 959 927, 22. 5. 1934):



gut zugänglich gemacht wurden. Ihre Polymeren werden besprochen und mit einigen Polyvinyl-Alkyl-äthern des Handels verglichen. Ch. Schweizer

Herstellung von Monoalkylbenzolen durch Alkylierung in der Dampfphase mit Kieselsäure-Tonerde-Katalysator. A. A. O'KELLY, J. KELLETT, J. PLUCKER, Ind. Eng. Chem. **39**, 154—8 (1947). — Unter Verwendung eines zwei Liter fassenden Druckgefäßes aus rostfreiem Stahl wurde Monoäthylbenzol aus Äthylen und Benzol sowie Isopropylbenzol (Cumol) aus Propylen und Benzol laboratoriumsmäßig hergestellt. Der Katalysator, der dem in Cracking-Prozessen verwendeten entspricht, war durch gemeinsame Ausfällung der wasserhaltigen Oxyde im Verhältnis von 9 Gewichtsteilen Kieselsäure zu 1 Teil Tonerde erhalten worden. Ch. Schweizer

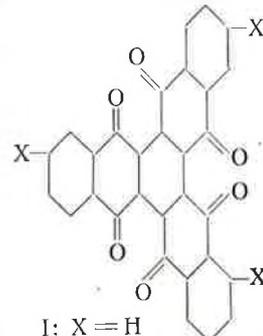
Farbstoff-, Textil- und Zellstoffindustrie Industries des matières colorantes, des textiles et de la cellulose

Sammelbericht über Pigmentdruck in den Kriegsjahren. P. WENGRAF, Textil-Rdsch. **2**, 125—31 (1947). — Ursprünglich beruhte der Zeugdruck auf mechanischem Aufkleben mit Albumin oder andern Klebstoffen von unlöslichen Farben (z. B. Metallpulvern, Chromgelb, Zinkweiß) auf das Gewebe. Später wurde dieser Pigmentdruck durch Auftragen von löslichen Farben, wie sie in der Färberei Verwendung finden, in den Hintergrund gedrängt. Die löslichen Farben konnten gegebenenfalls noch mit Beizen in der Faser gefällt und fixiert werden, wodurch die Reibechtheit wesentlich erhöht wurde. In neuester Zeit hat nun

aber der Pigmentdruck durch Anwendung von härtbaren Harzvorkondensaten und Cellulosederivaten als Fixiermittel erneutes Interesse gefunden. Es wird deshalb eine Übersicht über die in den letzten Jahren auf diesem Gebiet erzielten Fortschritte gegeben. Wo es allerdings auf höchste Reibechtheit ankommt, hat heute der Pigmentdruck immer noch nicht die Haftfestigkeit einer in das Innere des Gewebes eingedrungenen Farblösung erreicht. Auch der idealste Fall (wie Pigmente, die in der Faser entwickelt werden, z. B. die große Gruppe der unlöslichen Azofarbstoffe) läßt in dieser Beziehung zu wünschen übrig. Ch. Schweizer

Darstellung einiger substituierter Triphthaloyl-benzole als Ausgangsmaterialien für grüne Küpenfarbstoffe. H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, W. v. KRANNICHFELDT, Helv. Chim. Acta **30**, 816—38 (1947). — In analoger Weise wie beim Anthrachinon können auch vom Triphthaloyl-benzol (I) ausgehend

Derivate mit Farbstoff-Charakter erhalten werden. Unter den durch Reduktion substituierter Triphthaloyl-benzole dargestellten grünen Küpenfarbstoffen zeichnen sich das Anhydrochinhydron des β -Trimethoxytriphthaloyl-benzols (II) und ein durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf Triphthaloyl-benzol entstandenes uneinheitliches Halogenderivat durch besondere Farbstärke aus. Mit dem Trimethoxyderivat wird auf Wolle und Baumwolle ein starkes, schönes Gelboliv von guter Lichtechtheit, aber geringerer Sodakoch- und Chlorechtheit erhalten. Bei den Halogenderivaten wurde festgestellt, daß die Affinität zur Faser mit steigendem Halogengehalt zunimmt. Diese Affinität ist besonders gut gegenüber tierischen Fasern. Das Anhydrochinhydron des «Hexabromtriphthaloyl-benzols» ergibt ein kräftiges Grün; das Bad wird auch ohne Salzzusatz vollständig erschöpft. Ch. Schweizer



I: X = H
II: X = OCH₃

Die Wirkung von Schwefelsäure auf Gespinnstfasern. R. HALLER, Textil-Rdsch. **2**, 39—44 (1947). — Ungefähr ebenso alt wie das Behandeln von Baumwollgeweben mit konzentrierten Ätzalkalien nach MERCER (Mercerisieren) ist das weniger allgemein bekannte Behandeln mit konzentrierten Säuren. Mit diesem Verfahren wurden in letzter Zeit namentlich in der Schweiz recht wertvolle Effekte erzielt («Transparent», «Opal» usw.). Es wird nun festgestellt, daß (entgegen der Erwartung) die vegetabilischen Fasern gegenüber Säuren auch hoher Konzentrationen widerstandsfähiger sind als animalische. Wo aber die Säure zur Desorganisation der Faser ansetzt, tritt eine Lockerung des fibrillären Gefüges der Faser durch Zersetzung einer Kittsubstanz ein, lange bevor die Fibrillen und Rindenzellen angegriffen werden. Dies kann ohne jede mechanische Beanspruchung zu Faserbrüchen führen. Ch. Schweizer

Arzneimittel, Gifte, Kosmetika und Riechstoffe Produits pharmaceutiques, substances toxiques, produits cosmétiques et parfums

Stand und Bedeutung der Silikose in der Schweiz als wichtigste Berufskrankheit. F. ZOLLINGER, F. LANG, Vjschr. naturf. Ges. Zürich **92**, 63—4 (1947). — Die Silikose, die heute in der Schweiz wichtigste Berufskrankheit, stellt eine Erkrankung der Lungen dar. Sie kommt durch eine mehr oder weniger lang andauernde Inhalation von SiO₂-

Staub zustande. Gefährdet sind alle Arbeiter, die in quarzhaltigem Staubmilieu beschäftigt sind, in der Schweiz vor allem Mineure bei Stollen- und Tunnelbauten, die Sandstrahler, Steinbrucharbeiter, Gußputzer, Steinhauer, ferner die Arbeiter in gewissen Abteilungen der keramischen und der Putzmittelindustrie, die Feilenschleifer, Ofenarbeiter usw. Ein sicheres Heilmittel fehlt bis anhin; das Hauptgewicht der Bekämpfung dieser Erkrankung liegt in prophylaktischen Maßnahmen technischer (Verhütung der Einatmung von SiO_2 -Staub) und medizinischer (ärztliche Untersuchung) Natur.

Ch. Schweizer

Die Behandlung der Silikose mit Aluminium-Pulver. D. W. CROMBIE, J. L. BLAISDELL und G. MACPHERSON. Canadian Medical Association Journal **50**, 318—28 (1944). — Bei Versuchen zur Behandlung von Silikose, insbesondere als Vorbeugungsmaßnahme, wurden in einer Reihe von Fällen beachtliche Heilerfolge erzielt (Besserung der Kurzatmigkeit, von Husten und Müdigkeit), während in anderen Fällen bei Leuten, die SiO_2 -Staub ausgesetzt waren, mindestens keine Verschlimmerung eingetreten war. Eine durch Silikose verursachte Veränderung des Lungengewebes kann aber durch Einatmen von Al-Staub nicht mehr rückgängig gemacht werden.

A. Koller

Aluminium-Therapie der Silikose. P. S. BAMBERGER, Industrial Medicine **14**, 477—9 (1945). — Sowohl Al-Pulver wie auch Al-Hydroxyd sind wirksam als Vorbeugungsmittel gegen Silikose. Al-Hydroxyd ist eher noch vorteilhafter als Al-Metall-Pulver, weil es die Atemwege weniger reizt.

K. Koller

Über den Wirkungscharakter verschiedener Antibiotika in vitro. W. SCHULER, Experientia **3**, 110—1 (1947). — Ebenso wie die Wirkung des Penicillins zerfällt die des Streptomycins in eine Latenz- und in eine Wirkphase. Die Antibiotika Tyrothricin, Tyrocidin-HCl, Gramacidin-HCl (aus *Bacillus brevis*), Gliotoxin (aus *Penicillium timbratum*) und Patulin (aus *Penicillium patulum*) zeigen dagegen, je nach Bakterienart, den Wirkungscharakter der Sulfonamide oder den der Desinfizienzien.

Ch. Schweizer

Über Alliin, die genuine Muttersubstanz des Knoblauchöls. A. STOLL, E. SEEBECK, Experientia **3**, 114—5 (1947). — Aus Knoblauch, der von alters her nicht nur als Gewürz und Nahrungsmittel, sondern auch als Volksheilmittel bei den verschiedensten Erkrankungen dient, wurde in reiner Form das Alliin von der Bruttoformel $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{N}_2\text{S}_2$ erhalten, das in feinen, farb- und geruchlosen Nadeln kristallisiert und unter Zersetzung und Aufschäumen bei 163—165° C schmilzt. Diese Substanz selbst ist gegen Bakterien unwirksam, ergibt aber beim Abbau durch das spezifische Begleitenzym Alliinase das antibakteriell stark wirksame Allicin, das durch weitere Zersetzung die flüchtigen, stark riechenden Allylsulfide liefert.

Ch. Schweizer

Kautschuk und Kunststoffe Caoutchouc et autres matières plastiques

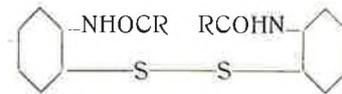
Emulsionspolymerisation von Dienkohlenwasserstoffen. H. W. STARKWEATHER und acht Mitarbeiter, Ind. Eng. Chem., Ind. Ed. **39**, 210—22 (1947). — Es wird versucht, einen Überblick über die wesentlichsten in den Du-Pont-Laboratorien von 1935—1942 durchgeführten Forschungen über die Emulsionspolymerisation von konjugierten Dienkohlenwasserstoffen (namentlich Butadien) zu kautschukartigen Polymeren zu geben. Diese können je nach den Herstellungsbedingungen und Zusätzen die verschiedenartigsten Eigenschaften haben. Es werden die Methoden angegeben, welche zum Studium der Auswirkung dieser Faktoren dienen.

Ch. Schweizer

Kontinuierliche Herstellung von Butadien-Styrol-Polymerisaten. J. J. OWEN, C. T. STELLE, P. T. PARKER, E. W. CARRIER, Ind. Eng. Chem., Ind. Ed. **39**, 110—3 (1947). — Beim Einstufenverfahren wurden Butadien, Styrol, die Eigenschaften des Polymerisates beeinflussenden Zusätze, Emulgatoren, Katalysatoren und Wasser in Druckgefäße eingefüllt und dann bei etwa 43° C (110° F) umgerührt, bis die gewünschte Umwandlung erreicht war. Durch Aufteilung in eine fünfstufige Arbeitsweise konnte nun aus dem Verfahren ein kontinuierliches gemacht werden. Zwischen den einzelnen Stufen können notwendig werdende Ergänzungen der Zusätze vorgenommen werden.

Ch. Schweizer

Weichmachen von GR-S und natürlichem Kautschuk. A. R. DAVIS, Ind. Eng. Chem., Ind. Ed. **39**, 94—100 (1947). — Ähnlich wie natürlicher Kautschuk werden auch Butadien-Styrol-Polymerisate durch Kneten und Erwärmen plastischer gemacht. Dieser Vorgang wird begünstigt durch Zusatz gewisser 0,0'-Diacylaminodiphenyl-Disulfide



beim Kneten in der Wärme von GR-S. Einige davon zeigen auch mit natürlichem Kautschuk die gleiche Wirkung.

Ch. Schweizer

Eine neue Verbindungsart für Leichtmetalle. A. VON ZEERLEDER, Interavia, Querschnitt der Weltluftfahrt **2**, 31—4 (1947). — Im Lauf der letzten Jahre sind in den USA und in England wie auch in der Schweiz neue Verfahren entwickelt worden zur dauerhaften Verbindung von Leichtmetall mit Metall- und Nichtmetall-Werkstoffen unter Verwendung von Bindemitteln auf Kautschuk- oder Kunstharz-Basis. Das in der Schweiz verwendete Araldit-Kunstharz ergibt ausgezeichnete Festigkeitswerte für den Temperaturbereich von -50° bis gegen +100°. Dieses Kunstharz härtet aus ohne Anwendung von Druck; die Aushärtungstemperatur beträgt 160—200°. Die Haftfestigkeit der Verbindungen ist außer dem Bindemittel noch von verschiedenen Umständen abhängig, z. B. von der Blechstärke, Größe der Überlappungsfläche, Art der Lastverteilung usw. Diese Verbindungsart ist außer für Blechüberlappungen auch anwendbar auf Kapillarfügen und Hül- sen, ähnlich wie beim Lötten.

A. Koller

Landwirtschaft, Gärungsgewerbe, Lebensmittel und Hygiene Agriculture, fermentations, denrées alimentaires et hygiène

Über die Filtration von pektinhaltigen Säften in der Getränkeindustrie. G. WEITNAUER, Schweiz. Brauerei-Rdsch. **58**, 19—27, 41—3 (1947). — Nach Besprechung der Grundlagen des Filtrationsprozesses wird auf eigene Versuche über den Einfluß des Pektingehaltes der zu filtrierenden Flüssigkeiten (wässrige reine Pektinlösungen, Obstsäfte und Weine) eingegangen. Die in allen natürlichen Säften in variierenden Mengen vorhandenen Pektinstoffe wirken sich ungünstig auf die Filtration aus. Infolge Adsorption im Filter wird die Filterleistung herabgesetzt, andererseits kann aber auch das Filter für Mikroorganismen durchlässig werden. Ferner erschwert die trubstabilisierende Wirkung der Pektine die Klärung und vergrößert die abzufiltrierende Trubmenge. Außerdem können die Pektine zu Nachtrübungen führen, so daß nachträglich der Filterprozeß wiederholt werden muß. Die Pektine sollten also vor der Filtration durch pektinspaltende Enzyme, wie z. B. Pektinolyse, abgebaut werden.

Ch. Schweizer

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Kommentar zur Pharmacopoea Helvetica, Editio Quinta. Bearbeitet von R. EDER †, J. BÜCHI, H. FLÜCK und H. KAESERMANN. 948 Seiten, Selbstverlag des Schweiz. Apotheker-Vereins, Zürich 1947, Fr. 60.— Halbleinen. — Der Benutzer der Ph.H.V. ist auf einen Kommentar angewiesen, sei es zur Erklärung von Vorschriften oder Vorgängen bei der Herstellung, Prüfung, Aufbewahrung und Verarbeitung von Arzneimitteln oder zur Interpretation von nicht eindeutigen Vorschriften. Das Werk wurde seit langem erwartet, da bereits zehn Jahre seit dem Erscheinen der Pharmakopöe verstrichen sind. Prof. EDER übernahm die Ausarbeitung des chemischen Teiles, Prof. BÜCHI den galenischen, Prof. Flück den pharmakognostischen Teil. Leider hat Prof. EDER seine Arbeit nicht vollenden können, er starb im Mai 1944 unerwartet. Die Bearbeitung wurde dann unter der Leitung von Prof. BÜCHI fortgesetzt und der chemische Teil von Dr. KAESERMANN fertiggestellt. Die Arbeit wurde von zahlreichen Wissenschaftlern unterstützt und gefördert und heute liegt ein hervorragendes Werk vor, das als Hilfsmittel und Nachschlagewerk für Apotheker, Pharmaziestudierende, Ärzte, Chemiker und alle Unternehmen, die sich mit der Herstellung, der Prüfung und dem Vertrieb von Arzneimitteln befassen, unentbehrlich ist. H. Mohler

Einführung und Anleitung zu wissenschaftlichem Denken und Arbeiten. Von J. SPIELER. 192 Seiten, Verlag O. Walter AG., Olten 1946, Fr. 9.— gebunden. — Das vorliegende Buch dient als Wegleitung für die wissenschaftliche Arbeitsweise und füllt hier eine Lücke aus, denn auch das wissenschaftliche Arbeiten muß gelernt sein. Im allgemeinen bildet sich der Wissenschaftler im Lauf der Jahre ein eigenes System aus, das meist erst nach vielem Suchen und manchen Irrwegen erhalten wird. Durch das Studium dieses flüssig geschriebenen Buches erhält er aber viele Anregungen, die geeignet sind, seinen Weg abzukürzen, denn es behandelt alle Fragen von Grund auf, wobei die verschiedenen akademischen Berufe und deren Studium erörtert werden. Zahlreiche Hinweise erhält auch der Student, es gibt ihm Aufschluß, wie er Vorlesungen hören soll, über Stoffsammlung, Stoffbearbeitung und Durchdringung, über die Niederschrift einer Abhandlung, den wissenschaftlichen Stil, über Zitation usw. Dann wird in einem besonderen Abschnitt der «Weg aus der Werkstatt», der Verkehr mit dem Verleger und mit den Fachkollegen behandelt, ferner «Wissen und Glauben», «Ehrfurcht vor der Wissenschaft» und zum Schluß «Im Dienst der Wahrheit», also ein Buch, das von reicher eigener Erfahrung zeugt und bestens empfohlen werden kann. H. Mohler

Ein neues kosmisches Weltbild. Von A. GASSER. 54 Seiten, Verlag Paul Haupt, Bern 1946, Fr. 3.50 kartoniert. — Dem Verfasser gelingt es in kurzer und anschaulicher Form, seine in Heft 24 der Mitteilungen der Naturwissenschaftlichen Gesellschaft Winterthur (1945) streng physikalisch-mathematisch entwickelten Gedankengänge einem weitem Leserkreis zugänglich zu machen. Prof. Dr. A. GASSER gelangt zu einer wesentlich modifizierten Sterntheorie, die ihm gestattet, von einem kosmischen Wasserstoffnebel ausgehend, die Entstehung der Sonne, die Abspaltung der Planeten, das Rätsel der Perihelverschiebung des Merkurs, die Bildung der chemischen Elemente, die Herkunft der Atomenergie sowie endlich die Rückwandlung des Sternes in einen kosmischen Nebel zu deuten. In einem Anhang sind für den mathematisch Interes-

sierten die für die Beweisführung notwendigen Formeln zusammengestellt. H. Forster

Contribution to the Knowledge of the Influences of Gonadotropic and Sex Hormones on the Gonads of Rats, par J. H. GAARENSTROOM et S. E. DE JONGH. Format A5, 164 pages avec illustrations et planches, Elsevier Publishing Company, Inc., Amsterdam; broché fl. h. 8.— — L'Elsevier Publishing Company à Amsterdam publie des monographies sur les progrès réalisés dans la recherche aux Pays-Bas pendant la guerre. Dans cette série vient de paraître le volume précité consacré à l'étude des relations entre hormones gonadotropiques et sexuelles, en ce qui concerne le développement des gonades chez le Rat. Il est impossible de résumer en quelques mots les intéressantes conclusions des auteurs sur les relations d'interdépendance entre hormones gonadotropiques et sexuelles. — En dehors d'un exposé de leurs propres travaux, les auteurs y publient aussi des résumés d'autres travaux d'endocrinologie (qui ne sont pas limités au domaine des hormones sexuelles), effectués de 1939 à 1944 aux Pays-Bas. E. Cherbuliez

Elektrochemie. Von A. STIEGER. Erster Teil: Theoretische Grundlagen. 138 Seiten und 23 Abbildungen im Text, Rascher Verlag, Zürich 1947. — Dieses vor kurzem erschienene Werk gibt uns in klarer sauberer Darstellung eine Einführung in die Ionentheorie der Elektrolyte. In einem ersten Abschnitt (Grundvorstellungen und Grundbegriffe der Elektrochemie) erfahren der elektrische Feldbegriff und die die Feldkräfte verursachenden Teilchen eine eingehende Darstellung. Diese präzise Begriffsabgrenzung erscheint dem Verfasser mit Recht notwendig für das Verständnis der in einem zweiten Abschnitt (Die Ionenreaktionen und die Ionen-gleichgewichte) diskutierten Verhältnisse an Elektrolytlösungen. Hier finden wir auch einen kurzen Abriss über die neuere Auffassung von Säuren und Basen, nämlich der von LOWRY und BROENSTED entwickelten Theorie, wonach gewissermaßen die wäßrigen Säure-Basen-Lösungen einen Spezialfall darstellen, des viel allgemeiner formulierbaren Säure-Basen-Begriffes, der auch Säure-Basen-Reaktionen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln einschließt. Der Verfasser zeigt, daß sowohl die Säure-Basen-Reaktion wie auch die Redox-Systeme sich unter einheitlichen Gesichtspunkten zusammenfassen lassen. Die beiden letzten Abschnitte des Buches beinhalten «Die Elektrode», ihre Arten und Berechnung und die «Elektrostatische Lösungstheorie», welche ausreichend diskutiert und mit der klassischen Lösungstheorie verglichen wird, wodurch der didaktische Wert des Buches noch erhöht wird. Der gesamte behandelte Stoff wird sehr bereichert durch anschauliche graphische Darstellungen über den Neutralisationsvorgang sowie auch durch die zahlreichen Tabellen am Schluß des Buches. In mathematischer Hinsicht werden keine großen Anforderungen gestellt. Besonders dankbar wird der lernende Leser die Durchrechnung zahlreicher Beispiele empfinden.

Wenn wir die zwanglose Folge unserer wissenschaftlichen Buchliteratur verfolgen, so werden wir es als besonders begrüßenswert ansehen, daß nach MOHLERS «Elektronentheorie der Chemie» und «Optische Methoden des Chemikers» die Reihe der physikalisch-chemischen Monographien weiter wächst mit dem soeben erschienenen Buch von A. STIEGER, das besonders der Studierende als wertvolle Bereicherung seiner Studienliteratur empfinden wird. Abschließend sei noch die sorgfältige Drucklegung des Werkes hervorgehoben. H. Schaltegger

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

(Nach den Mitteilungen des eidgenössischen Amtes für geistiges Eigentum)

Zweite Hälfte Februar 1947

Kl. 3 c, Nr. 247177—79, 3. VIII. 45. Verfahren zur Herstellung eines 4-Chlor-phenyläthers. J.R. Geigy AG., Basel.

Kl. 7 d, Nr. 247188, 4. VIII. 44. Verfahren und Einrichtung zur Klimatisierung von Lager- und Aufenthaltsräumen auf praktisch konstante Temperatur und Feuchtigkeit. Carba Aktiengesellschaft, Bern-Liebefeld.

Kl. 11 a, Nr. 247194, 21. IX. 44. Elektrischer Ofen zum Schmelzen von Glas. Aktieselskabet Moss Glasvaerk, Moss (Norwegen). Priorität: Norwegen, 24. IX. 43.

Cl. 14 a, n° 247195, 2. VIII. 45. Procédé de production de gaz combustible. Leone A. Fossati, Genève.

Kl. 24 a, Nr. 247212, 10. IV. 43. Haltbares Veredlungsbad zum Imprägnieren von cellulosehaltigem Textilgut. Heberlein & Co. AG., Wattwil.

Kl. 29 d, Nr. 247221, 11. XI. 44. Verfahren und Vorrichtung zum Abscheiden von Staub aus Luft. Ventilator AG., Goethestraße, Stäfa.

Kl. 36 m, Nr. 247223, 8. IX. 43. Verfahren zur Herstellung von Kalkaluminatschlacken mit Kieselsäuregehalten von mindestens 9,5 %, die für die Verarbeitung auf Aluminiumoxyd geeignet sind. Aktieselskabet Norsk Aluminium Company, Oslo (Norwegen).

Kl. 36 m, Nr. 247224, 8. IX. 43. Verfahren zur Herstellung von Kalkaluminatschlacken mit höchstens 9,5 % Kieselsäure, die zur Weiterverarbeitung auf Aluminiumoxyd geeignet sind. Aktieselskabet Norsk Aluminium Company, Lökkeveien 9, Oslo (Norwegen).

Cl. 36 m, n° 247225, 12. I. 45. Procédé de fabrication d'alumine à partir de bauxite. Compagnie de Produits Chimiques et Electrometallurgiques Alais, Froges & Camargue, Paris. Priorité: France, 2. III. 44.

Kl. 36 o, Nr. 247226, 14. X. 43. Verfahren zur Herstellung von Vitamin C. Chinoin gyógyszer és vegyszeti termékek gyára r. t. (Dr. Kereszty & Dr. Wolf), Ujpest, und Dr. Zoltan Földi, Abrányi Emilut 10, Budapest II.

Kl. 36 o, Nr. 247227, 7. VIII. 45. Verfahren zur Herstellung eines guanidinkarbonsauren Esters. Dr. chem. Werner Grimm, Pratteln.

Kl. 36 o, Nr. 247228, 7. XII. 45. Verfahren zur Herstellung von Glukose-6-phosphat. F. Hoffmann-La Roche & Co Aktiengesellschaft, Basel. Priorität: Großbritannien, 22. XII. 44.

Kl. 36 o, Nr. 247229, 20. XII. 45. Verfahren zur Herstellung von Aryldizyandiamiden. Imperial Chemical Industries Limited, London. Priorität: Großbritannien, 10. V. 44.

Kl. 36 o, Nr. 247230, 8. II. 46. Verfahren zur Darstellung von Di-(chlorphenyl)-trichloräthan. Merck & Co. Inc., Rahway. (N. J., Ver. St. v. A.). Priorität: Ver. St. v. A., 22. II. 45.

Kl. 36 o, Nr. 247231, 7. XII. 45. Verfahren zur Herstellung von Phosphorsäure-dibenzylester-monoanilid. F. Hoffmann-La Roche & Co Aktiengesellschaft, Basel. Priorität: Großbritannien, 22. XII. 44.

Cl. 41, n° 247232, 28. I. 44. Procédé de régénération du caoutchouc vulcanisé et dispositif pour la mise en œuvre de ce procédé. S.I.C., Société Industrielle du Caoutchouc S.A., et Georges L'Eplattenier, Fleurier.

Cl. 41, n° 247233, 23. IV. 45. Procédé de fabrication d'un produit synthétique remplaçant le cuir. Société Salpa Française, Paris. Priorités: France, 7. IV. et 12. VI. 41.

Kl. 41, Nr. 247234, 6. XII. 45. Amino-formaldehyd-Harz enthaltendes Gemisch und Verfahren zur Herstellung desselben. William Walker & Sons Limited, Bolton (Großbritannien).

Kl. 41, Nr. 247235, 29. IX. 44. Verfahren zur Herstellung von Fäden, Filmen usw. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Cl. 43, n° 247236, 30. X. 44. Procédé pour l'épuration de l'eau. Pista S.A., Genève.

Cl. 44 d, n° 247238, 25. II. 46. Procedimento per ottenere una patina color verde smeraldo su oggetti metallici, per procedimento chimico, senza impiego di colori. Luciana Lenzin, Minusio-Locarno.

Cl. 60, n° 247260, 23. X. 45. Dispositif de contrôle du remplissage des doseurs dans une machine à doser une masse pâteuse. Kustner Frères & Co S.A., Genève.

Kl. 75 a, Nr. 247272, 7. XI. 45. Röhrenerhitzer für Gase, insbesondere Hochofenwind. Escher Wyß Maschinenfabriken Aktiengesellschaft, Zürich.

Kl. 81, Nr. 247288, 30. VIII. 45. Hohlkörper aus einem elastischen Kunststoff, insbesondere Polyvinylchlorid. Rudolf Bachmann, Zürich.

Cl. 81, n° 247289, 6. IX. 45. Procédé de fabrication d'éléments en matériau élastique thermoplastique et élément fabriqué selon ce procédé. Fritz Schneider, La Chaux-de-Fonds.

Kl. 96 b, Nr. 247304, 9. II. 45. Anordnung zur Lagerung von umdrehenden Trommeln. F. L. Smidth & Co., Kopenhagen. Priorität: Dänemark, 17. I. 44.

Kl. 81, Nr. 247291, 25. X. 45. Verfahren zur Verformung von wärmeerhärtendem Material. Franz Carl Goldhard, London, und Daniel Dan Prens, Denham (Buckinghamshire, Großbritannien). Priorität: Großbritannien, 29. VI. 44.

Kl. 84, Nr. 247292, 25. III. 43. Vorrichtung zum Brechen und Zerkleinern von Gut verschiedener Härte. Patentverwertungs-G.m.b.H. «Hermes», Berlin. Priorität: Deutsches Reich, 26. III. 42.

Cl. 97, n° 247309, 28. XII. 43. Distributeur-doseur de fluide. Société Nouvelle de Capitalisation, Champex. Priorité: France, 20. V. 42.

Cl. 101 c, n° 247312, 18. VI. 45. Installation pour le pompage de liquide au moyen d'air comprimé. Jean-Paul Polouektoff, Paris. Priorité: France, 7. VI. 44.

Kl. 108 a, Nr. 247316, 11. XI. 43. Verdampfer für Absorptionskälteapparate und Verfahren zur Herstellung desselben. — Aktiebolaget Elektrolux, Stockholm. Priorität: Schweden, 27. XI. 12.

Kl. 114 f, Nr. 247339, 9. III. 46. Verfahren zum Verbrennen von in dampfförmigem Zustand befindlichen Kohlenwasserstoffen mit nicht leuchtender Flamme. N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Niederlande). Priorität: Niederlande, 31. V. 44.

Cl. 116 h, n° 247342, 12. XI. 45. Procédé pour la préparation de bromo-formiate de calcium. Cunha Reis, Limitada, Lisbonne. Priorité: Portugal, 16. XII. 44.

Cl. 116 h, n° 247343, 27. XI. 45. Procédé de préparation d'une solution pour l'ondulation indéfrisable des cheveux. César Ryser, Lausanne.

Kl. 116 h, Nr. 247344, 29. XI. 45. Verfahren zur Herstellung eines neuen Kondensationsproduktes des Sulfathiazols. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Cl. 116 i, n° 247345, 22. IV. 44. Appareil de désinfection. Caroline Wydooghe née Craps et Charles Hcrquelle, Bruxelles.

Kl. 116 i, Nr. 247346, 5. II. 46. Sterilisierapparat. Arnold Scheuchzer, Zürich.

Zusatzpatent

Kl. 43, Nr. 247378 (217501), 13. IV. 45. Vorrichtung zum Mischen von Flüssigkeiten in zueinander bestimmbareren Mengen. Fritz Hottinger, Ing., Basel. A. Ebert

Die wirtschaftliche Bedeutung der chemischen Industrie in Basel

Unter diesem Titel ist soeben eine Arbeit von Dr. H. BAUMGARTNER in der von L. V. FURLAN und E. SALIN herausgegebenen Reihe der Staatswissenschaftlichen Studien erschienen¹, der wir im Hinblick auf die hervorragende Stellung der Basler chemischen Industrie in der schweizerischen Wirtschaft eine ausführliche Besprechung widmen. Die Arbeit umfaßt folgende Hauptabschnitte:

- I. Die chemische Industrie in Basel
- II. Die Bedeutung der chemischen Industrie in Basel
- III. Der Produktionswert der chemischen Industrie als Gradmesser ihrer wirtschaftlichen Bedeutung.

I. Die chemische Industrie in Basel

Die führende Stellung, die die chemische Industrie Basels im Wirtschaftsleben dieses Kantons und in der gesamten Schweiz einnimmt, ist allgemein anerkannt. Wenn man nach den Gründen sucht, die dieser Industrie zu einer solchen Vorzugsstellung im kleinen, exzentrischen Wirtschaftsgebiet Basels verholfen haben, ist es unerläßlich, sich zunächst eine begriffliche Bestimmung der chemischen Industrie zu geben und ihre Aufgabe zu umschreiben. Die Aufgabe dieser Industrie besteht darin, «die vorhandenen Rohstoffe rationell auszuwerten und häufig vorkommende Stoffe in solche umzuwandeln, die seltene Güter ersetzen, sowie Neustoffe zu schaffen».

Die *moderne chemische Industrie* begann mit der Herstellung künstlicher Farbstoffe, nachdem man sich vorher animalischer und vegetabilischer Farben wie Purpur, Cochenille, Indigo, Krapp, verschiedener Farbhölzer usw. bediente. Bald entstand ein ungeheurer Bedarf an künstlichen Farbstoffen, und da hohe Gewinne erzielt wurden, stieg die Produktion, besonders in Frankreich und England, rasch an. Die Oxydationslehre LAVOISIERS, die Benzoltheorie von KEKULE und HOFMANN sowie die Entdeckung des «dynamoelektrischen» Prinzips und der Dynamomaschine förderten die systematische Entwicklung der Chemie und deren technische Anwendung. Durch die Umstellung der Produktion von Wolle und Leinen auf Baumwolltextilien stieg der Großbedarf an Chemikalien in England stark an. Die Bleichmittel der Textilindustrie sowie Seifen- und Waschmittelproduktion verschlangen neben der Glasindustrie ungeheure Mengen an Soda, die nach einem synthetischen Verfahren riefen («Leblanc-Sodaprozeß»).

¹ Verlag A. Francke AG., Bern 1947. Umfang 197 Seiten, mit 31 Tabellen und 8 Tafeln, kartoniert Fr. 14.—.

In England bot die ausgebaute Textilindustrie eine besonders gute Grundlage für die Entwicklung der chemischen Industrie, und mit der ersten Leuchtgasanlage erhielt England auch die Grundlage für die Teerfarbenfabrikation, den Steinkohlenteer.

Die *organisch-chemische Industrie* entwickelte sich jedoch nicht in England, sondern in Deutschland und in der Schweiz, trotzdem hierfür keine günstigen Verhältnisse vorlagen.

In der Schweiz fehlten für eine solche Industrie die notwendigen Rohstoffe, wie Kohlen, Schwefelkies, Erdöl und Erdgas. Die Rohstofflager waren weit entfernt, der Transportweg daher lang und teuer. Der einheimische Markt war wohl vielseitig, aber eng und wenig ausbaufähig; zudem mußten höhere Löhne als anderswo bezahlt werden. Wenn die chemische Industrie sich in der Schweiz dennoch entwickeln konnte, so sind nach BAUMGARTNER eine Reihe von Gründen dafür anzuführen.

Die Schweiz verfügte schon lange über eine Textilproduktion, die auf Export eingestellt war und die mit den damit verbundenen Ausrüstungsgewerben (Färberei, Druckerei, Appretur und Bleicherei) enorme Mengen an Farben und Chemikalien benötigte.

Die Entwicklung in Basel. In Basel wurde die Teerfarbenproduktion im Jahre 1859 (drei Jahre nach der Erfindung des ersten Teerfarbstoffes durch PERKIN) von dem aus Lyon stammenden Seidenfärber ALEXANDER CLAVEL aufgenommen². Günstig wirkte sich für die weitere Entwicklung die Lage der Stadt aus, die schon in der Mitte des 19. Jahrhunderts ein wichtiges Handels-, Verkehrs- und Finanzzentrum darstellte, und in diese Zeit fiel auch der Beginn der Freihandelsära und der Abschluß der «Lateinischen Münzunion», die beide den Export begünstigten.

Basel bot als Standort der Farbenindustrie mehrere Vorteile: Billiges Kapital, das von zahlreichen Bankinstituten der Stadt zur Verfügung gestellt wurde. Basels Grenzlage, wodurch keine teuren Inlandstransporte nötig wurden. Im nahen Elsaß und in der badischen Nachbarschaft standen billige Arbeitskräfte zur Verfügung, und die nahen elsässischen Textilfabriken erleichterten den Absatz der Fabrikate. Ein weiterer günstiger Umstand lag in

² Andere chemische Industrien hatten schon vorher in der Schweiz Fuß gefaßt; so wurde z. B. 1778 in Winterthur die erste Schwefelsäurefabrik der Schweiz gegründet.

der Patentsituation. Während die Schweiz als einziger europäischer Staat im Jahre 1860 noch keinen Erfinderschutz kannte, stand die französische Patentgesetzgebung der Entwicklung der Teerfarbenindustrie entgegen. So verlangte man 1861 in Mülhausen für 1 kg Fuchsin, das in der Schweiz für 475 Fr. erhältlich war, 1000 Fr. Solche Preisdifferenzen öffneten den Basler Fabriken Absatzmärkte des bisherigen französischen Exports.

Die Basler Unternehmen waren wissenschaftlich orientiert, und die Hochschulen der Schweiz, an denen Wissenschaftler von internationalem Ruf lehrten, beteiligten sich frühzeitig am Ausbau exakter Forschungsarbeit und schulten die künftigen Betriebschemiker. Bei den Arbeitern wurden dagegen besondere Fähigkeiten nicht vorausgesetzt, so daß die chemische Industrie Arbeitskräfte aus verschiedenen Berufszweigen aufnehmen konnte. Die enge Verbundenheit von Wissenschaft und Technik hat sich in der Folge immer mehr vertieft.

Durch sanitärische Verordnung sahen sich die Fabriken gezwungen, ihre Werke an die Peripherie der Stadt zu verlegen, wobei der Rhein als Vorfluter für die Abwässer sich günstig auswirkte. Mit der Schiffbarmachung des Rheines bot sich in Basel ein weiterer Vorteil, indem wichtige Güter (Kohle und andere Rohstoffe) auf dem billigen Wasserweg herangeschafft werden konnten; andererseits diente der Rhein flußabwärts für den Abtransport einer Reihe von Chemikalien.

Während das *Zentrum der Teerfarbenindustrie* von Anfang an in Basel war, konzentrierte sich die in den neunziger Jahren entwickelte *elektrochemische Industrie* in den Kraftzentren im Wallis und Tessin. Schließlich entwickelte sich ein dritter Zweig, die *pharmazeutische Industrie*.

Tendenz zum Großbetrieb. Durch günstige Produktions-, Investitions- und Absatzbedingungen konnte sich die chemische Industrie zur heutigen Blüte entwickeln. Immer mehr zeichnete sich jedoch eine Tendenz zum Großbetrieb ab, wofür nachfolgende Gründe verantwortlich gemacht werden.

1. Die Produktion chemischer Fabrikate, besonders der Markenartikel, setzt durch die oft jahrelange Forschungsarbeiten, die meist ebenfalls Jahre beanspruchende Umsetzung der Laboratoriumsversuche in die Praxis, den ständigen Umbau und Neubau der Apparaturen sowie durch die Wahrung und den Ausbau des Patentbesitzes einen ausgedehnten, weit differenzierten, kapitalstarken Betrieb voraus.

2. In gleicher Richtung weist die Absatzorganisation. Der Teerfarbenverkauf z. B., besonders der hochqualifizierter Produkte, eignet sich nicht für den Zwischenhandel, sondern verlangt direkten Kontakt zwischen Konsument und Produzent. Die Abnehmer werden persönlich durch Vertreter der Farbenfabriken besucht, denen Techniker zur fachmän-

nischen Beratung folgen. In den pharmazeutischen Betrieben werden von Medizinern, Chemikern, Apothekern und Graphikern Werbeschriften zusammengestellt, die mit den Präparatemustern bei persönlichem Besuch der Ärzte und der Wiederverkäufer abgegeben werden.

3. Schließlich wurde die Tendenz zum Großbetrieb durch die unerläßliche Verlegung von Teilfabrikationen ins zoll- oder devisengeschützte Ausland verstärkt.

Die Konzentrationsbewegung war schon frühzeitig zu beobachten. 1863 übernahm die Extraktfabrik *J. R. Geigy* die 1859 durch *J. J. Müller-Pack* gegründete Anilinfabrik. 1873 ging *Clavels* chemische Fabrik in das Eigentum der Firma *Bindschedler & Busch* über, die 1884 in eine Aktiengesellschaft unter dem Namen *Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel* umgewandelt wurde. 1898 wurden von ihr durch Fusion die Anilinfabrik *A. Gerber & Co.* und im Jahre 1908 die Basler Chemische Fabrik mit ihren Werken in Kleinhüningen und Monthey aufgenommen. 1918 übernahm *Durand-Huguenin* die Chemische Fabrik *E. Stickelberger & Co.*

Die Schwierigkeiten während des ersten Weltkrieges (Rohstoffmangel, Mangel an Zwischenprodukten, Transportschwierigkeiten) führten am 15. April 1915 zum Zusammenschluß der *schweizerischen Farbstoff-Konsumenten* (VSFK). Als die Konkurrenz des Auslandes immer stärker wurde, gelang es, den bis dahin erfolgreichsten Betriebszweig, die Teerfarbenindustrie, zu einer Verständigung zu bringen, indem sich im September 1918 die drei größten Basler Teerfarbenwerke: *Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel*, *J. R. Geigy AG.* und die *Chemische Fabrik vorm. Sandoz* zu einer Interessengemeinschaft zusammenschlossen. Die *Interessengemeinschaft* hat zum Ziel: gemeinschaftliche Arbeit auf wissenschaftlichem, technischem und kommerziellem Gebiet, statt Konkurrenzierung gegenseitige Unterstützung, Austausch von Erfahrungen und Verbesserungen in den Fabrikationen.

Durch die Interessengemeinschaft wurde die Selbständigkeit der Unternehmungen gewahrt, und die besonderen Verkaufsorganisationen blieben bestehen. Der rückwirkend auf den 1. Januar 1918 auf fünfzig Jahre abgeschlossene Vertrag umfaßt die gesamte Produktion. Der Reingewinn wird zusammengelegt und auf die Kontrahenten im Verhältnis *Gesellschaft für Chemische Industrie* 52 %, *Geigy* und *Sandoz* je 24 % verteilt. Das Grundkapital dieser «IG»-Firmen betrug anfänglich 21,5 Mill. Fr. und erhöhte sich bis zum Jahre 1940 auf 37,5 Mill. Fr. Die IG gründete gemeinsame Werke in Amerika, Italien und England. Die erweiterte Produktionskapazität mußte notwendigerweise zu zwischenstaatlichen Vereinbarungen führen, die neben privatwirtschaftlichen auch volkswirtschaftlichen Vorteil brachten.

II. Die Bedeutung der chemischen Industrie in Basel

Es wurde bereits erwähnt, daß der Schwerpunkt der gesamten chemischen Produktion in Basel liegt, trotzdem Basel-Stadt der kleinste aller Schweizerkantone ist und weniger als 1% der Gesamtfläche der Schweiz ausmacht. Von 1929 bis 1939 erhöhte sich die Zahl der Chemiarbeiter in der gesamten Schweiz um 5,16 %, in Basel aber um 24,55 %; 1929 überflügelte in Basel die chemische die Textil-Industrie.

Tabelle 1
Betriebe der chemischen Industrie

Gruppe	Schweiz	Basel	
	absolut	absolut	in %
<i>Chemische Industrie</i>	1204	119	9,88
Salze, Säuren, Düngemittel	77	2	2,60
Verdichtete Gase	23	1	4,35
Elektrochemische Produkte	27	1	3,70
Teerfarben	15	6	40,00
Heilmittel, Riechstoffe	213	26	12,21
Farbwaren, Lacke	163	17	10,43
Seifen, Kerzen	362	36	9,94
Wachswaren	18	1	5,56
Technische Fette	237	26	10,97
Leim, Gelatine	18	2	11,11
Stärke, Dextrin	15	1	6,67
Sprengstoffe	11	—	—
Zündhölzchen	10	—	—
Zelluloid	4	—	—
Linoleum	3	—	—
Künstliche Edelsteine	8	—	—

Über die Betriebe der chemischen Industrie gibt Tab.1 Aufschluß, aus der man den starken Anteil Basels an den gesamtschweizerischen Teerfabriken erkennt. Inzwischen wurde die Teerfarbenindustrie in der Schweiz überholt von der pharmazeutischen Branche, die nun in bezug auf die Beschäftigungszahl an erster Stelle steht.

In der chemischen Industrie der Schweiz waren 1939 total 14 364 Arbeiter beschäftigt, d. h. nicht ganz 2 % der insgesamt in der Schweiz gezählten 735 839 Arbeiter. Für Basel macht jedoch die Zahl der 4947 Chemiarbeiter 34 % der in der Gruppe Industrie und Handwerk gezählten Arbeiter aus.

Aktienkapital. Das im Jahre 1940 eingetragene Nominalkapital der schweizerischen chemischen Industrie betrug rund 173 Mill. Fr., dem ein solches von 46,7 Mill. Fr. im Kanton Basel-Stadt gegenübersteht. Nach Tab. 2 beträgt das Nominalkapital der schweizerischen chemischen Industrie 8,4 % des eingetragenen Gewerbe- und Industriekapitals der Schweiz, während für Basel allein dieser Anteil 26,9 % entspricht.

Außenhandel. Die volkswirtschaftliche Bedeutung der chemischen Industrie tritt erst richtig in Erscheinung, wenn die Produktion in Betracht gezogen wird.

Tabelle 2
Aktiengesellschaften mit eingetragenem Kapital nach Kapital und Zweck, Ende 1940

	Nominal-Kapital (1000 Fr.)	Eingetragenes Nominalkapital (1000 Fr.)	
	Schweiz	Basel	%
A. Urproduktion	18 113	—	—
B. Gewerbe und Industrie	2 058 664	149 847	7,3
1. Nahrungs- und Genußmittelindustrie	205 267	17 033	8,3
2. Bekleidungsindustrie	65 889	2 388	3,6
3. Baugewerbe*	157 827	11 355	7,2
4. Textilindustrie	203 982	45 226	22,2
5. Papier- u. Lederindustrie	71 249	13 011	18,3
6. <i>Chemische Industrie</i>	172 959	46 695	26,9
7. Maschinen- und Metallindustrie	475 552	11 338	2,4
8. Polygraphische Industrie	47 478	2 801	5,9
C. Handel	4 352 563	1 267 071	29,1
D. Verkehr	389 471	28 948	7,4
E. Andere Zwecke**	38 360	3 845	10,0
Total	6 857 171	1 449 711	21,1

* Baugewerbe inkl. Steine, Erden, Holz
** Unterhaltung, Bildung, Gesundheit, Sport

Eine amtliche Produktionsstatistik über diesen Industriezweig besteht nicht, weshalb von BAUMGARTNER die amtliche Außenhandelsstatistik herangezogen wurde. Daraus ergibt sich, daß die chemische Industrie sich rasch zu einer führenden Exportindustrie der Schweiz entwickelt hat. Im Jahre 1892 betrug der Exportwert 2,8 % der Ausfuhrwerte, 1920 bereits 9,4 und 1939 19,7 %. Die schätzungsweise Verteilung des Chemikalienexportes auf die einzelnen Betriebszweige ist für das Jahr 1939 in Tab. 3 zusammengestellt. Der Gesamtexport betrug in diesem Jahr 1298 Mill. Fr., so daß der Chemikalienexport 20,4 % beträgt³. Aus einem Vergleich der Außenhandelsüberschüsse der verschiedenen Exportindustrien zeigt sich, daß die chemische Industrie im Jahre 1939 die schweizerische Handelsbilanz um 126,5 Mill. Fr. aktiviert hat. Der Wert der eingeführten Rohstoffe betrug 28,4 Mill. Fr., der der Fabrikateausfuhr 225,1 Mill. Fr., weshalb sich, wenn man von den inländischen Rohstoffen absieht, ein Veredelungswert von 226,7 Mill. Fr. oder 89 % ergibt. Dabei wurden allerdings auch einheimische Rohstoffe, wie Salz, Gips, Holz usw., verwendet. Die wichtigsten Ausgangsstoffe (Kohle, Schwefelkies usw.) fehlten jedoch. Somit ist der fast zehnfache Veredelungswert mit häufig vorkommenden und billigen Rohstoffen dank der Forschungsarbeit und unter Ausnützung schweizerischer Wasserkräfte und des Kapitals erzielt worden.

³ Die Differenz zum Wert von 19,7 % beruht auf der unterschiedlichen Fassung des Begriffes «Chemische Industrie» in den verschiedenen Statistiken.

Tabelle 3
Chemikalienexport der Schweiz im Jahre 1939

Chemische Betriebszweige	Mill. Fr.
Salze, Säuren, Düngemittel	12,2
Verdichtete Gase	0,005
Elektrochemische Produkte	7,8
Teerfarben (plus Anteil Chemikalien)	154,9
Heilmittel, Riechstoffe	75,0
Farbwaren, Lacke, Tinte, fotogr. Produkte	2,1
Seifen, Kerzen, Wasch- und Putzmittel	3,0
Wachsarten	0,009
Technische Fette, Wichse, Kitt	2,9
Leim, Gelatine	1,7
Stärke, Dextrin und andere Klebstoffe	1,8
Sprengstoffe, Schießpulver, Feuerwerk- artikel	1,4
Zündhölzchen, Zündkerzen	0,002
Zelluloid	0,5
Linoleum, Kunstleder, Wachstuch	1,0
Künstliche Edelsteine, Perlen	0,2
	264,516

Was nun den baslerischen Anteil am Chemieexport betrifft, so dürfte er sich nach einer Schätzung von BAUMGARTNER für 1939 auf 180—190 Mill. Fr. beziffern, woraus sich ein Anteil Basels am schweizerischen Chemieexport von rund 70 % errechnen läßt.

Die Bedeutung der chemischen Industrie im Wirtschaftsgebiet von Basel. Die Bedeutung der chemischen Industrie in Basel kommt schon an den vielgestaltigen und mächtigen Bauten längs des Rheines zum Ausdruck. Die eidgenössische Betriebszählung von 1939 gibt 119 chemische Betriebe im Kanton Basel-Stadt an. Über die Zahl der Beschäftigten der

Tabelle 4
Beschäftigte der wichtigsten Industriezweige von Basel

Industriezweige	1929	1939
	Total	Total
Nahrungsmittelindustrie	3793	4151
Textilindustrie	5600	2370
Konfektion, Ausrüstung	5241	5789
Baugewerbe	11140	8833
Metall- und Maschinenindustrie	7170	5569
Chemische Industrie	5558	7406

Zu- oder Abnahme seit 1929 in Prozenten

Industriezweige	Total
Nahrungsmittelindustrie	+ 9,44
Textilindustrie	— 57,68
Konfektion, Ausrüstung	+ 10,46
Baugewerbe	— 20,71
Metall- und Maschinenindustrie	— 22,33
Chemische Industrie	+ 33,25

Tabelle 5

Durchschnittliche Stundenverdienste der Arbeiter in städtischen Verhältnissen nach Erwerbszweigen und Arbeiterkategorien, Oktober 1944

Erwerbszweige	Stundenverdienste in Rappen			
	Gelernte Arbeiter	Angelernte ungelernete Arbeiter	Frauen	Jugendliche
Chemische Industrie	228	198	124	94
Textilindustrie	206	169	115	84
Industrie der Bekleidungs- und Ausrüstungsgegenstände	220	172	116	83
Nahrungs- und Genußmittelindustrie	224	187	107	85
Papier- und Lederindustrie	227	184	107	77
Graphisches Gewerbe	266	177	113	76
Holzindustrie	207	160	110	91
Metall- und Maschinenindustrie	209	177	118	94
Uhrenindustrie und Bijouterie	258	205	152	112
Industrie der Erden und Steine	213	181	118	100
Gewerbliche Betriebe versch. Branchen	212	170	114	78
Handel	219	179	124	73
Private Verkehrsanstalten	234	181	—	—
Total	223	181	121	89

wichtigsten Industriezweige von Basel orientiert Tab. 4. Man erkennt, daß 1939 7406 Personen in der chemischen Industrie beschäftigt waren, und daß zweifellos ein erheblicher Teil der durch die Krise in der Textilindustrie stellenlos gewordenen Personen in der chemischen Industrie einen neuen Erwerb fanden.

Von großer Bedeutung sind die *sozialen Verhältnisse* in einem Industriezweig. In Tab. 5 sind die Stundenverdienste der Arbeiter und in Tab. 6 die Monatsgehälter der Angestellten in städtischen Verhältnissen nach Erwerbszweigen und Arbeiter- bzw. Angestellten-Kategorien für Oktober 1944 angegeben. In dieser Zusammenstellung sind die Lohnerhöhungen nach Abschluß des Gesamtarbeitsvertrages nicht einbezogen. Man erkennt aber, daß die Lohnverhältnisse in der chemischen Industrie einem Vergleich mit anderen Berufsgruppen durchaus standhalten; und besonders auffallend sind die relativ hohen Löhne der angelernten und ungelernen Arbeiter, die höher sind als in der Metall- und Maschinenindustrie, und mit denjenigen der Uhrenindustrie an der Spitze stehen.

Pflege der Betriebsgemeinschaft. In der Industrie setzt sich allgemein immer mehr die Erkenntnis durch, daß es nicht darum geht, den «Verkauf menschlicher Arbeit» zu regeln, sondern ein Vertrauensverhältnis zwischen Arbeitgeber und Arbeitnehmer zu schaffen.

Tabelle 6

Durchschnittliche Monatsgehälter der Angestellten nach Erwerbszweigen, Angestellten-Kategorien und Geschlecht in städtischen Verhältnissen, Oktober 1944

Erwerbszweige	Monatsgehälter in Franken							
	Kat. 1*		Kat. 2		Kat. 3		Kat. 4	
	m.	w.	m.	w.	m.	w.	m.	w.
Chemische Industrie	683	461	547	381	460	305	577	380
Textilindustrie	706	426	501	328	401	302	602	351
Industrie der Bekleidungs- und Ausstattungsgegenstände	648	415	451	300	362	260	543	333
Nahrungs- und Genussmittel	704	417	521	333	387	256	589	345
Papier- und Lederindustrie	676	415	512	330	397	308	582	339
Graphisches Gewerbe	674	425	487	318	399	251	604	325
Holzindustrie	613	412	433	314	346	223	546	335
Metall- und Maschinenindustrie**							622	331
Uhren und Bijouterie	692	426	474	350	391	284	614	356
Industrien der Erden und Steine	645	378	533	315	390	239	588	322
Gewerbliche Betriebe verschied. Branchen	590	426	428	269	348	207	509	307
Handel	661	407	433	289	373	242	516	306
Banken, Versicherungen	627	418	510	360	505	279	593	381
Priv. Verkehrsanstalten	675	386	536	332	462	288	552	339
Total	652	415	481	306	411	258	574	326

* Kategorie 1: Qualifizierte, selbständig arbeitende Angestellte mit abgeschlossener Berufslehre oder beendigem Studium (Buchhalter, Techniker, Werkmeister usw.). Kategorie 2: Nicht selbständig arbeitende Angestellte mit Berufslehre oder besonderen Kenntnissen (Hilfsbuchhalter, Zeichner usw.). Kategorie 3: Hilfsangestellte (Magaziner, Bilddiener usw.).

** Für die dem Arbeitgeberverband Schweiz. Metall- und Maschinenindustrieller angeschlossenen Betriebe wurden Kinderzulagen und Gratifikationen nicht berücksichtigt; die Angaben sind nicht nach Kategorien aufgeteilt.

Auf diesem Wege sind in den chemischen Großunternehmungen *Arbeiterkommissionen* gebildet worden, die von den Arbeitern gewählt werden. In den Kommissionssitzungen werden Fragen der Lohngestaltung, der Arbeitszeit, der Betriebsverbesserungen, der Einführung sozialer Einrichtungen usw. behandelt. Die Betriebsleitung erhält so Einblick in die Sorgen und Nöte ihrer Belegschaft, und die Arbeiter können sich davon überzeugen, wie Vorschläge und Beschwerden erwogen und behandelt werden. In den als periodische Publikationen erscheinenden Hauszeitschriften erhalten Arbeiter Einblick in die Tätigkeit ihrer Kollegen und durch Aufsätze über wirtschaftliche Zusammenhänge wird das Interesse des Arbeiters für seine Arbeit und den Betrieb geweckt und gefördert; mit dem gleichen Zweck wurden Firmensport, Firmenchöre, gemeinsamer Besuch von Veranstaltungen usw. eingeführt. Für Laboranten und Kaufleute sind Ausbildungskurse eingerichtet worden.

Gesamtarbeitsvertrag. In dem kürzlich abgeschlossenen Gesamtarbeitsvertrag ist das Bestreben zu erkennen, eine demokratische Arbeitsgemein-

schaft zu schaffen, und seit dem Jahre 1918 ist die Arbeit in der Basler chemischen Industrie nicht mehr durch Streiks unterbrochen worden. Als Kontrahenten in diesem am 1. Januar 1945 abgeschlossenen Arbeitsvertrag stehen den sechs Chemieunternehmen: *Ciba Aktiengesellschaft, Sandoz AG., J.R. Geigy AG., F. Hoffmann-La Roche & Co. AG., Durand & Huguenin AG.* und *Chemische Fabrik Schweizerhall*⁴, fünf Gewerkschaften gegenüber, nämlich:

Schweizerischer Textil- und Fabrikarbeiter-Verband (STFV),

Schweizerischer Verband evangelischer Arbeiter und Angestellter (SVEA),

Schweizerischer Verband christlicher Textil- und Bekleidungsarbeiter (SVCTB),

Schweizerischer Metall- und Uhrenarbeiter-Verband (SMUV),

Landesverband Freier Schweizer Arbeiter (LFSA).

Den Arbeitgebern schwebte vorerst ein Friedensabkommen ähnlich demjenigen in der Maschinen- und Metall-Industrie vor. Die Verhältnisse liegen hier jedoch anders. Während in letzterer Industrie mehr als 200 Firmen mit ihren Verschiedenheiten zu berücksichtigen waren, handelte es sich bei der Basler chemischen Industrie um eine kleine Zahl von Großunternehmen auf engem Raum, in denen, im Gegensatz zu den in der Metall- und Maschinenindustrie vorherrschenden Akkordvergütungen, Stundenlöhne die Regel sind. Mit dem Abschluß des in der Studie ausführlich behandelten Gesamtarbeitsvertrages wurde bezweckt, den Arbeitsfrieden zu sichern, und die Arbeitsbedingungen aus dem Bereich der politischen Polemik herauszunehmen.

Aufträge und andere Wirtschaftszweige. Die chemische Industrie vermittelt auch indirekte Arbeit. Die Totalsumme aller an Basler Unternehmen vergebene Aufträge (Betriebsmaterial, Baumaterial, Pack- und Büromaterial usw.) betrug 1937 24 Mill. Fr. Wird angenommen, daß die Summe durchschnittlich 30% Lohnkosten enthält, dann hätte die chemische Industrie rd. 1500 weiteren Personen Arbeit verschafft.

Interessant ist auch der *Energieverbrauch*. Die *Ciba* allein verzeichnete 1941 einen Verbrauch von über 12 Mill. kWh., einen Gasverbrauch von 466 137 m³ und einen Wasserverbrauch von 889 737 m³ Stadtwasser und 4 659 400 m³ Fabrikwasser, das sind zusammen mehr als ein Drittel des gesamten Wasserkonsums der Stadt Basel. Ferner verbrauchte das gleiche Unternehmen monatlich 10–12 000 t Dampf, 1200 t Brennmaterial und 1500 t Eis.

Das gesamte Areal der sieben größten chemischen Fabriken in Basel beträgt 56,7 ha, d. h. 4% der bebauten Fläche der Stadt.

Einkommensschafferin. Die Lokalzahlungen der chemischen Industrie Basels lassen sich nur annä-

⁴ Diese Firmen sind dem Verband Basler Chemischer Industrieller (VBCHI) angeschlossen.

hernd ermitteln. Als Betriebsjahr diente 1937, das zwar etwas weit zurück liegt, andererseits aber ein normales Vorkriegsjahr darstellt. Die Summe (Einkommen der Arbeiter und Angestellten, Zahlungen an lokale Lieferanten) betrug 63,2 Mill. Fr. In dieser Summe ist ein Betrag von 24,0 Mill. Fr. an lokale Lieferanten eingeschlossen, dem ein Arbeitseinkommen von 8,93 Mill. Fr. entspricht. Somit beträgt das Primäreinkommen 48,1 Mill. Fr., was ein Achtel des Arbeitseinkommens des Stadtkantons Basel ausmacht.

III. Der Produktionswert der chemischen Industrie als Gradmesser ihrer wirtschaftlichen Bedeutung

Eine allgemeine schweizerische Produktionsstatistik gibt es, wie wir gesehen haben, nicht, und Produktionsstatistiken für Teilgebiete der Wirtschaft sind meist neuern Datums. Für eine mengenmäßige Erfassung der chemischen Produkte fehlen daher die nötigen Voraussetzungen, weshalb BAUMGARTNER eine Berechnung der *Produktionswerte* der chemischen Industrie durchführte.

Vorerst wurde ein Vergleich mit dem Wert der *deutschen chemischen Produktion* vorgenommen, der sich auf Schätzungen des deutschen Institutes für Konjunkturforschungen stützt (Tab. 7). Für das Jahr 1926 hat J. HIRSCH den Nettowert der chemischen Industrie mit 1,4 Mrd. RM. berechnet, dem ein Brutto-Produktionswert von 3,6 Mrd. RM. gegenübersteht. Die Lohnsumme erreichte 1936 bei der deutschen chemischen Industrie rund 24 % des Umsatzes. Multipliziert man also den gesamten Arbeitsverdienst mit 4 oder 5, so erhält man annähernd den Produktionswert der deutschen chemischen Industrie. Die Exportquote dieser Industrie ist jedoch klein, sie betrug 1936 18,7 %.

Der *schweizerische* Exportanteil der chemischen Industrie dürfte hingegen um ein Mehrfaches höher sein. Im Gegensatz zu Deutschland, wo es rentabel war, auch billige Massengüter herzustellen, ist die chemische Industrie der Schweiz vorwiegend auf die Fabrikation von Qualitätsprodukten angewiesen. Deshalb kommt BAUMGARTNER zum Schluß, daß der Prozentsatz der Lohnquote am Produktionswert un-

Tabelle 7

Produktionswert und Arbeitsverdienst in der deutschen chemischen Industrie

	Produktionswert in Mrd. RM.	Beschäftigte	Arbeitsverdienst		Produktionswert pro Arbeiter und technischen Angestellten RM.
			Arbeiter und techn. Angestellte Mill. RM.	kaufmännische Angestellte Mill. RM.	
1925	3,2	316 832	704	.	10 100
1929	4,8	452 984	1 019	153	10 596
1933	2,8	249 011	580	117	11 245
1936	4,2	468 479	906	140	8 955

ter dem deutschen (durchschnittlich 21 %) liegen müsse; er wird zwischen 13—15 % geschätzt. Die Lohnsumme müßte daher mit rund 7 multipliziert werden, um zum Produktionswert zu gelangen. Für einige Jahrfünfte findet BAUMGARTNER so die Werte der Tab. 8.

In Berücksichtigung dessen, daß in Basel hauptsächlich die mechanisch durchorganisierten, kapitalintensiven Großbetriebe konzentriert sind, und daß speziell in Basel die arbeitsexensiven Teerfarben und pharmazeutischen Großbetriebe ihren Standort haben, kommt BAUMGARTNER zum Schluß, daß der Arbeitsanteil am Produktionswert in der Basler chemischen Industrie größer sein muß als außerhalb Basels. Die Arbeitslohnsumme ist daher mit einem höheren Multiplikator zu vervielfachen, um zum Produktionswert zu gelangen; er wird auf 9 geschätzt. Unter dieser Annahme wurden die Produktionswerte der Tab. 9 erhalten. Danach ist der *Produktionswert* der Basler chemischen Industrie im Jahre 1937 63,1 % der gesamtschweizerischen chemischen Industrie. Auf 1 Chemiearbeiter ergibt sich ein Produktionswert von rund Fr. 34 000 gegenüber rund Fr. 20 000 in der gesamten Schweiz oder von rund 10 000 RM. im Vorkriegs-Deutschland.

Tabelle 8

Produktionswert der schweizerischen chemischen Industrie

Jahresperiode	Durchschnitts-Produktionswert Mill. Fr.	Chemieexport in % vom Produktionswert
1921/25	196,7	65,4
1926/30	234,7	73,0
1931/35	233,9	62,4

Tabelle 9

Produktionswert der Basler chemischen Industrie (in Mill. Fr.)

Jahr	Lohnsumme der Basler Arbeiter (inkl. Gratifikation)	Anteil der nicht in Kanton Basel-Stadt Wohnhaften (20 %)	Total Lohnsumme	Produktionswert	
				Kanton Basel-Stadt	Schweiz
1937	14,8	3,0	17,8	160,2	253,8
1938	14,2	2,8	17,0	153,0	.
1939	15,4	3,1	18,5	166,5	.
1940	14,4	2,9	17,3	155,7	.
1941	15,4	3,1	18,5	166,5	.

Schlußfolgerungen. «Die chemische Industrie konnte somit in Basel deshalb aufkommen, weil hier relativ günstige Produktions-, Investitions- und Absatzbedingungen gegeben waren. Dank einer klugen Industriepolitik hat sie sich hier zur heutigen Blüte entwickelt. In unentwegtem Kampf wurden dem Markt stets neue Präparate zugeführt. . . Für die im einheimischen Boden fehlenden Stoffe schuf tätiger Forschungsgeist reichen Ersatz.» H. Mohler.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes
Communications de l'Association professionnelle suisse des Chimistes
Comunicazioni dell'Associazione professionale svizzera dei Chimici

Communication

C'est avec le plus vif plaisir que nous communiquons aux membres de notre Association la nomination de notre Président, Dr. H. MOHLER, comme Professeur extraordinaire de Chimie-physique à l'Université de Bâle.

Au nom du Comité de l'Association professionnelle suisse des Chimistes et de tous ses membres, nous saisissons cette circonstance si heureuse pour adresser à notre cher Président nos plus chaleureuses félicitations pour cette haute distinction, si méritée, qui honore également toute notre Association et nous réjouit tous profondément.

Dr. A. Ferrero, Vice-Président

Neue Mitglieder

Abrecht H., stud. chem. Univ. Bern, J. Olivier 11, Lausanne
 Colomb P., Badstraße 1304, Zofingen

Demagistri A., stud. chem. Univ. Bern, Alpenstraße 58, Biel
 Frei Emil, Dr., Döttingen
 Frottard Ls., St.-Johanns-Vorstadt 24, Basel
 Gehret J. L., Universitätsstraße 58, Zürich
 Rosenthal Gustav, Dr., Str. Mantuleasa 12, Bukarest
 Utzinger Hans, stud. chem., Gatterweg 41, Riehen

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 3 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des SCHV zu richten.

Unbekannte Adressen

Wir suchen die neuen Adressen der Herren Otto Keel-Gerig, André Giroud, Dr. Ernst Gysin, Dr. Herbert Heyne-mann, Marcel Bernasconi. Mitteilungen sind an die Stellenvermittlung des SCHV, Herrn Dr. Scheurer, Rue de l'ancien Stand, Montreux, erbeten.

Chronique Chronik Cronaca

Neue Rektoren. Die Konferenz der ordentlichen Professoren der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich hat zum neuen Rektor der ETH Prof. Dr. H. PALLMANN gewählt, mit Amtsantritt auf das Wintersemester 1947/48. Prof. PALLMANN ist Bürger von Frauenfeld und steht im 44. Lebensjahr.

Prof. W. NAEF wurde durch den Senat der Berner Hochschule zum neuen Rektor der Berner Universität ernannt.

Delegierte des Bundesrates. Als Delegierte des Bundesrates an den in London vom 17.—24. Juli 1947 stattgefundenen internationalen Kongreß für reine und angewandte Chemie und an der Konferenz der Internationalen Chemischen Union wurden abgeordnet: Dr. E. BRINER, Professor an der Hochschule in Genf, und Dr. P. KARRER, Professor an der Universität Zürich.

Prof. Burri 80jährig. Prof. Dr. R. BURRI, gewesener Leiter der Milchwirtschaftlichen und Bakteriologischen Anstalt Liebefeld in Bern, beging am 13. Juli den 80. Geburtstag.

Extraordinariat für Pharmakologie. P.-D. Dr. med. K. BUCHER, Basel, zurzeit wissenschaftlicher Mitarbeiter der Ciba Aktiengesellschaft, wurde zum Vorsteher der Anstalt für Pharmakologie der Universität Basel ernannt unter Beförderung zum Extraordinarius und unter Erteilung des Lehrauftrags für Pharmakologie.

Extraordinariat für physikalische Chemie. Der Regierungsrat von Basel-Stadt hat auf Antrag des Erziehungsdepartements Dr. phil. H. MOHLER, von Basel, Stadtchemiker in Zürich und Privatdozent für physikalische Chemie, Titel und Rechte eines außerordentlichen Professors der Basler Universität verliehen.

Normenentwürfe für die Wasserchemie

Die Schweizerische Normenvereinigung (SNV) erhielt aus Industriekreisen die Anregung, Normen über Wasseranalysen zu schaffen. Am 26. September 1944 wurde an einer Sitzung, zu welcher von der SNV alle interessierten Stellen eingeladen worden waren, die Bedürfnisfrage bejaht und

eine Technische Kommission geschaffen zur Durchführung der Arbeiten. Sie wurde als SNV-Gruppe Wasserchemie der Schweizerischen Normenvereinigung angegliedert. Als Vorsitzender der Gruppe wurde P.-D. Dr. H. MOHLER, Zürich, gewählt. Zunächst wurden die Nomenklatur und die Analysenmethoden in das Arbeitsprogramm aufgenommen. Nachdem umfassende organisatorische Vorarbeiten geleistet worden waren, genehmigte die SNV-Gruppe Wasserchemie an ihrer Sitzung vom 4. Oktober 1945 folgende Unter-Kommissionen:

1. Trinkwasser und Badewasser (Vorsitzender: P.-D. Dr. H. MOHLER, Stadtchemiker, Zürich).
2. Wasseraggressivität gegen kalkhaltige und metallische Baustoffe (Vorsitzender: Dr. P. ESENWEIN, EMPA, Zürich).
3. Kesselspeisewasser, Kühlwasser u. dgl. (Vorsitzender: Dr. W. HEUSS, Gebr. Sulzer AG., Winterthur).
4. Textilindustriewasser (Färberei, Bleicherei), Brauereiwasser (Vorsitzender: Dr. W. HEUSS, Gebr. Sulzer AG., Winterthur).
5. Abwasser (Vorsitzender: Dr. M. STAUB, Kantonschemiker, Zürich).

In der Sitzung vom 2. Mai 1947 wurde eine erste Serie der von den Unterkommissionen bearbeiteten Normenentwürfe zur Veröffentlichung im «Schweizer-Archiv» genehmigt. In der Juni-Nummer dieser Zeitschrift wurden folgende Entwürfe zur Kritik veröffentlicht: «Probenahme und Temperaturmessung», «Bestimmung des Mangans», «Bestimmung des Eisens», «Azidität» und «Alkalität». Weitere Entwürfe sind zur Veröffentlichung fertiggestellt. Interessenten sind eingeladen, zu den Entwürfen Stellung zu nehmen und allfällige Bemerkungen an die Schweizerische Normenvereinigung, General-Wille-Straße 4, Zürich 2, einzusenden.

Die SNV-Gruppe setzt ihre Arbeit fort. Daran interessierte Firmen, Verbände, Amtsstellen und Einzelpersonen, die an der Entwicklung dieser Arbeiten interessiert sind, erhalten vom SNV-Sekretariat über die Aufnahmebedingungen und über das Arbeitsprogramm nähere Auskunft.

Association des Chimistes de Genève

Sitzung vom 17. März 1947

E.-J. C o h n , *Chemische, physiologische und immunologische Eigenschaften von Blutbestandteilen und ihre klinische Verwendung*

Die Zahl der durch chemische Fraktionierung (in Alkohol-Wasser-Mischungen bei jeweils festgelegten Wasserstoffionen-, Salz- und Eiweißkonzentrationen und Temperaturen unterhalb des Gefrierpunktes, die für die Verhinderung der Denaturierung notwendig sind) erhaltenen Blutplasmaproteine ist wesentlich größer (über 25) als die, die durch Elektrophorese oder Ultrazentrifugierung getrennt werden können. Es wurden physikalisch und serologisch sich unterscheidende Immunglobuline, physikalisch und gegenüber Steroiden sich verschieden verhaltende Lipoproteide, Enzyme mit Protease-, Peptidase-, Lipase- und Esterasewirkung, Thrombin, Fibrinogen und das an der Blutgerinnung beteiligte Globulin sowie Glykoproteide, Jodoproteide und das metall- (Fe, Cu) bindende Protein gefunden. Verschiedene dieser Fraktionen haben therapeutische Wirkung, so z. B. normales menschliches Serumalbumin bei durch Blutverlust verursachtem Schock, salzarmes Serumalbumin bei Hypoproteinämie. γ -Globulin und andere Fraktionen wirken als Antikörper für Masern, infektiöse Leberentzündung, Mumps und andere Krankheiten. Verschiedene Fraktionen regulieren die Blutgerinnung.

Ch. Schweizer

Schweizerische Arbeitsgemeinschaft für Spektralanalyse

Tagung vom 5. Mai 1947 in Thun

M. Z ü r c h e r , *Die Entwicklung des Funkens in der Emissionsspektralanalyse*

Nach einem kurzen historischen Überblick wurden im besonderen die Verhältnisse des Bogens und des Funkens behandelt.

Beim Arbeiten mit elektrischen Entladungen müssen folgende Tatsachen ins Auge gefaßt werden, die als Fehlerquellen auftreten können: Die «Elektronenlawine» braucht eine gewisse Zeit zu ihrer Ausbildung, die gegenüber der Zeit einer einmaligen Kondensatorentladung nicht zu vernachlässigen ist (Bestrahlen der Funkenstrecke, Lockspitze). Es treten große Temperaturdifferenzen auf kleinstem Raum auf. Die Dampf Wolke bewirkt eine teilweise Reabsorption (Umkehr) der ausgestrahlten Linien. Auftreten von Luftlinien, eventuell Cyanbanden. Abhängigkeit von Barometerstand, Luftfeuchtigkeit, Temperatur. Ungleichmäßige Feldverteilung zwischen den Elektroden. Erwärmung der Elektroden. Stark verschiedene Siedepunkte, namentlich beim Abfunken von Lösungen. Die Verteilung der Energie auf die einzelnen Spektrallinien kann von außen nicht beeinflusst werden; dazu kommt, daß die als Licht emittierte Energie nur einen sehr kleinen Bruchteil der gesamt angewendeten Energie darstellt.

Dieser großen Zahl von Fehlerquellen, die ein quantitatives Arbeiten beinahe aussichtslos erscheinen lassen, steht aber gegenüber, daß bei einer Aufnahme nicht ein einzelner Funke beobachtet wird, sondern eine Vielheit, welche durch die Platte automatisch gemittelt wird, wodurch Einzelfehler kompensiert und ein für Vergleichszwecke brauchbares Resultat erhalten wird. Es ist aber zu beachten, daß dem elektrischen Funken die größte Aufmerksamkeit geschenkt

werden muß. Der «Feußner» hat sehr gute Resultate gezeigt, es muß aber betont werden, daß er nur einen Schritt in der Entwicklung bedeutet und jedenfalls nicht die letzte Entwicklung darstellt. Im «Feußner» ist Lade- und Entladekreis sowie Funken- und Bogenkreis in einfacher Weise kombiniert. Es ist besonders darauf zu achten, daß der im Hochspannungskreis liegende Unterbrecher wirklich mit der Aufladung des Kondensators synchron läuft, ferner, daß der Dämpfungswiderstand den Entladevorgang soweit dämpft, daß er zu Beginn der nächsten Ladung abgeklungen ist.

Die Entladevorgänge sind besonders ausführlich von KAISER untersucht worden. PFEILSTICKER verbessert den Abreißbogen, indem er einen Hochfrequenzkreis an koppelt, welcher einen Zündfunken erzeugt, der einen Bogen zündet, der von einem Niederspannungskreis gespiesen wird. Die Schaltung des Bogens erfolgt durch einen mechanischen Unterbrecher entweder direkt oder nach FINDEISEN über eine Röhre. Von HASLER und DIETERT ist die PFEILSTICKERSche Idee weiter entwickelt worden. In ihrem Funkenerezeuger sind Lade- und Entladekreis sauber getrennt, der Zündfunken wird durch einen rotierenden Unterbrecher im Hochspannungskreis gesteuert, der verstellt werden kann, so daß Lade- und Entladevorgang gegeneinander verschoben werden können. Durch Variation von Selbstinduktion und Kapazität im Entladekreis kann der Charakter der Entladung zwischen Funken und Bogen geändert werden. (J. Opt. Soc. 33, 218, 1934). MARESKA-SIMON-RAISKIJ arbeiten ohne mechanische Steuerung, sie schließen die Analysenfunkkenstrecke durch einer Spule kurz und laden einen Kondensator auf, der eine zweite in Serie geschaltete Hilfsfunkenstrecke zum Ansprechen bringt; während der Entladung findet Oszillation zwischen den beiden Funkenstrecken statt (J. Opt. Soc. 53, 221, 1945). Von MALPICA und BERRY wird ein Kondensator durch eine Niederspannung aufgeladen und durch einen Zündfunken (Trigatron) auf die Niederspannungsseite eines Hochspannungstrafo gegeben, dessen Hochspannungsseite mit einem weiteren Kondensator Selbstinduktion und Analysenfunkkenstrecke den Entladekreis darstellt. Die Zündfunkenstrecke wird gesteuert durch eine Röhre, deren Gitterspannung durch einen Schwingkreis synchronisiert wird (Gen. Electric Review 1941, 563). Eine weitere Entwicklung dieses Prinzips zeigen die Metropolitan Vickers Electric Company in ihrem Funkgerät. Dort ist ein getrennter Lade- und Entladekreis für den Bogen vorgesehen. Die Analysenfunkkenstrecke ist durch einen Hochohmwiderstand überbrückt. Die Zündung erfolgt durch Zündfunkenstrecken, die durch einen separaten Zündkreis betätigt werden, der durch Impulse aus einem Synchronisierkreis gesteuert wird. (Eine ausführliche Publikation soll im J. Chem. Ind. erscheinen.)

Eine endgültige Beurteilung der verschiedenen Vorschläge kann natürlich nur auf Grund von praktischen Erfahrungen erfolgen. Die angeführten Beispiele sollen zeigen, daß zurzeit sehr intensiv an der Entwicklung des Funkens gearbeitet wird, und sie sollen auch in der Schweiz eine nähere Zusammenarbeit zwischen Chemiker und Elektrotechniker anregen. Autoreferat

M. K o f l e r , *Spektrographische Methoden zur Konstitutionsbestimmung eines pflanzlichen Chinons*

Beim Versuch, Vitamin K₁ aus Pflanzenmaterial zu gewinnen, konnte eine Verbindung isoliert werden, welche die gleiche Farbreaktion mit alkoholischer Lauge gibt wie Vitamin K₁, ohne mit dieser Verbindung identisch zu sein. Zur

Erforschung der Konstitution dieser neuen Verbindung wurde ausgiebig von der Ultravioletabsorptionsspektrographie Gebrauch gemacht, die darauf hindeutete, daß ein Chinon vorliegen mußte. Durch Vergleich mit den Spektren von Benzochinonen, Naphthochinonen und von Anthrachinon konnte gezeigt werden, daß in der Verbindung ein tri- oder tetrasubstituiertes Benzochinon vorliegt. Der Beweis konnte erhärtet werden, indem gleichzeitig die Reduktionsprodukte (Hydrochinone) und deren Essigsäureester verglichen wurden. Das Molekulargewicht konnte ebenfalls spektrographisch abgeschätzt werden und führte auf die Größenordnung 800. Autoreferat

G. Winkler, *Der heutige Stand der spektrographischen Betriebsanalyse von Aluminium und seinen Legierungen.* Der Vortrag erscheint in der CHIMIA.

Naturforschende Gesellschaft Bern

Sitzung vom 24. April 1947

E. Stahel (Leubringen), *Kernphysik und Naturerkenntnis*

Bei der Betrachtung der Entwicklung der Kernphysik, jenes aus der Atomphysik hervorgegangenen Teilgebietes der Fragen über den Aufbau der unbelebten Materie, ergibt sich folgendes über die zugrunde gelegten Annahmen:

	Kräfte	Mechanik
Klassische Physik	Elektrische, magnetische, Massenkräfte	NEWTONSche oder klassische Mechanik
Atomistik	dto.	dto.
Atomphysik	nur elektrische	Wellenmechanik
Kernphysik	?	wahrscheinlich Wellenmechanik

Die Atomistik konnte die klassische, auf Grund des Experimentes gewonnene und die makroskopischen Erscheinungen restlos erklärende Mechanik mit zufriedenstellendem Erfolge zur Anwendung bringen, auch wenn, wie z. B. bei der Bestimmung der Größe der Atome auf Grund der Stoßgesetze oder der kinetischen Gastheorie, das einzelne Teilchen nicht mehr direkt beobachtet werden kann. In der Atomphysik konnte die klassische Mechanik durch Falllassen des Kontinuitätsprinzips, d. h. durch Einführung der Quantisierung, die Erscheinungen der Atom spektrographie erklären. Hingegen zwang die Tatsache, daß sich Elektronen sowohl wie Teilchen als auch wie Wellen verhalten können, zum Übergang zu der außerordentlich abstrakten *Wellenmechanik*. Damit mußte man aber auch die Anschaulichkeit aufgeben und vollständig darauf verzichten, Modelle zu machen, d. h. makroskopische Bilder auf das atomare Geschehen zu übertragen. Auch die strenge Kausalität, der unbedingte Determinismus, mußte geopfert werden. Für ein gestelltes Problem ist zwar rechnerisch *nur eine* Lösung möglich (wobei u. U. größte und komplizierteste Rechenmaschinen benützt werden). Die Lösung sagt aber nur aus, daß das betreffende Gebilde mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit in einem bestimmten Zustand ist.

In der *Kernphysik* gilt wahrscheinlich die Wellenmechanik ebenfalls. Die entscheidende Frage ist aber die der Kernkräfte, d. h. der Kräfte zwischen Neutronen und Protonen. Neutron und Proton werden dabei als die beiden Erscheinungsformen eines *einzig* Elementarteilchens, des Nukleons, angesehen. Die Kernphysik ist heute trotz sehr vielen theoretischen Arbeiten noch nicht in der Lage, über die Art der Kräfte, welche den Kern zusammenhalten, etwas Definitives auszusagen. E. Baumgartner

Sitzung vom 16. Mai 1947

J. Ackeret (Zürich), *Der Wind in der Technik*

Leider überwiegen in der Technik, besonders in der Bau-technik, die *schädlichen* Wirkungen des Windes. In der für die Windkräfte maßgebenden Formel für den sogenannten Staudruck (kg/m²):

$$q = \frac{\gamma}{2g} \cdot v^2$$

ist γ = Luftgewicht je m³, v = Windgeschwindigkeit (in unserem Lande 35/sec, bei eigentlichen Wirbelstürmen sogar noch höhere Werte erreichend), $g = 9,81$ m/sec². Reibungsfrei gerechnet wäre die Gesamtkraft auf einen beliebigen Körper = 0, praktisch aber treten im *Bauwesen* fast immer Strömungen auf, die an überströmten Kanten sich ablösen, wobei sich Wirbel mit charakteristischen Sogwirkungen und entsprechenden Schäden an Bedachungen usw. ergeben. Auch durch die Erzeugung verschieden gearteter Schwingungen an Seilen (Kraftleitungen, Hängebrücken) können Windschäden entstehen.

Die *nützliche* Anwendung des Windes zum Zwecke der Energiegewinnung ist schon sehr alt. Die theoretische Grenze für die Ausnützbarkeit in Windrädern ist heute weitgehend angenähert. In unserem Lande ist die Windausnutzung auf kleine Anlagen zur Stromgewinnung für abgelegene Höfe und ähnliches beschränkt. Wegen der Inkonstanz dieser Kraftquelle käme bei größeren Anlagen nur Zusatzspeisung vorhandener Netze, aber auch hier nicht unbedingt gewinnbringend, in Frage. Besser sind die Verhältnisse z. B. in Nordamerika, wo eine Windanlage von ca. 1000 kW mit bisher befriedigendem Erfolge im Betrieb ist. E. Baumgartner

Sitzung vom 23. Mai 1947

W. Staub, *Entstehung und Bedeutung der wichtigsten Erdölvorkommen*

In Meerbuchten z. B. des ältern Carbons der USA und der Miozänzeit z. B. Kaliforniens müssen geschlossene, sauerstoffarme Totwasserzonen mit Faulschlamm bildung aufgetreten sein, wahre Friedhöfe für die organische Welt. Bei orogenetischen Bewegungen (Gebirgsbildung) wanderte das zunächst tröpfchenweise im Schiefer verteilte Öl oder Bitumen nach aufwärts oder seitwärts und blieb in porösen Stellen (Sanden oder porösen Kalken) in den Kuppelteilen (Antiklinalen) zurück. Das Öl erhielt erst durch eine solche Wanderung (durch Druck, Temperaturverhältnisse und die laboratoriumsmäßig nicht nachahmbare Dauer des Vorganges) Erdölcharakter.

Es betrug die Erdölförderung (in Millionen Tonnen):

	1938	1946	Veränderung
USA	164,0	234,0	+ 70
Venezuela	28,0	54,0	+ 26
UdSSR	28,8	20,5	- 8,3
Iran, Irak, Bahrein, Saudi-Arabien	16,3	30,4	+ 14,1
Rumänien	6,5	4,3	- 2,2
Mexiko (1921: 30 000 000 t)	5,8	6,7	+ 0,9
Übrige	23,6	21,1	- 2,5
Total	273	371	+ 98

Beim Destillieren des Erdöls wird jetzt, nach erster Gewinnung des Benzins, sofort auf höhere Temperatur erhitzt und das Destillat nach Bedarf auf Crackbenzin, Kerosin (Leuchtpetroleum), Schwer-, Fuel- und Schmieröl aufgearbeitet.

Der Triebstoffbedarf für 160 Tage Angriff auf Stalingrad belief sich auf etwa 8,4 Millionen Tonnen. Der zweite Weltkrieg war gewonnen in dem Moment, da den Alliierten die Herstellung des reinen Oktans gelungen war.

E. Baumgartner

Extraits Referate Relazioni

Analytische Chemie / Chimie analytique

Bestimmung von Triphosphor- und Pyrophosphorsäuren in Gegenwart von Ortho- und Metaphosphorsäure. R. N. BELL, *Anal. Chem.* **19**, 97—100 (1947). — Die BRITSKE-DRAGUNOV-Titration von Pyrophosphat (Bestimmung der durch Zugabe von $ZnSO_4$ zu Pyrophosphat bei einem pH von 3,8 frei werdenden H_2SO_4) wurde durch Einhalten bestimmter Bedingungen so modifiziert, daß sie auch zur Bestimmung von Triphosphaten dienen kann. Falls beide vorhanden sind, wird das bei der Titration ausfallende Zinkpyrophosphat repräzipitiert, gegliht und als $Zn_3P_2O_7$ gewogen. Sein Titrationswert wird vom Total abgezogen und der Rest, falls ein solcher verbleibt, als Triphosphat berechnet. 1 g $Zn_3P_2O_7$ entspricht $65,5\text{ cm}^3$ vom Pyrophosphat herrührender $0,1\text{ n NaOH}$. Die Methode ist empirisch und verlangt genaues Einhalten der Versuchsbedingungen. H. Forster

Qualitativer Nachweis des Natriums. P. GALET, *Chim. anal.* **29**, 17 (1947). — Das in den USA als Insektizid verwendete Triäthanolamin-o-dinitrocyclohexylphenolat gibt mit Na^+ einen schwer löslichen Niederschlag in Form feiner goldgelber Plättchen. Die Entfernung der störenden Kationen, mit Ausnahme von Mg und K, erfolgt durch Ammoncarbonat. Mg wird nach Vertreiben der Ammonsalze in alkoholischer Lösung mit Ammoncarbonat gefällt und das K im Filtrat als Bitartrat ausgeschieden. Die so erhaltene Lösung wird eingedampft, gelinde gegliht, die Asche in wenig Wasser aufgenommen und warm filtriert. Zum Filtrat fügt man 1 cm^3 der 10prozentigen wässrigen Reagenslösung und erhält unter Reiben mit einem Glasstab die eingangs erwähnte kristalline Ausscheidung. H. Forster

Mikrobestimmung organischer Stoffe durch direkte und indirekte Titanometrie. L. GENEVOIS, *Chim. anal.* **29**, 53 (1947). — Das Verfahren beruht darauf, organische Stoffe in Nitroderivate überzuführen (z. B. Aldehyde und Ketone mit Dinitrophenylhydrazin, Alkohole mit Dinitrobenzoylchlorid, direkte Nitrierung von Phenolen usw.). Die erhaltenen Nitrokörper werden abgetrennt und mit einer eingestellten ($0,01\text{ n}$) Titantrichloridlösung titriert. Die Titrationslösung wird gegen eine aus MOHR'schem Salz und Permanganat hergestellte $FeCl_3$ -Lösung eingestellt und muß unter CO_2 aufbewahrt werden. Auch die Titration hat unter CO_2 zu geschehen (automatische Büretten). Besonders gut lassen sich titanometrisch viele Farbstoffe bestimmen, so z. B. Thiazine und Oxazine. Indigo wird bei einem pH 4 reduziert. Diese Farbstoffe verbrauchen 2 H pro Mol. Azofarbstoffe werden unter Aufnahme von 4 H zerstört. Chinone werden zu Hydrochinonen reduziert (Methylenblau als Indikator). Nitroso- und Nitrokörper werden in der Wärme (bei etwa 60°C) zu den zugehörigen Aminen reduziert unter Aufnahme von 4 bzw. 6 H. Nitrocellulose wird in geeignetem Lösungsmittel (Aceton als Grundlage) außerordentlich rasch oxydiert usw. H. Forster

Das Molybdät des Monoäthanolamins als Reagens für o-Diphenole. A. THOMAS, *Chim. anal.* **29**, 15—6 (1947). — Das Reagens besteht aus MO_3 2,88 g, Monoäthanolamin 1,30 g, Wasser 9 g. Nach dem Auflösen in gelinder Wärme fügt man erst 35 cm^3 Alkohol, sodann 5 g Monoäthanolamin

und hierauf 50 cm^3 Wasser zu, $0,5$ — 1 cm^3 der Probe mit 9 cm^3 Alkohol (90prozentig) und hierauf mit $0,5\text{ cm}^3$ Reagens versetzt, ergeben noch mit $0,3\text{ mg}$ Diphenol eine rote Färbung, die mit derjenigen einer eingestellten Brenzkatechinlösung verglichen werden kann. Von einer Reihe von Phenolen gaben nur Brenzkatechin, Pyrogallol und Gallussäure die Reaktion. H. Forster

Mikrobestimmung von Tetraäthylblei in Benzin. B. E. GORDON, R. A. BURDETT, *Anal. Chem.* **19**, 137—40 (1947). — Die Methode beruht darauf, daß sich Tetraäthylblei mit Jod zersetzt. Nach Verdampfen der flüchtigen Anteile wird der organische Rest mit H_2SO_4/HNO_3 und Perchlorsäure zersetzt und das Blei als Chromat volumetrisch bestimmt. Verwendet werden 1 — 5 cm^3 Benzin. Nach der Zerstörung der organischen Substanz wird mit Wasser verdünnt und wieder eingedampft. So werden Jod- und Chlorreste vertrieben. Hierauf wird mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, mit verdünnter Essigsäure schwach angesäuert (p-Nitrophenol als Indikator) und in der Hitze mit $K_2Cr_2O_7$ gefällt. Die überstehende Lösung wird vom ausgefallenen Bleichromat mittels eines Pt-Filterstäbchens abgesaugt, der Niederschlag in HCl gelöst und das Chromat jodometrisch bestimmt. Die Methode erfordert einen weit geringeren Zeitaufwand als andere Methoden (etwa 55 Minuten). Die Genauigkeit beträgt $0,5\%$. Es ist darauf zu achten, daß das Benzin keine schweren Kohlenwasserstoffe, z. B. Schmieröle, enthalten darf (Explosionsgefahr). H. Forster

Bestimmung von Vitamin A in Fischleber-Ölen mit aktiviertem 1,3-Dichlor-2-propanol. A. E. SOBEL, H. WERBIN, *Anal. Chem.* **19**, 107—12 (1947). — In Fortsetzung früherer Arbeiten (*J. Biol. Chem.* **159**, 681, 1945; *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **18**, 570—3, 1946) zeigen die Verfasser, daß die durch Dichlorhydrin und Vitamin A erhaltene Farbe für die quantitative Bestimmung von Vitamin A nur brauchbar ist, wenn das Dichlorhydrin durch Destillation zusammen mit 2 — 5% $SbCl_3$ «aktiviert» wird. Die gebildete Farbe ist für 8 Minuten stabil und wird durch Luftfeuchtigkeit nicht beeinflußt. Es wird zwischen $320\text{ m}\mu$ und $750\text{ m}\mu$ photometriert. Der Einfluß von Carotin kann ausgeschaltet werden durch Messen bei $550\text{ m}\mu$ und $800\text{ m}\mu$, da die violette Farbe des Vitamin-A-Dichlorhydrins bei dieser Wellenlänge nicht mehr absorbiert, oder durch das von DANN und EVELYN vorgeschlagene Verfahren. Verestertes Vitamin A reagiert gleich wie das freie Vitamin. H. Forster

Farbreaktion gewisser Klassen von Azofarbstoffen mit Kupfer. W. A. ALEXANDER, *Analyst* **72**, 56—60 (1947). — Gewisse Klassen von Farbstoffen können durch ihr Verhalten gegenüber Cu^{++} -Lösungen charakterisiert werden. Umgekehrt ist unter gewissen Bedingungen auf diese Weise auch Cu^{++} sehr empfindlich nachzuweisen. Zu einigen Tropfen einer 0,05prozentigen wässrigen Lösung des Farbstoffes gibt man 10 cm^3 einer $0,001$ — $0,0001\text{ mol Cu}^{++}$ -Lösung. Hierauf puffert man mit CH_3COONa bis zu einem pH von etwa 8,5. Die meisten ursprünglich roten Farbstoffe schlagen in Gelb oder Blau, seltener von Blauviolett zu Blaugrau, um. $1\ \gamma\text{ Cu}$ in 10 cm^3 Lösung können so noch nachgewiesen werden. H. Forster

Bestimmung von Fluor und Chlor in organischen Verbindungen. R. H. KIMBALL, L. F. TUFTS, Anal. Chem. **19**, 150—3 (1947). — Die Probe wird mit K in einer Ni-Bombe während zwei Stunden auf 500—550° C erhitzt, das Reaktionsprodukt in Wasser gelöst und in zwei aliquote Teile geteilt. In dem einen bestimmt man das Cl⁻ nach VOLHARD und aus dem andern destilliert man das F als SiF₄ nach einer verbesserten Vorschrift von WILLARD und WINTER (Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **5**, 7, 1933) und titriert mit Th(NO₃)₄ und Phenolphthalein als Indikator. Einwaage 0,1 bis 0,35 g. In Dichlor (trifluormethyl)-perfluorocyclohexan (59 % F und 18,5 % Cl theor.) wurden unter 40 Bestimmungen als schlechteste Werte 59,0 % F und 19,2 Cl gefunden.

H. Forster

Kolorimetrische Mikromethode zur Bestimmung von Ameisensäure. W. M. GRANT, Anal. Chem. **19**, 206—7 (1947). — Die gebräuchliche Bestimmung von Ameisensäure durch das aus HgCl₂ gebildete Hg₂Cl₂ kann etwa hundertfach empfindlicher gestaltet werden durch Messung der mit einem phosphorwolframsäure-phosphormolybdänsäurehaltigen Reagens entstehenden Blaufärbung. Empfindlichkeit: 5—30 γ Ameisensäure in 1 cm³ können noch mit einer Genauigkeit von 1 γ nachgewiesen werden.

H. Forster

Ampérometrische Titration von Thiodiglykol mit elektrolytisch hergestelltem Brom. J. W. SEASE, C. NIEMANN, E. H. SWIFT, Anal. Chem. **19**, 197—200 (1947). — Es werden zwei Elektrodenpaare verwendet. Das eine dient zur elektrolytischen Herstellung von Br aus einer 50prozentigen, KBr-haltigen Essigsäurelösung. Das andere Elektrodenpaar gibt die Anwesenheit von Br an. Bei Einhalten einer Spannung von 0,3 Volt zwischen diesen Indikatorelektroden ist das Verhältnis Stromstärke zu Brom konstant. Es wird nun bei der Titration einer Thiodiglykollösung die Zeit bestimmt, während der eine bestimmte Brommenge gebildet wird. Wenn der Indikatorstrom anfängt kontinuierlich anzusteigen, wird die Titration unterbrochen und der Überschuß an Br bestimmt. Sulfoxyde und Sulfone reagieren nicht mit Br.

H. Forster

Kolorimetrische Methode zur Bestimmung von Kobalt in rostfreiem Stahl. H. M. PUTSCHE, W. F. MALOOLY, Anal. Chem. **19**, 236—8 (1947). — Die saure Lösung des Stahls wird wie bei der VOLHARD-Bestimmung von Mn mit ZnO behandelt und das vom Fe(OH)₃ befreite Filtrat mit H₂SO₄ und einem Überschuß an NaCNS-Lösung behandelt. Man verdünnt auf ein bestimmtes Volumen und kolorimetriert die durch Na₂Co (CNS) verursachte Blaufärbung. Die Methode gibt noch gute Werte bei einem Kobaltgehalt von 3—20 %.

H. Forster

Herstellung von Phenolphthaleinlösung. K. M. HERSTEIN, Anal. Chem. **19**, 288 (1947). — Eine Indikatorlösung, die nicht so leicht verdampft, wie dies bei alkoholischen Phenolphthaleinlösungen der Fall ist, wird erhalten durch Auflösen von 1 g Phenolphthalein in 60 cm³ Äthylenglycolmonoäthyläther (Cellosolve). Nötigenfalls kann noch mit 40 cm³ Wasser verdünnt werden.

H. Forster

Versuche zur Prüfung und Beurteilung von Feingeweben. Einführung eines Standardgewebes. G. DREIFUSS, Textil-Rdsch. **1**, 170—4 (1946); **2**, 12—5, 45—52, 79—88, 111—7 (1947). — Da in den letzten Jahren die Gewebeprüfung gegenüber der Faser- und Garnprüfung an Bedeutung stark zugenommen hat, wird die Gebrauchswertprüfung von Geweben eingehend beschrieben und eine aus Baumwolle bestehende Hemdpopeline als Standardgewebe vorgeschlagen. Dieses Standardgewebe wird webtechnisch und chemisch neben einem gleichen Zellwollgewebe charakterisiert. Die Rohgewebe wurden ausgerüstet und einer mechanischen Schrumpfbehandlung unterworfen, um die durch

die Ausrüstung bedingten Veränderungen festzustellen. Das Zellwollgewebe steht in bezug auf Zugfestigkeit (trocken und naß), Elastizitätsgrad und Naßscheuerung bedeutend tiefer als das Baumwollgewebe. In der Trockenscheuerfestigkeit ist dagegen das geprüfte Zellwollgewebe dem Baumwollgewebe ebenbürtig. Diese Unterschiede sind bei der Verwendung und Behandlung der Zellwolle zu berücksichtigen.

Ch. Schweizer

Allgemeine chemische Technik Technique chimique générale

Atomenergie für die Friedenswirtschaft. A. STAEGER, Neue Zürcher Zeitung, Beilage «Technik» (28. 5. 1947). — Während die General Electric Co. und die Fairchild Aviation die Auswertung der Atomenergie namentlich zur Gewinnung von Wärme bzw. als Treibstoff studieren, scheint die Monsanto Chemical Co. Erfahrungen auf chemischem Gebiet zu sammeln. Als Ziele werden die Grundlagenforschung und der Betrieb von Versuchsreaktoren angegeben. Ferner umfaßt dieses Programm auch ein «hot lab», ein «heißes Laboratorium», in dem chemische Arbeiten mit stark radioaktiven Substanzen durchgeführt werden. Es ist auch der Bau eines Reaktors für hohe Betriebstemperaturen geplant. Vielleicht denkt Monsanto auch an die großtechnische Auswertung der «Spaltprodukte», also der Elemente mittleren Atomgewichts, die durch das Zerplatzen der schweren spaltbaren Atome, wie Uran und Thorium, anfallen. Vorläufig gelten die radioaktiven Stoffe mit ihren gefährlichen Strahlungen noch als höchst lästige Nebenprodukte. Man hat sie neuerdings als Konkurrenten der Röntgenröhren für die Prüfung dicker Metallmassen vorgeschlagen. Schließlich wird auch darauf hingewiesen, daß Strahlungen unter Umständen chemische Reaktionen katalytisch beschleunigen könnten, so daß Umsetzungen, die sonst praktisch kaum durchführbar sind oder nur bei hohen Temperaturen vor sich gehen, mit Hilfe von radioaktiven Stoffen auch «kalt» gelingen würden.

Ch. Schweizer

Industrieabfälle. Ind. Eng. Chem. **39**, 559—682 (1947). — Die Mainnummer dieser Zeitschrift ist einer von der American Chemical Society veranstalteten Tagung über Industrieabfälle gewidmet. Es handelt sich hauptsächlich um eine Übersicht über dieses Gebiet. Vorwiegend werden Abwasserfragen, aber auch die Beseitigung oder Verwendung von festen und gasförmigen Abfallprodukten besprochen. Nach einigen einleitenden Vorträgen wird die Vermeidung der Verunreinigung der Umgebung eines großen chemischen Werkes (Dow Chemical Cy.) erläutert, welches über 400 verschiedene Chemikalien herstellt. Weitere Vorträge sind der pharmazeutischen und biologischen Industrie, der Maisstärke-, Kautschuk-, Koks-, Gas-, Gärungs-, Milch-, Konserven-, Textil-, Rübenzucker-, Cellulose- und Papier-Industrie sowie der Metallbehandlung, Gerberei und Kohlenwäscherei gewidmet. Den Abschluß dieser Sondernummer bildet eine Zusammenstellung der seit 1937 erschienenen Literatur über Abwasserfragen.

Ch. Schweizer

Metallurgie / Métallurgie

Pulvermetallurgie. W. STAUFFER, Neue Zürcher Zeitung, Beilage «Technik» (Nr. 1129, 11. 6. 1947). — Unter Pulvermetallurgie oder Metallkeramik versteht man bekanntlich das Verfahren, Metallpulver oder -körner mit oder ohne Anwendung von Druck in die gewünschte Form zu bringen und dann einem Sinterungsprozeß zu unterziehen. Bei diesem Sinterungsprozeß wird das Material nicht geschmolzen, sondern die einzelnen Teile verschweißt bzw. verlötet oder lediglich untereinander verklebt. Es handelt sich somit um ein ähnliches Verfahren, wie dies allgemein für die Keramik der Tonwaren üblich ist. Eine strenge Grenze

zwischen dieser und der Metallkeramik existiert nicht. Es gibt alle Übergänge zwischen der Keramik der Tonwaren und der Metallkeramik, und zwar auf der einen Seite vorwiegend metallische Erzeugnisse mit Zusätzen von nichtmetallischen Stoffen und auf der andern Seite nichtmetallische keramische Massen mit Zusätzen von metallischem Material sowie metallkeramische Erzeugnisse, welche ausschließlich aus metallischen Stoffen bestehen. Das Verfahren wurde bereits von N. G. NEUWEILER (Schweiz. Chemiker-Zeitung **26**, 61—6, 92—7, 1943) eingehend besprochen. Obschon das Prinzip nicht neu ist, hat die Pulvermetallurgie erst in den letzten Jahren einen großen Aufschwung genommen. In der Schweiz wurde auf diesem Gebiet grundlegende Forschungsarbeit geleistet und unsere Erzeugnisse sind den ausländischen nicht nur ebenbürtig, sondern zum Teil sogar überlegen. Ch. Schweizer

Allgemeine organische Industrien Industries organiques générales

Das «Katarol»-Verfahren. F. KIND, Times Rev. Ind., **1**, Nr. 2, 21, Nr. 3, 21 (1947). — Während bis 1930 die aus Kohle gewonnenen aromatischen Kohlenwasserstoffe den hauptsächlichsten Rohstoff für die organische chemische Industrie (Farbstoffe, Heilmittel usw.) bildeten, haben seither auch die durch Kracken der gesättigten Paraffine des Erdöls erhaltenen ungesättigten Olefine erhöhte Bedeutung erlangt (für die Gewinnung von Alkoholen, Äthern, Ketonen und andern Lösungsmitteln sowie von Kunststoffen, Kunstfasern und synthetischem Kautschuk). Da nun Rohöl die billigste Quelle für Kohlenwasserstoffe darstellt, wurde in England das «Katarol»-Verfahren ausgearbeitet, nach welchem aus Rohpetroleumfraktionen durch Katalyse in der Wärme sowohl aromatische Kohlenwasserstoffe als auch Olefine (hauptsächlich Äthylen, Propylen, Butylene und Amylene) gewonnen werden. Durch Veränderung der Arbeitsbedingungen können die Anteile an gasförmigen (45—63 Gew.-%), flüssigen (36—54 Gew.-%) und festen Endprodukten weitgehend beeinflusst werden. Über die Art der verwendeten Katalysatoren wird nichts berichtet. Dagegen erfährt die wirtschaftliche Seite eine weitgehende Erörterung. Ch. Schweizer

Über den «Distex»-Prozeß für die Trennung von Kohlenwasserstoffgemischen. G. NATTA, Chimica e Industria **29**, 10—12 (1947). — In seiner Abhandlung weist der Verfasser darauf hin, daß er schon 1938 ein Verfahren zur Trennung von Kohlenwasserstoffen durch Destillation, verbunden mit Extraktion, patentiert hat. Er konnte Butylen von Butadien, beide mit nur 1,7°C Siedepunktdifferenz, trennen. Das in Ind. Chem. **38**, 65 (1946) beschriebene «Distex»-Verfahren sei identisch mit seiner früheren Methode. Angewendet wurde diese in der Praxis 1940 von der S. A. Industria Gomina Sintetica. NATTA beschreibt sowohl das Verfahren «Distex» und seine ältere Methode. Immerhin gibt er dem Verfahren «Distex» den Vorzug bei der Trennung von Butylen-Butadien, da hierbei keine tiefen Temperaturen oder hohe Drucke angewendet und reine Produkte erhalten wurden, was bei der Extraktion in flüssiger Phase schwer möglich sei. Das Wort «Distex» ist eine Zusammenfassung vom engl. «distill» und «extraction». E. Scheurer

Farbstoff-, Textil- und Zellstoffindustrie Industries des matières colorantes, des textiles et de la cellulose

«Terylen», die neue britische Kunstfaser. W. F. OSBORNE, Times Rev. Ind. **1**, Nr. 2, 10—3 (1947). — Während Polyester (Kondensationsprodukte von zweibasischen Alkoholen mit zweibasischen Säuren) wegen zu niedrigem Erweichungspunkt und ungenügender Beständigkeit sich im all-

gemeinen nicht zur Gewinnung von Kunstfasern eignen, wurde nun festgestellt, daß Polyester aus Äthylenglykol und Terephthalsäure die erwähnten Mängel nicht aufweisen und zur Herstellung einer Kunstfaser, «Terylen» genannt, dienen können. Kohäsion und Smp. sind denen von Nylon ähnlich. Zum Verspinnen wird das Kondensat geschmolzen; ein Lösungsmittel ist also nicht notwendig wie bei den Fasern auf Cellulosebasis. Die geschmolzene Masse wird durch durchlöcherete Scheiben gepreßt. Die austretenden Fäden erstarren infolge Abkühlung; es wird also auch kein Fällungsmittel benötigt. Durch Zug können die Fäden noch feiner gemacht werden. Ch. Schweizer

Die optische Bleiche mit Tinopal BV. E. C. CASPAR, Textil-Rdsch. **2**, 212—4 (1947). — Bekanntlich werden die gefärbten, auf andere Weise nicht entfernbaren Begleitsubstanzen der Faserstoffe entweder durch Oxydation oder durch Reduktion entfärbt. Besonders bei der Oxydation handelt es sich um einen energischen Prozeß, welcher neben den Fremdstoffen unter ungünstigen Bedingungen auch die Faser selbst angreifen kann. Selbst gut und intensiv gebleichte Textilwaren besitzen immer noch einen mehr oder weniger gelblichen Aspekt, so daß für Reinweiß die gebleichte Ware in den meisten Fällen noch gebläut wird, oft zusammen mit dem Appretieren. Unter der Bezeichnung Tinopal BV hat nun die J. R. Geigy AG. eine Substanz in den Handel gebracht, die, obwohl selbst farblos, unter dem Einfluß von ultraviolettem Licht auf der Faser sehr stark fluoresziert. Die im Tageslicht enthaltene, unsichtbare Strahlung wird absorbiert und als langwellige blaue, sichtbare Strahlung remittiert. Dadurch ergibt sich eine Aufhellung mit blaustichigem Ton. Dieser rein physikalische Vorgang wird als «optische Bleichung» bezeichnet. Der blaue Ton der Aufhellung ist weitgehend wasch- und kochecht, so daß also die Behandlung nach dem Waschen nicht wiederholt werden muß wie das Bläuen. Die Festigkeitseinbuße der Faser ist geringer als bei der chemischen Bleiche. Tinopal BV läßt sich auch mit Appreturmassen zusammen in einem Arbeitsgang zur Anwendung bringen. Außer den mannigfaltigen Anwendungsmöglichkeiten auf Cellulosefasern in der Textilindustrie kann das Produkt auch in der Papier- und Papierwatte-Fabrikation zum Aufhellen von weißen Erzeugnissen verwendet werden. Ch. Schweizer

Ein neues Verfahren zur Erhöhung der Chlorechtheit von Färbungen. A. LANDOLT, Textil-Rdsch. **2**, 201—4 (1947). — Im Gegensatz zu Färbungen auf Wolle ist die Chlorechtheit der Färbungen mit Direktfarbstoffen, diazotierbaren Farbstoffen und Schwefelfarbstoffen auf cellulosehaltigen Textilien mit wenigen Ausnahmen unbefriedigend; nur die Chlorechtheit der indigoiden und anthrachinoiden Küpenfarbstoffe ist mehrheitlich gut. Es wird nun gezeigt, wie bei cellulosehaltigen Textilien die Chlorechtheit chlorunechter Färbungen durch Behandlung mit geeigneten Kunstharzen (z. B. einer hydrophoben Melamin-Formaldehyd-Verbindung wie «Lyofix A» der CIBA) erhöht werden kann. An mit Melaminharzen appretierten Baumwollgeweben wurde festgestellt, daß das Chlor vom Harz aufgenommen wird, wobei ein Chloraminderivat des Harzes entsteht. Ch. Schweizer

Die neuzeitliche Entwicklung seifenartiger Textilhilfsmittel. A. CHWALA, Mitt. chem. Forsch.-Inst. Ind. Öster. **1**, 9—11 (1946). — Seit etwa 1930 werden neben Seife in steigendem Maße auch andere grenzflächenaktive Wasch- und Textilhilfsmittel (Netz- und Dispergiermittel) angewendet. Die Entwicklung dieser neuen Stoffe begann mit der Aufindung der Fettalkoholsulfate (durch Behandeln mit Schwefelsäure erhalten) und der Fettsäurekondensationsprodukte. Sie hat in den letzten Jahren mit den Alkylsulfonaten und Alkyl-aryl-sulfonaten vorläufig ihren Gipfelpunkt erreicht. Diese können billig in großen Mengen hergestellt

werden. Sie besitzen vor allem den Vorteil, daß sie von der Calcium- und Magnesiumhärte des Wassers nicht beeinflußt werden. Trotzdem sie der Seife in gewissen Sonderfällen überlegen sind, konnten sie diese als Universalmittel nicht übertreffen; die erzeugte Menge macht bisher kaum 10—15 % des Seifenkonsums aus. Immerhin wurden 1943 an seifenartigen Präparaten zum Waschen und Reinigen im Meerwasser von der USA-Marine etwa 60 000 t benötigt. Insgesamt kann man die derzeitige Produktion an synthetischen waschaktiven Produkten in den USA zu ungefähr 180 000—200 000 t im Jahr annehmen. Nach neuesten Informationen wird nach dem vollen Ausbau der geplanten Erzeugungstätten die Produktion etwa 350 000 t jährlich erreichen.

Ch. Schweizer

Theorie und Praxis der ionogenaktiven und ionogeninaktiven seifenartigen Stoffe. A. CHWALA, A. MARTINA, Textil-Rdsch. 2, 147—61 (1947). — Schematisch betrachtet, besteht das Molekül der seifenartigen Stoffe aus einem hydrophilen «Kopf» (bei Seife der Carboxylgruppe) und einem hydrophoben «Schwanz» der Kohlenwasserstoffkette von 10—20 C-Atomen. Je nachdem der «Kopf» eine saure oder eine basische Gruppe ist, unterscheidet man Anion- und Kationseifen. Es ergibt eine Einteilung in vier Gruppen:

1. — — — Anionseifen, 2. + — — Kationseifen, 3. — — — + Ampholytseifen, 4. Anion-Kationseifen oder Elektroneutralseifen, entstanden durch gegenseitige Neutralisation einer Anion- und einer Kationseife. Praktisch wichtig sind nur 1 und 2. Eine zweite Klasse seifenartiger Produkte sind die ionoinaktiven. Diese enthalten keine ionisierbaren Gruppen, dafür aber eine Mehrzahl hydrophiler Gruppen wie Oxy- oder Nitrogruppen, welche sie in Wasser emulgierbar machen. Diese Gruppen müssen unsymmetrisch über das Molekül verteilt sein. Da auch diese hydrophilen Gruppen positiv oder negativ sind, ergibt sich eine ganz analoge Unterteilung in vier Gruppen.

Es ist nicht unbedingt notwendig, daß die ionisierbaren bzw. hydrophilen Gruppen am äußersten Ende einer unverzweigten Kohlenwasserstoffkette stehen. Länge und Struktur der Kette sind aber von großem Einfluß auf das kolloidchemische Verhalten und somit auch auf die Anwendungsmöglichkeiten. So haben Waschmittel lange, gerade Ketten und Netzmittel kürzere und verzweigte Ketten.

In konzentrierten Seifengallerten sind die Moleküle gitterartig angeordnet, und zwar in Schichten, immer abwechselnd Kopf gegen Kopf und Schwanz gegen Schwanz. Zwischen den Köpfen kann jeweils eine Schicht Wasser eingelagert sein, und zwischen den Schwanzenden eine Schicht eines organischen Lösungsmittels.

Diese röntgenographisch nachweisbare Struktur tritt aber erst bei hohen Konzentrationen auf. Bei den praktisch in Frage kommenden Konzentrationen muß man annehmen, daß die Seifenmoleküle in geringerer Anzahl zu Micellen zusammentreten, welche sich dem röntgenographischen Nachweis entziehen. Diese Vor- oder Kleinmicellen spielen bei der praktischen Anwendung als Reinigungs- oder als Netzmittel eine wichtige Rolle. Der Autor unterscheidet daher zwei kritische Konzentrationen, eine niedrigere, bei welcher die Bildung solcher Kleinmicellen beginnt, und eine höhere, bei welcher die Micellarstruktur röntgenographisch nachweisbar ist.

Die verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten der seifenartigen Stoffe hängen eng mit deren kolloidchemischem Verhalten zusammen.

Eingehend besprochen ist die Gruppe der Alkylsulfonate, RSO_2ONa (Mersolat, Duponol). Diese werden durch Sulfochlorierung von Dieselöl und nachherige Verseifung des gebildeten Sulfonchlorids gewonnen. Sie sind leicht löslich und haben im Gegensatz zu Seife in der Kälte eine bessere Waschwirkung als in der Wärme. Sie eignen sich gut zur

Wollwäsche. Bei höherer Temperatur ist die Waschwirkung gering, weil nicht ausreichend Kleinmicellen vorhanden sind, um den zunächst von der Faser abgezogenen Schmutz in Suspension zu halten. Durch Zusatz anderer Kolloide (Wasserglas, celluloseglycolsaures Natrium ($\text{Cell-O-CH}_2\text{COONa}$)) wurde diesem Fehler abgeholfen. E. Herzog

Schrumpffremachen von Wolle. Ein Überblick über die in den USA und in England erzielten Fortschritte. N. B. WILLATT, Textile Age 11, Nr. 2, 34, 36, 38, 40—1, 42, 44 (1947); Ref. Chem. Abstr. 41, 2250 (1947). — Es wird das Wesen des «Hyposol»-Verfahrens für Naßchlorierung und des Enzymverfahrens besprochen, welche beide während des Krieges zum Erhöhen der Schrumpffestigkeit von Wolle verwendet wurden. In neuester Zeit wird das Textilgut mit Harzen, Polymeren oder ähnlichen Substanzen überzogen oder imprägniert. Dabei bleiben die physikalischen Eigenschaften der Wolle erhalten, während andererseits eine Faser mit ganz neuer chemischer Zusammensetzung entsteht, indem das Harz mit dem Wollprotein eine Verbindung eingeht. Es wird auch das immer noch im Versuchsstadium befindliche «Chlorzym»-Verfahren besprochen, nach welchem die Wolle zuerst chloriert und dann mit dem proteolytischen Enzym Papain behandelt wird. Dieses Enzym entfernt die Oberflächenschicht der feinen chlorierten Wollfasern. «Chlorzymbehandelte» Wolle soll einen seidenartigen Glanz haben, sowie weich und vollkommen nichtfilzend sein. Die Färbung von zwei Arten Wolle in einem Färbband wird studiert, um zwei Farben zu erhalten, die sich vom gewöhnlichen Zweifarbenefekt unterscheiden.

Ch. Schweizer

Neue Betrachtungen über die Arbeit von Kollergängen. O. WURZ, Textil-Rdsch. 2, 95—8 (1947). — Bei der Papierherstellung sollte man das Zerfasern des Rohmaterials im allgemeinen in Zerreißern, Einweichtrommeln oder ähnlichen Maschinen vornehmen oder dann nur kurz und feucht kollern. Kollergänge eignen sich nur zum Zerkleinern des Rohmaterials für gewisse Spezialpapiere und von Alt- und Abfallpapier.

Ch. Schweizer

Die gerbenden Eigenschaften von Sulfitlauge bei verschiedenen Kochungsbedingungen. M. A. BUCHANAN, R. M. LOLLAR und D. D. NIEMEYER, Paper Trade J. 124, 18, 38—44 (1947). — Aspen- und Tannenholz wurden auf verschiedene Art gekocht, um den Einfluß der Kochung und der Holzart auf die gerbenden Eigenschaften der Sulfitablauge zu studieren. Vom gerbereitechnischen Standpunkt aus gesehen, zeigte keine der erhaltenen Ablaugen sehr befriedigende Eigenschaften. Sie besitzen geringe Affinität zur Hautsubstanz und ergeben leere Leder. Die Aspenlauge besitzt kaum gerbende Eigenschaften, obwohl sie von Hautpulver aufgenommen wird. Die beste Wirkung ergab Tannenholz, wenn es so gekocht wurde, wie es zur Herstellung von Kunstseidenzellstoffen gebräuchlich ist, doch war auch da die gerbende Wirkung eine geringe. Letztere scheint mit der Fällbarkeit der Lignosulfonate durch höhere Amine, wie z. B. durch β -Naphthylamin, in Beziehung zu stehen, in dem Sinne, daß höhere Molekulargewichte bessere Wirkung ergeben. Die Arbeit wird fortgesetzt, um mehr über die charakteristischen Reaktionen zwischen Lignosulfonaten und Hautsubstanz zu erfahren und im Bestreben, aus ihnen bessere Gerbstoffe zu machen. A. Küng

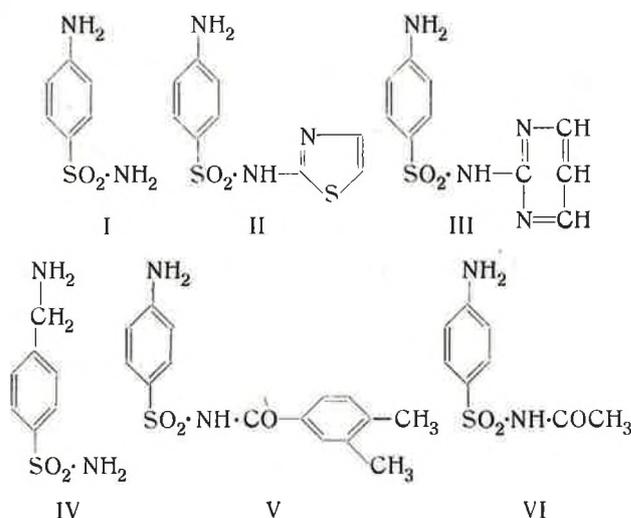
Verwendung von Lignin zur Verstärkung von Kautschuk. J. J. KEILEN, A. POLLAK, Ind. Eng. Chem. 39, 480—3 (1947). — Ähnlich wie durch Ruß und andere Füllstoffe kann die Festigkeit sowohl von synthetischem (Gr—S) als auch von natürlichem Kautschuk durch Zusatz von in Zellstoffabriken reichlich abfallendem Lignin erhöht werden.

Ch. Schweizer

Arzneimittel, Gifte, Kosmetika und Riechstoffe
Produits pharmaceutiques, substances toxiques, produits
cosmétiques et parfums

Sulfonamide. Allgemeine Betrachtungen und Reagenzglasversuche zur lokalen Sulfonamid-Therapie. J. HIRSCH, Schweiz. Med. Wchschr. 77, 382—8 (1947). — Neben den so viel Erfolg verheißenden Antibiotica, Penicillin, Streptomycin u. a., drohen die wertvollen Eigenschaften der Sulfonamide zu verblassen. Es ist aber zu erwarten, daß die weitere experimentelle Untersuchung der Sulfonamide Grundlagen zu neuen therapeutischen Verwendungen dieser Chemotherapeutica bringen wird.

Die klassische Verdrängungsreaktion, Sulfonamid \rightleftharpoons p-Aminobenzoesäure (WOODS, FILDES) kann im Konzentrationsbereich über 0,01 Mol experimentell nicht realisiert werden. Die Theorie kann auch die Hemmung des bakteriostatischen Effektes durch Substanzen animalischen und bakteriellen Ursprunges (z. B. Pepton) nicht erklären. Für die für die lokale Applikation in Frage kommende Konzentration wird die Löslichkeit der Präparate in Serum bei 37°, durchschnittlich 0,01 Mol, angenommen. Die Theorie kann deshalb zur Deutung des Wirkungsmodus der lokalen Sulfonamid-Therapie nicht herangezogen werden. Die Wirkung der einzelnen Präparate gegen die verschiedenen Bakterien kann aus der Atmungsgröße der Bakterien-Kulturen, die im WARBURG-Apparat gemessen werden kann, erkannt werden. Sie kann aber auch direkt durch Bestimmung der Keimzahl nach einer gewissen Einwirkungszeit des Pharmakons gemessen werden.



Sulfanilamid (I), Sulfathiazol (Cibazol) (II) und Sulfadiazin (III) sind gegen pyogene Kokken, die häufigsten Erreger der Wundinfektion, wenig aktiv. Dazu kommt, daß infolge der Schwerlöslichkeit der heterocyclischen Präparate keine erhebliche Diffusion und somit auch keine bedeutende Tiefenwirkung zu erwarten ist.

Marfanil (IV) ist ein leicht lösliches Sulfonamid-Präparat, das *in vitro* gegen pyogene Kokken, vor allem Streptokokken, wirkt. Das Präparat wurde als Marfanil-Prontalbin-Streupulver in den deutschen Armeen allgemein als Chemotherapeuticum zur örtlichen Behandlung von Kriegsverletzungen verwendet. Die guten Erfolge der Deutschen wurden noch während des Krieges von den Engländern nachgeprüft und seine gute Wirkung anerkannt, die nur noch vom Penicillin übertroffen werden konnte.

Irgafen (V) wirkt *in vitro* selektiv gegen pyogene Kokken und vermag dichte Populationen von Staphylokokken auch in peptonhaltiger Nährbouillon in ihrer Entwicklung zu unterdrücken. Auffallenderweise ist bisher dieses Präparat als

lokales Chemotherapeuticum in der Wundchirurgie nicht verwendet worden. Auf Grund dieser experimentellen Grundlagen wurden einige Versuche zur lokalen Behandlung von Staphylokokken-Infektionen (infizierte Wunden, eitrige Abszesse u. a.) mit dem Na-Salz des Irgafens unternommen. Die weitere klinische Prüfung ist trotz der Konkurrenz des Penicillins berechtigt, ist doch die lokale Anwendung dieses Antibioticums durch die bis jetzt begrenzte Haltbarkeit der galenischen Zubereitungen eingeschränkt.

Sulfacetamid (VI) ist als Na-Salz (Albucid solubile) eines der ältesten lokalen Chemotherapeutica. Seine Wirkung ist jedoch bei der Prüfung *in vitro* an pyogenen Kokken schwach, hingegen wirkt es selektiv gegen coliforme Bakterien und *Ps. pyocyanea*. Dies fordert auf, den therapeutischen Wert dieser Verbindung bei örtlich zugänglichen Infektionen durch gramnegative Erreger zu prüfen; hiezu gehören auch die primären und sekundären Infektionen, die nach selektiver Beseitigung der Kokkenflora durch Penicillin in Erscheinung treten können.

Es sind diese Unterschiede in den spezifischen Wirksamkeiten der einzelnen Verbindungen, die die weitere Forschung auf diesem Gebiete neben Penicillin rechtfertigen, ja sogar notwendig machen.

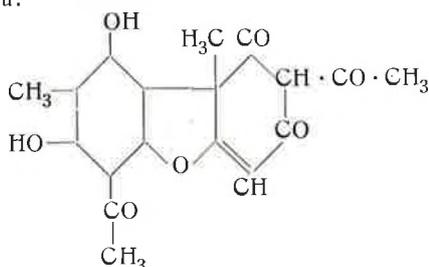
O. Schindler

Fortschritte auf dem Gebiet der Insektenvertilgungsmittel während des Krieges. H. L. HALLER, Ind. Eng. Chem. 39, 467—73 (1947). — Früher verwendete man namentlich anorganische (z. B. As-, Pb-, F-Verbindungen) und pflanzliche (z. B. Rotenon der Derriswurzeln, Pyrethrin der Pyrethrumblüten, Nikotin) Insektenvertilgungsmittel. Die anorganischen sind auch für den Menschen sehr giftig. Bei den pflanzlichen ist dies weniger der Fall, doch waren sie während des Krieges weniger gut beschaffbar. In den letzten Jahren hat man deshalb den synthetischen Mitteln erhöhte Aufmerksamkeit geschenkt. Zuerst hatte man den Aufbau des natürlichen Rotenons, Pyrethrins und Nikotins zum Vorbild genommen. Dann fand man aber Substanzen von ganz besonderer Wirksamkeit, deren Konstitution mit der der natürlich vorkommenden nichts mehr zu tun hatte. Bahnbrechend war dabei das DDT Geigy. In letzter Zeit haben sich auch andere chlorierte Kohlenwasserstoffe als vielversprechende Insektizide erwiesen. DDT ist aber gegenüber mehr Insektenarten wirksam als jedes andere Mittel. Immerhin erstreckt sich seine Wirksamkeit nicht auf alle Insekten. Gegenüber einigen Insektenarten ist das in England hergestellte Benzolhexachlorid wirksamer, besitzt aber einen von einer Verunreinigung herrührenden unangenehmen Geruch, den es auch im Freien (z. B. auf damit behandelten Früchten) hinterläßt. Bei der amerikanischen Armee wurde zur Läusebekämpfung namentlich folgendes Pulver in Streudosen verwendet: 0,2 % Pyrethrin (in Form von 20prozentigem Pyrethrum-Extrakt), 2 % N-Isobutylundecylenamid (das die Wirkung des Pyrethrins verstärkt), 2 % 2,4-Dinitroanisol (eierzerstörend) und 0,25 % Isopropyl- und Diisopropyl-Kresole (oxydationshemmend) mit Pyrophyllit auf 100 gelöst. Für die Bekämpfung von Mücken (Malaria) und Fliegen erfreute sich das «Aerosol»-Verfahren besonderer Beliebtheit. Der Begriff «Aerosol» ist schon vor etwa 25 Jahren von DONNAN für eine Dispersion ultramikroskopischer Teilchen in einem Gas geprägt worden. Das Insektenpulver wurde nun in einem Druckzylinder in einem flüssigen Gas gelöst. Durch Druck auf einen Hebel wurde dann diese Lösung ähnlich wie bei einem Feuerlöscher versprüht. Der Inhalt dieser etwa 500 g wiegenden «Bomben» bestand zuletzt aus 2 % Pyrethrumextrakt mit 20 % Pyrethrin, 3 % DDT (in gereinigter Form, die das Metall nicht angreift, wie das technische Produkt), 5 % Cyclohexan (zusätzliches Lösungsmittel, um das DDT in Lösung zu halten), 5 % Schmieröl SAE 30 (welches dem «Aerosol» die gewünschten physikalischen Eigenschaften

verleiht, namentlich in bezug auf die Größe der dispersen Teilchen) und 85 % Freon-12 (CCl_2F_2). Wird als Öl sesaminhaltiges Sesamöl verwendet, so kann man eine Verstärkung feststellen.
Ch. Schweizer

Antibiotika aus Flechten. 4. Mitt. über antibakterielle Stoffe. A. STOLL, J. RENZ, A. BRACK, *Experientia* **3**, 111—4 (1947). — Nicht nur bei Pilzen allein, sondern auch bei Flechten, die eine Symbiose von Pilzen und Algen darstellen, findet man Stoffwechselprodukte mit antibakterieller Wirkung. Bei 38 von 58 fast ausschließlich in der Schweiz gesammelten Flechten ließ sich *in vitro* eine solche Wirkung gegenüber Staphylokokken feststellen. Sie ist im wesentlichen auf das Vorhandensein von Usninsäure (s. 5. Mitt.) zurückzuführen.
Ch. Schweizer

Die antibakterielle Wirkung der Usninsäure auf Mykobakterien und andere Mikroorganismen. 5. Mitt. über antibakterielle Stoffe. A. STOLL, A. BRACK, J. RENZ, *Experientia* **3**, 115—7 (1947). — Der aus Flechten isolierten Usninsäure (4. Mitt.) kommt nach den neuesten Untersuchungen (J. chem. Soc. 894, 1937; Liebigs Ann. **546**, 1, 1941) folgende Formel zu:

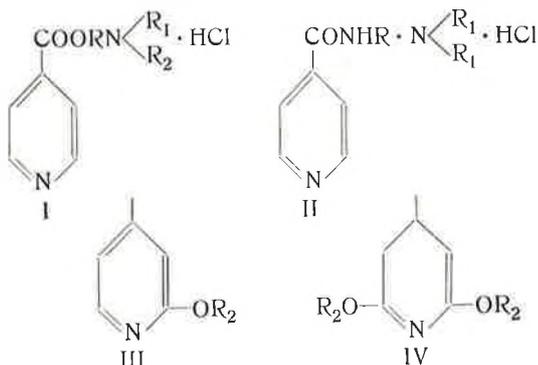


Die l-Usninsäure hemmt nicht nur das Wachstum von Staphylokokken noch in recht hoher Verdünnung vollständig, sondern übt in den meisten Fällen eine noch intensivere Wirkung gegenüber Vertretern der Säurefesten, vor allem gegenüber Tuberkelbakterien, aus. Gramnegative Bakterien der Koli-, Typhus-, Dysenteriegruppe sowie auch die Hefe und ein Penicilliumstamm wurden dagegen selbst in hohen Konzentrationen in ihrem Wachstum nicht gehemmt. Ganz ähnlich wie die l-Säure verhält sich die d-Säure sowie die d,l-Form. Eine ähnliche, spezifisch wachstumshemmende Wirkung auf Mykobakterien und grampositive Kokken wurde auch bei andern Flechtenstoffen, der Vulpinsäure, der d-Protolichesterinsäure, der Lichesterinsäure, der Dihydrolichesterinsäure, der Physodsäure und der DiffRACTsäure festgestellt.
Ch. Schweizer

Antibiotika als pflanzliche Plasmagifte. E. GAEUMANN, O. JAAG, R. BRAUN, *Experientia* **3**, 70—1 (1947). — Von Penicillin und andern Antibiotika war bisher vorwiegend die Wirkung auf menschen- und tierpathogene Mikroorganismen bekannt. Nun konnte gezeigt werden, daß das Antibiotikum Patulin (Clavacin, Claviformin, Expansin, gebildet von *Aspergillus clavatus* Desm., *Penicillium patulum* BAINIER, *Penicillium exopansum* LINK usw.) auch für pflanzliche und zum Teil auch für tierische Zellen schädlich ist. Ebenso wie der gleichzeitig geprüfte Welkestoff Lykomarasmin (eine welkeauslösende Substanz von *Fusarium lycopersici* Sacc., dem Erreger der Tomatenwelke) erwies sich Patulin als ausgesprochenes Plasmagift. Beide zerstören u. a. die Semipermeabilität der Plasmahaut und der Vakuolenhaut. Während jedoch das Patulin verhältnismäßig wenig spezifisch wirkt und ein breites Wirkungsspektrum besitzt, zeigt das Lykomarasmin eine ausgeprägte Spezifität.
Ch. Schweizer

Zur Kenntnis lokalanästhetisch wirksamer Pyridin-4-carbonsäure-Derivate. J. BUECHI, P. LABHART, L. RAGAZ, *Helv. chim. acta* **30**, 507—19 (1947). — Während die am Kern nicht weiter substituierten Pyridin-4-carbonsäure-

Ester (I) sich als völlig unwirksam erwiesen, beginnt sich bei den entsprechenden Amiden (II) eine geringe Oberflächenwirkung abzuzeichnen. Die Einführung einer Alkoxy-Gruppe an den Pyridinring (III) führt sowohl bei den Estern



(I) als auch bei den Amiden (II) der 2-Monoalkoxy-pyridin-4-carbonsäure zu einer beträchtlichen Wirkungssteigerung. Noch wirksamer sind die 2,6-Dialkoxy-Derivate (IV), welche teilweise das Cocain bzw. Novocain übertreffen. In allen Fällen erwiesen sich die Amide als erheblich stärker lokalanästhetisch als die entsprechenden Ester. Die als gut lokalanästhetisch wirksam ermittelten Substanzen verursachen aber durchwegs Gewebsreizungen, so daß auf ihre klinische Auswertung verzichtet werden mußte.
Ch. Schweizer

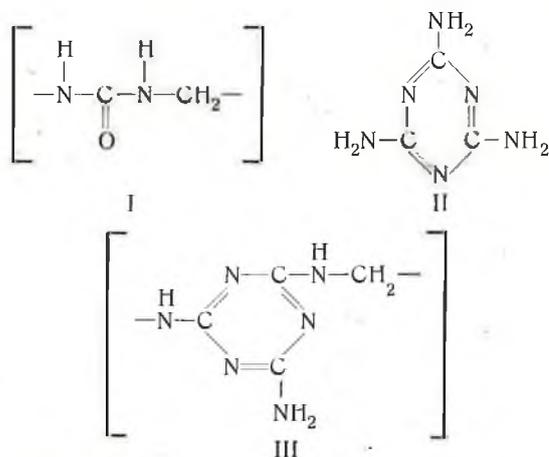
Der neuro-regenerative Wuchsstoff «NR». B. KOEHLIN, A. v. MURALT, *Helv. chim. acta* **30**, 519—24 (1947). — Es wird über die vorläufigen Resultate der chemischen Bearbeitung eines Wuchsstoffes berichtet, der aus peripheren Nerven, Rückenmark und Gehirn (vorwiegend weißen Substanz) mit Wasser oder isotonischer Kochsalzlösung ausgezogen werden kann und der bei intraperitonealer oder subkutaner Injektion beim Kaninchen in sehr kleinen Mengen die Regeneration der durchtrennten sensiblen Nerven der Hornhaut beschleunigt. Dieser Wuchsstoff entfaltet seine Wirkung unabhängig vom Ort der Einspritzung, gelangt also vermutlich durch die Blutbahn ins Auge.
Ch. Schweizer

Tocopherole als oxydationsverhindernde Mittel für Vitamin A in Fischlebertranen. L. O. BUXTON, *Ind. Eng. Chem.* **39**, 225—32 (1947). — 0,01 % γ -Tocopherol (natürliches oder synthetisches) und in geringerem Maße β -Tocopherol verzögern die mit einer Abnahme des Vitamin-A-Gehaltes verbundene Peroxydation der untersuchten Öle. 1 % Lecithin erhöht diese Wirkung noch. α -Tocopherol (Vitamin E) ist wirkungslos.
Ch. Schweizer

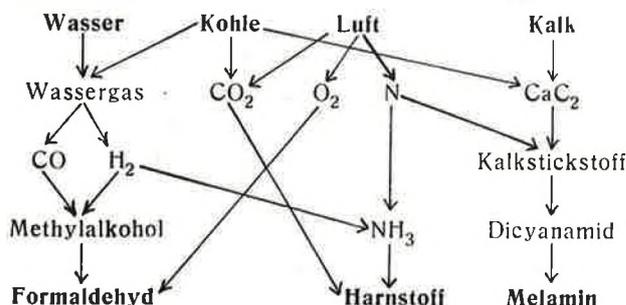
De l'emploi d'isotopes radioactifs artificiels, dans le but d'exercer un effet radio-biologique localisé (III). J. H. MUELLER, P. H. ROSSIER, *Experientia* **3**, 75—6 (1947). — Jusqu'ici les effets de sélection observé lors de l'administration d'isotopes radioactifs reposaient uniquement sur l'affinité particulière qu'ont certains éléments pour un tissu donné (p. ex. I 131 pour la thyroïde). Récemment (*Experientia* **1**, 199, 1945; **2**, 372, 1946), J. H. MUELLER a montré qu'un isotope (Zn 63) englobé dans un colloïde (pectine) et injecté à l'endroit malade, y est retenu, tandis que administré seul, il diffuse en dehors de ce lieu. A présent, on vient de constater que le radiozinc suspendu dans un sol de pectine, après injection intraveineuse, est retenu dans le poumon, au niveau de la ramification de la voie veineuse en une infinité de points d'infiltration minuscules qui ne laissent pas passer le colloïde. Cette fixation de la radioactivité au niveau des poumons semble laisser prévoir une amélioration des résultats du traitement des tumeurs malignes pulmonaires.
Ch. Schweizer

Kautschuk und Kunststoffe Caoutchouc et autres matières plastiques

Über die Eigenschaften und die Anwendung von Melocol. K. FREY, Schweizer Arch. **13**, 83–93 (1947). — Durch Einwirkung von $H \cdot CHO$ auf $CO(NH_2)_2$ (bei 60–100° C) erhält man bekanntlich Formaldehyd-Harnstoff-Kondensate mit der Struktureinheit I. Nimmt man anstelle des Harnstoffs das aus Dicyandiamid erhältliche Melamin, dem man



gewöhnlich die Formel II zuschreibt, so erhält man Formaldehyd-Melamin-Harze mit der Struktureinheit III. Die für diese beiden Kondensationen benötigten drei Rohstoffe können in wirtschaftlicher Weise nach folgendem Schema gewonnen werden:



In der vorliegenden Arbeit wird insbesondere auf die Verwendung der erhaltenen Kunstharze als Holzleime eingegangen, unter besonderer Berücksichtigung eines Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates (Melocol H CIBA). Beim Verleimen geht das anfangs flüssige Produkt in ein festes Gel über. Die dabei sich abspielenden Vorgänge sind entweder physikalischer oder chemischer Art. Dieses Abbin-

den in der Leimfuge kann sowohl durch die Temperatur als auch durch Härtungsmittel weitgehend beeinflusst werden. Dadurch können die Kunstharzleime auch weitgehend den Bedürfnissen des Verbrauchers angepaßt werden. Die Mitverwendung geeigneter Streckmittel beeinflusst nicht nur die Güte der Verleimung, sondern erlaubt auch wirtschaftliche Vorteile zu erzielen. Ch. Schweizer

Durchsichtige Kunststoffe. V. E. YARSLEY, Times Rev. Ind. **1**, Nr. 3, 47 (1947). — Die Herstellung durchsichtiger Kunststoffe hat in den letzten sechs Jahren große Fortschritte gemacht. Heute werden in England dem normalen Kron- und Flintglas entsprechende Polymethyl-Methacrylate und Polystyrole unter dem Namen «Transpex 1» bzw. «Transpex 2» für die Herstellung optischer Instrumente verwendet. Ihre Lichtdurchlässigkeit im sichtbaren Bereich ist hoch. Auch für Infrarotstrahlen sind beide sehr durchlässig. Dagegen lassen sie ultraviolette Strahlen weniger gut durch als Glas. Der Brechungsindex dieser beiden Materialien kann von Fabrikation zu Fabrikation auf 0,00001 genau eingehalten werden. Ihre Anwendungsmöglichkeiten werden kurz besprochen. Ch. Schweizer

Landwirtschaft, Gärungsgewerbe, Lebensmittel und Hygiene

Agriculture, fermentations, denrées alimentaires et hygiène

Über Ester der Polygalakturonsäure. 19. Mitt. über Pektinstoffe. H. DEUEL, Experientia **3**, 151–2 (1947). — Da die Pektine partielle Methylester der Polygalakturonsäure (= Pektinsäure) (s. CHIMIA **1**, 27, 1947) sind, wurden wiederholt Versuche zur Gewinnung «künstlichen» Pektins aus Pektinsäure durch Veresterung mit Methanol unternommen. Eine völlige Veresterung ohne Abbau der Makromoleküle erwies sich aber als schwierig. Es wird nun gezeigt, daß diese Veresterung mit Epoxyden (Äthylenoxyd, Glyzid, Epichlorhydrin usw.) in Gegenwart von Wasser leicht durchgeführt werden kann und daß unter geeigneten Bedingungen kein nennenswerter Abbau der Makromoleküle stattfindet. Ch. Schweizer

Kaffee-Extrakte und -Pulver. R. A. DIXON, Food **16**, 19–22 (1947); Ref. Chem. Abstr. **41**, 2179 (1947). — Es wird die Herstellung von Produkten beschrieben, welche den vollen Geschmack des verarbeiteten Kaffees aufweisen. Bei der Extraktion müssen Temperatur, Zeit und Wassermenge der des gerösteten Kaffees sorgfältig angepaßt werden, um alle Geschmacksstoffe, nicht aber die Bitterstoffe, zu erhalten. Die Konzentration des Extraktes erfolgt im Vakuum bei 40°, wobei die flüchtigen Geschmacksstoffe aufgefangen und nachträglich dem konzentrierten Extrakt wieder zugesetzt werden. Um aus diesem ein Pulver zu erhalten, wird Zucker zugesetzt und das Gemisch in einem heißen Luftstrom versprüht. Ch. Schweizer

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

Allgemeine Werkstoffkunde. Von HANS STAEGE, 423 Seiten, Verlag Birkhäuser, Basel 1947, Fr. 42.50 broschiert, Fr. 46.50 gebunden. — Die Beanspruchungen, denen heutzutage die Werkstoffe hinsichtlich Festigkeit, Temperatur- und Korrosionsbeständigkeit, dielektrischen Eigenschaften u. dgl. speziell im Maschinenbau und bei der Konstruktion chemischer Großapparaturen unterworfen werden, haben gegenüber früher eine ständige und sehr wesentliche Steigerung erfahren. Vielfältige Probleme stellen sich diesbezüglich bei den metallischen Werkstoffen. Daneben sind ganz neue Werkstoffe, wie z. B. die organischen Kunststoffe oder keramische Sondermassen,

bekanntgeworden, deren Verwendungsgebiete sorgfältiger Überlegung bedürfen. Durch diese Entwicklungen hat die Werkstoff-Forschung einen mächtigen Auftrieb erhalten, der zu einer bedeutenden Vertiefung unserer Kenntnisse geführt hat.

Während kein Mangel an zum Teil ausgezeichneten Monographien über einzelne Werkstoffe oder Werkstoffgruppen besteht, die sich größtenteils an technologische Darstellungen anschließen, fehlte es bisher an einer eigentlichen Werkstoffkunde, welche die allgemeinen Fragestellungen, losgelöst von individuellen Werkstoffeigenschaften, als Disziplin der Naturwissenschaften behandelte

und die Ergebnisse naturwissenschaftlicher Erkenntnis hinsichtlich ihrer Anwendung auf werkstoffliche Belange zusammenfaßt.

Diese Lücke im deutschsprachigen Schrifttum wird nunmehr durch die «Allgemeine Werkstoffkunde» von H. STÄGER in ausgezeichnete Weise ausgefüllt. Man darf wohl behaupten, daß dieses Buch einem wirklichen Bedürfnis entspricht und in die Bibliothek jedes Ingenieurs oder Chemikers gehört, der sich irgendwie mit Werkstoffproblemen auseinanderzusetzen hat. Für den Studierenden dürfte diese Einführung eine sehr zweckmäßige Ergänzung der Hochschulvorlesungen bedeuten, die viele Zusammenhänge aufdeckt, welche ihm bisher verborgen geblieben waren.

Das Ziel, das sich der Verfasser bei der Niederschrift seines Buches gesteckt hat, wird von ihm selbst folgendermaßen gekennzeichnet (Seite 17):

«Die Werkstoffkunde befaßt sich mit der Lehre von den Werkstoffen als Erscheinungsform der Materie und als Grundlage der Technik. Die erkenntnistmäßige Grundlage entnimmt sie den Wissensgebieten der Physik, der Chemie, der Mineralogie und der Biologie, wobei die drei erstgenannten Wissenschaften vor allem die Unterlagen für die anorganischen Werkstoffe liefern, während für die Erforschung der organischen Werkstoffe auch noch die Ergebnisse der biologischen Wissenschaften herangezogen werden müssen.»

Es erscheint ausgeschlossen, im Rahmen einer Buchbesprechung dem vielseitigen Inhalte dieser Neuerscheinung auch nur einigermaßen Rechnung zu tragen. Der Verfasser hat, aus reicher eigener Erfahrung schöpfend, eine Fülle von wertvollem Tatsachenmaterial in flüssiger und anschaulicher Art verarbeitet und versteht es ausgezeichnet, Erkenntnisse allgemeiner Natur durch konkrete sorgfältig ausgewählte Beispiele anhand von 296 Abbildungen und zahlreichen Tabellen zu erläutern. Durch den Umstand, daß diese Beispiele die verschiedensten Werkstoffgruppen betreffen, gelingt es dem Verfasser, überraschende Zusammenhänge aufzudecken und manche Einzelercheinung von einem umfassenden Gesichtspunkt aus zu betrachten. So bietet das Buch nicht nur eine Werkstoffkunde der Metalle, auch organische Kunst- und Faserstoffe wie keramische Massen usw. erfahren in ihren charakteristischen Erscheinungsformen gleichermaßen eine sorgfältige Darstellung.

Von dem in dreizehn Kapitel gegliederten Buch befassen sich die ersten drei Kapitel mit dem Aufbau der Materie und mit deren Erscheinungsformen. Vom Begriff des dispersen Systems ausgehend, sind die Probleme des Mole-

külbaues und des kolloiden Zustandes behandelt. Eine Besprechung der Ordnungszustände der Materie schließt sich an, wobei sowohl der Bau der kristallinen und amorphen Festkörper in Anlehnung an die grundlegenden Arbeiten von NIGGLI, BRANDENBERGER u. a., wie auch der Sonderfall des sogenannten Glaszustandes zur Diskussion steht.

Drei weitere Kapitel enthalten Betrachtungen über das Gefüge und die Texturen der Werkstoffe. Auf der Phasenlehre aufbauend, wird der Kristallisationsvorgang behandelt, wobei insbesondere auch die Abweichungen vom idealen Kristallbau, denen ja bei den technischen Werkstoffen eine große Bedeutung zukommt, die gebührende Berücksichtigung erfahren. Die Einflüsse der Korngrenzen, die bei der Kaltverformung eintretenden Gefügeänderungen wie auch die Erholungs- und Rekristallisationsvorgänge finden eine eingehende Darstellung. Die Zustandsdiagramme technisch wichtiger Zwei- und Mehrstoffsysteme leiten die Besprechung der Ausscheidungs- und Aushärtungserscheinungen ein.

Im siebenten und achten Kapitel sind die elastischen und plastischen Verformungen der Werkstoffe und die Festigkeitseigenschaften bei statischer und dynamischer Beanspruchung besprochen. Die Beziehungen zwischen dem strukturellen Aufbau und dem Verhalten bei mechanischer Beanspruchung, der Zeit und Temperatureinfluß wie auch die Fragen der Gestaltfestigkeit erfahren eine Darstellung, welche die neusten Forschungsergebnisse berücksichtigt.

Die folgenden zwei Kapitel befassen sich mit den dielektrischen Eigenschaften der Werkstoffe, speziell mit der Durchschlagsfestigkeit und mit den dielektrischen Verlusten, wobei die Beziehungen, die zwischen polarem Aufbau der Werkstoffe und Verlusten bestehen, eingehend berücksichtigt sind.

Die letzten drei Kapitel sind topochemischen Betrachtungen gewidmet, welche die Grundlage für die Darstellung der Korrosionserscheinungen bilden. Sowohl die Korrosionserscheinungen bei Metallen als auch bei organischen Kunststoffen werden in all ihrer Vielfältigkeit dargestellt, wobei bei den letztgenannten Werkstoffen die sogenannte Kriechwegbildung als Spezialfall einer Korrosion unter dielektrischer Beanspruchung behandelt ist.

Ein Sach- und Namenverzeichnis beschließt das vom Verlag sehr gut ausgestattete Buch, für das man dem Verfasser aufrichtigen Dank schuldet und das noch einmal allen Interessenten angelegentlich zum Studium empfohlen sei.

K. Frey

Economie Wirtschaft Economia

Chemische Produkte aus Fetten

Beim Spalten von 1000 kg Fett erhält man ungefähr 900 kg Fettsäure und 100 kg Glycerin. Glycerin ist ein sehr begehrtes Produkt für friedliche und kriegerische Zwecke. Die freie Fettsäure war ursprünglich nur zur Seifenherstellung zu gebrauchen. Das Problem, eine nutzbringendere Verwendung dafür zu finden, ist das Arbeitsgebiet der *Armour Research Laboratories* in Chicago.

Fette scheinen ein unentbehrlicher Bestandteil jedes Lebewesens tierischer oder pflanzlicher Natur zu sein. Pflanzen haben vielfach die Fähigkeit, eine ganz bestimmte Fettsäure fast einheitlich aufzubauen. So erzeugt die Rizinuspflanze eine Oxysäure, die Rizinusölsäure, die Kokospalme eine gesättigte Fettsäure, die Palmitinsäure. Dagegen sind die tierischen Fette uneinheitlich und in ihrer

Zusammensetzung von der Ernährungsweise abhängig. Einzig das Fett ausgehungerter Tiere hat eine ziemlich konstante Zusammensetzung. Das deutet darauf hin, daß bestimmte Fettsäuren für die Erhaltung des tierischen Lebens unentbehrlich sind.

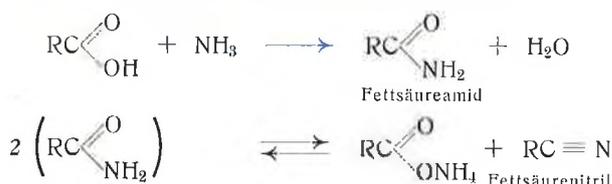
Bemerkenswert ist, daß alle natürlich vorkommenden Fettsäuren eine geradzahlige Anzahl Kohlenstoffatome in unverzweigter Kette enthalten. Alle aus Fettsäuren hergestellten Präparate enthalten ebenfalls diese unverzweigte Kohlenstoffkette, welche für ihr chemisches und physikalisches Verhalten wesentlich ist.

Verarbeitung der Fettsäuren. Der erste Schritt ist die Trennung der natürlichen Gemische, meist durch Vakuumdestillation der freien Säuren. Hierdurch werden Säuren verschiedener Kettenlänge getrennt, nicht aber Säuren gleicher Kettenlänge, aber verschiedenen

Sättigungsgrades. Letztere zu trennen, verwendet man organische Lösungsmittel. Zweifellos wird man in Zukunft diese beiden Trennungsmethoden kombinieren.

Wir unterscheiden Prozesse, bei welchen die Kohlenwasserstoffkette verändert wird, und solche, welche die Carboxylgruppe verändern. So gibt Ölsäure durch Oxydation Dioxystearinsäure und diese durch weitere Oxydation ein Gemisch von Pelargonsäure und Azelainsäure. Letztere ist eine Dicarbonsäure mit neun Kohlenstoffatomen. Sie dient zur Synthese von plastischen Massen und von Fasern.

Sehr viel mehr Möglichkeiten bieten sich bei der Einwirkung auf die Carboxylgruppe. Da lassen sich Tausende von Derivaten herstellen. Ein Beispiel möge genügen: Behandeln wir Fettsäuren bei höherer Temperatur in flüssiger oder in Dampfform mit Ammoniak, so erhalten wir zunächst Fettsäureamide und aus diesen Nitrile.



In Wirklichkeit ist die Reaktion komplizierter.

Die Nitrile schmelzen und siedend beträchtlich niedriger als die entsprechenden Fettsäuren, der dreifach gebundene Stickstoff ist sehr reaktionsfähig. Fettsäurenitrile dienen als Weichmachungsmittel für Kunstharze. Einzelne, speziell Lauronitril und dessen höhere Homologe vertreiben Insekten, obwohl sie für den Menschen fast geruchlos sind.

Durch Wärmeeinwirkung können die Fettsäurenitrile gekrackt werden, ohne dabei ihre charakteristische Gruppe einzubüßen. Das Verfahren ist ähnlich wie in der Petroleumindustrie. Man erhält gesättigte und ungesättigte Nitrile mit kürzerer Kette und daneben Kohlenwasserstoffe. Hieraus lassen sich Alkohole, Alkylhalogenide, Alkylthiocyanate und eine ganze Reihe weiterer aliphatischer Verbindungen herstellen.

Oberflächenaktive Stoffe. Die Mehrzahl der oberflächenaktiven Stoffe enthalten eine lange Kohlenstoffkette und mindestens eine wasserlöslichmachende Gruppe. In verdünnter Lösung verhalten sich diese wie andere Elektrolyte. Bei einer bestimmten Konzentration vereinigen sich die Ionen und die Moleküle zu Micellen. Wir haben dann ein Gleichgewicht zwischen freien Ionen, assoziierten Ionen und assoziierten Molekülen. Bei vielen Verwendungszwecken ist das Vorhandensein dieser Micellen wesentlich, so bei der reinigenden und emulgierenden Wirkung der Seife. Ist die löslichmachende Gruppe positiv, so haben wir die kationaktiven Substanzen, z. B. Fettsäureamide. Nachstehende Formeln sollen den Unterschied klarmachen:

Laurinsaures Natrium



Salzsaures Dodecylamin



Kationaktive Substanzen werden von Kieselsäure und Silikaten stark adsorbiert. Daraus ergibt sich eine Umkehrung des Schlammverfahrens bei der Aufarbeitung von Mineralien. Das Silikatgestein, die Gangart, wird weggeschlammmt. So wird in Amerika der größte Teil des Phosphatminerals und der Kalisalze geschlammmt, ebenso Eisenerze.

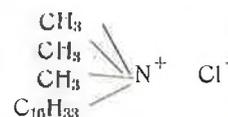
Mit Fettsäureamiden behandelte Glasfäden haben ein Mehrfaches der Reißfestigkeit der unbehandelten Glasfäden. Tränken mit Fettsäureamidlösung macht silikat-

haltiges Baumaterial wasserdicht. Mit Fettsäureamid getränkte Kieselschotter verbinden sich besser mit Asphalt. Dies erhöht die Lebensdauer von Straßenbelägen ganz wesentlich.

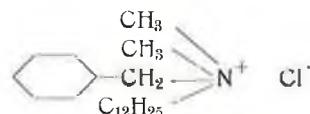
Zukünftige Anwendungsmöglichkeiten. Zurzeit sind Versuche im Gange, in Fettsäureamide ein radioaktives Kohlenstoffatom einzubauen. Das wird sehr nützlich sein zum Studium der physikalischen und physikochemischen Eigenschaften dieser Körperklasse.

Fettsäureamide bilden Komplexverbindungen mit Schwermetallen. In diesen ist das Fettsäureamid durch Nebenvalenzen gebunden. Die Verbindungen sind sehr ähnlich den von WERNER beschriebenen Metallammoniakkomplexverbindungen. Es sind wirksame Fungizide und Insektizide, welche zu den verschiedensten landwirtschaftlichen Zwecken und zum Schutz von Textilien in Betracht kommen.

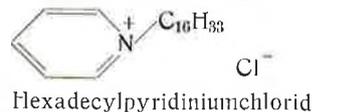
Quaternäre Ammoniumverbindungen. Behandelt man die tertiären Amine mit Alkylhalogeniden, Alkylsulfaten usw., so erhält man quaternäre Ammoniumverbindungen, z. B.



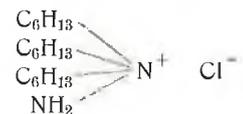
Trimethylhexadecylammoniumchlorid



Dimethyldodecylbenzylammoniumchlorid



Hexadecylpyridiniumchlorid



Tetrahexylazoniumchlorid

Quaternäre Ammoniumverbindungen, welche mindestens eine lange Kohlenstoffkette enthalten, sind kationaktive Kolloidelektrolyte und haben außerdem eine starke bakterizide Wirkung. So können Fische, welche in Eis verpackt sind, welches eine Spur solcher quaternärer Ammoniumverbindungen enthält, ohne Schaden auf weite Entfernungen verschickt werden.

Chem. Eng. News 25, 836 (1947)

E. Herzog

Produktionszahlen

Erdöl. Obwohl der erste Erdölbrunnen in den USA bereits 1859 erbohrt wurde, blieb vorerst die Nachfrage nach Petroleum noch gering. Erst als gegen Ende der achtziger Jahre die internen Verbrennungsmaschinen aufkamen, begann ein gewaltiger Aufstieg der Erdölproduktion. Nach «Times Rev. Ind.» (1, Nr. 3, 6, 1947) betrug die Gesamtförderung an rohem Erdöl in runden Zahlen (Tonnen):

1880	10 000 000	1920	90 000 000
1890	15 000 000	1930	190 000 000
1900	25 000 000	1940	300 000 000
1910	50 000 000	1945	350 000 000

Nach SHREVE (Chemical Process Industries, 1945) betrug die Gesamtproduktion in den Jahren 1857—1940 in 1000 Barrels (zu 1,5141 hl):

USA	23 805 051
Rußland	4 394 952
Venezuela	2 072 980
Mexico	1 986 801
Iran	1 028 529
Holländisch-Indien	974 663
Rumänien	917 558
Britisch-Indien und Burma	302 324
Kolumbien	276 142
Peru	265 326
Polen	262 795
Argentinien	225 393
Trinidad	201 783
Irak	191 909
Übrige Länder	481 071
Total	<u>37 387 377</u>

1936 wurden die gesamten bekannten Erdölvorkommen auf 21 962 000 Barrels geschätzt, wovon 10 575 000 auf die USA entfielen. 1941 wurden die bekannten Vorkommen in den USA auf 19 024 515 Barrels geschätzt.

Aluminium. Nach «Betriebs-Blätter» (Nr. 29 vom 1. August 1945) betrug die Produktion an Aluminium im Jahre 1938:

Deutschland	166 000 t
USA	130 000 t
Kanada	65 000 t
Rußland	48 000 t
Frankreich	45 000 t
Norwegen	29 000 t
Schweiz	26 500 t
Italien	26 000 t
Japan	17 000 t
Übrige Länder	5 500 t
Total	<u>580 000 t</u>

Nach SHREVE (Chemical Process Industries, 1945) betrug die Produktion in den USA:

1939	161 500 t
1943	1 000 000 t

Diese Produktionssteigerung war namentlich durch den großen Bedarf für den Bau von Flugzeugen und anderem Militärbedarf bedingt. Nach der «Neuen Zürcher Zeitung» vom 24. Mai 1947 (Nr. 1001. Handelsteil) ist heute die Weltproduktionskapazität auf 2 200 000 t angestiegen. Die große Nachfrage nach Al ist einerseits durch den vorteilhaften Al-Preis, andererseits durch die gespannte Versorgungslage für andere Metalle bedingt. So wird nach H. A. KNIGHT (Materials and Methods 25, 61, 1947) namentlich Cu durch Al verdrängt.

Kunststoffe. Nach SHREVE (Chemical Process Industries, 1945) betrug die ungefähre Kunststoffherzeugung in amerikanischen Pfunds (lb) zu 453,5926 g:

1932	30 000 000	1938	130 000 000
1934	65 000 000	1939	210 000 000
1936	135 000 000	1940	280 000 000
1937	165 000 000		

Während des Krieges wurden erzeugt:

Phenolkondensate	152 000 000
Alkydharze	170 000 000
Harnstoff-Formaldehyd-Produkte	100 000 000
Cellulosenitrate	60 000 000
Celluloseacetate	55 000 000
Cellulose-acetat-propionate, Cellulose-acetat-butyrate und Äthylcellulose	36 000 000
Styrolpolymerisate	21 000 000
Vinylpolymerisate	123 000 000
Cumaron-indene	55 000 000
Acrylate	37 000 000

«Times Rev. Ind.» (1, Nr. 2, 47, 1947) berichtet nun, daß in den neun Monaten Januar bis September 1946 in den USA von 78 (1939: 44) Kunststoffe fabrizierenden Unternehmungen beinahe 532 000 000 lb erzeugt wurden. Im Oktober 1946 erreichten die Styrolpolymerisate einen Rekord von etwas über 9 000 000 lb. Damit stellt sich die Erzeugung dieses Produktes etwa auf die gleiche Stufe wie die an Celluloseacetaten, gemischten Esterpolymerisaten und Phenolharzen. Im November 1946 wurden trotz des Kohlenarbeiterstreiks 60 000 000 lb Kunststoffe erzeugt. Ch. Schweizer

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

(Nach den Mitteilungen des eidgenössischen Amtes für geistiges Eigentum)

Erste Hälfte März 1947

Kl. 3 c, n° 247387. 3. V. 44. Procédé de lutte contre les insectes et les maladies cryptogamiques des végétaux. André-Paul-Henri Dupire, Thiais (Seine, France). Priorités: France, 26. VII. et 15. XI. 44.

Kl. 8 c, Nr. 247399. 31. X. 45. Elektrischer Tunnelofen für das Brennen von keramischem Gut. Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie., Baden.

Kl. 14 b, Nr. 247401. 19. IX. 41. Verfahren zur kontinuierlichen Trockenvergasung von Kalziumkarbid und Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens. Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 14 b, Nr. 247402. 18. VIII. 44. Azetylenherzeuger. Sinner & Kopp Kollektivgesellschaft, Lausanne.

Kl. 17a, Nr. 247419. 11. II. 46. Flaschenverschluß, insbesondere für Flaschen mit gärendem Inhalt. Verschlüssefabrik Umkehr AG., Bern.

Kl. 18 a, Nr. 247420. 8. II. 46. Verfahren und Maschine zum Überführen von textilen künstlichen Gebilden aus dem pro-

zeßfeuchten Zustand in die handelsübliche Form in einem kontinuierlichen Arbeitsgang. Feldmühle AG., Rorschach.

Kl. 18 b, Nr. 247421. 31. VII. 44. Verfahren zur Herstellung künstlicher Fasern oder Fäden. Lonza-Werke Elektrochemische Fabriken G. m. b. H., Weil am Rhein. Priorität: Deutsches Reich, 27. V. 43.

Kl. 24 c, Nr. 247429. 17. II. 44. Beständiges Farbstoffpräparat, Durand & Huguenin AG., Basel.

Kl. 25 c, Nr. 247430. 19. XII. 45. Präparat zum Drucken von Textilstoffen. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 28 c, Nr. 247353. 24. II. 44. Verfahren zur Herstellung von Trockenmilch. Frieda Brandl, Wien. Priorität: Deutsches Reich, 17. XI. 42.

Kl. 36 e, Nr. 247438. 14. III. 45. Verfahren zur Entfernung von Azetylen-Kohlenwasserstoffen aus Mischungen von Gasen oder Dämpfen. Charles Weizmann, London. Priorität: Großbritannien, 1. IX. 43.

Kl. 36 i, Nr. 247439. 20. II. 45. Verfahren zur Herstellung von Kohlendioxidgas und Apparat zur Ausführung dieses Verfahrens. Fredrik L. Müller, Oslo (Norwegen). Priorität: Norwegen, 22. II. 44.

Kl. 36 o, Nr. 247440. 18. VIII. 42. Verfahren zur Herstellung von in Wasser löslichen oder quellbaren Alkalisalzen der

Celluloseglykolsäure. Öl- & Chemie-Werk AG., Hausen bei Brugg.

Kl. 36 o, Nr. 247441. 20. III. 45. Verfahren zur Herstellung eines ungesättigten Ketons. Charles Weizmann, London. Priorität: Großbritannien, 1. IV. 43.

Kl. 37 a, Nr. 247442. 7. V. 45. Verfahren zur Herstellung eines neuen gelben Azofarbstoffes. Imperial Chemical Industries Limited, London. Priorität: Großbritannien, 8. V. 44.

Kl. 37 a, Nr. 247443. 27. XII. 45. Verfahren zur Herstellung eines metallisierbaren Monoazofarbstoffes der Pyrazolonreihe. J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 37 b, Nr. 247444. 25. IX. 44. Verfahren zur Herstellung eines Küpenfarbstoffes. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Cl. 41, n° 247445. 5. VIII. 43. Procédé pour la préparation d'un latex de caoutchouc dépolymérisé. Société Méridionale du Caoutchouc Someca, Société à responsabilité limitée, Usines de Saint-Jean, Carcassonne (Aude, France). Priorité: France, 25. IX. 42.

Kl. 41, Nr. 247446. 4. XII. 44. Verfahren zur Herstellung von Hartgummi. Patentverwertungs-G. m. b. H. «Hermes», Berlin.

Cl. 41, n° 247447. 27. IV. 45. Procédé pour l'agglomération de matières à l'état de corpuscules et aggloméré obtenu par ce procédé. Société Anonyme des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey, Paris. Priorité: France, 28. IV. 44.

Cl. 41, n° 247448. 3. VIII. 45. Composition plastique. Société Rhodiaceta, Paris. Priorité: France, 4. VIII. 44.

Kl. 43, Nr. 247449. 9. II. 46. Verfahren zur Klärung von Gerbereiabwässern. Gustav Gallusser, Berneck, und Charles Flury, St. Gallen.

Kl. 50 a, Nr. 247459. 21. I. 46. Verfahren zur Herstellung von Bleistiftminen und nach diesem Verfahren hergestellte Bleistiftmine. Marcel Steck, Zürich.

Kl. 75 b, Nr. 247485. 15. VI. 44. Chrom-Wolfram-Cobalt-Molybdänstahl. Ego Herbert Schwarz, dipl. Ing., Zürich.

Kl. 81, Nr. 247495. 16. VI. 43. Verfahren zum Pressen von Rohrsträngen aus Kunstharz oder Kunstharz enthaltenden Preßmassen. H. Römmler AG., Spremberg.

Kl. 81, Nr. 247496. 17. VII. 43. Verfahren zur Herstellung von prismatischen Körpern, z. B. Platten, Bändern und Profil-Körpern aus Thermoplasten. Lavorazione Materie Plastiche Società per Azioni, Turin. Priorität: Italien, 22. VII. 42.

Cl. 81, n° 247497. 14. XI. 44. Procedimento per la fabbricazione di giocattoli cavi a pareti piuttosto sottili, quali pupazzetti, teste di bambole e simili mediante l'impiego di resine sintetiche. Società Paravinil, Milano.

Cl. 81, n° 247499. 11. IV. 45. Procédé de fabrication d'objets creux en caoutchoucs naturel ou synthétique. Société Méridionale du Caoutchouc Someca, Société à responsabilité limitée, Usines de St-Jean, Carcassonne (France). Priorité: France, 11. X. 43.

Kl. 81, Nr. 247500. 3. XI. 45. Spritzkopf für thermoplastische Massen. Alfred Rothfuchs, Ingenieur, Zürich.

Kl. 88, Nr. 247504. 25. I. 46. Sandtrocknungsanlage. Glashütte AG., Wauwil.

Kl. 104 d, Nr. 247527. 9. XI. 45. Anlage zur Erzeugung erhitzter Gase unter Druck. Escher Wyß Maschinenfabriken Aktiengesellschaft, Zürich.

Kl. 108 e, Nr. 247529. 27. VI. 45. Wärmeaustauscher mit Wärmeübertragungsflüssigkeit in geschlossenem Kreislauf. Schweizerische Lokomotiv- & Maschinenfabrik, Winterthur.

Kl. 108 e, Nr. 247530. 12. XII. 45. Wärmeaustauscher, insbesondere für Gase und Dämpfe, bei dem das Wärme aufnehmende Medium unter einem höheren Druck steht als das Wärme abgebende. Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie., Baden.

Kl. 109, Nr. 247531. 9. IX. 43. Metallelektrode, insbesondere Zinkelektrode, für Primärelemente und Verfahren zu

ihrer Herstellung. Prof. Dr. Alfred Schmid, Berlin-Zehlendorf. Priorität: Deutsches Reich, 20. X. 42.

Kl. 112, Nr. 247551. 4. IV. 46. Verfahren zum vakuumdichten Einschmelzen von Metallstiften in Glas. Albiswerk Zürich AG., Zürich.

Kl. 113, Nr. 247553. 25. I. 44. Schmelzöfen mit beweglichen Elektroden. Ragnar Tanberg, Askollen bei Drammen (Norwegen). Prioritäten: Norwegen, 2. II. und 15. IV. 43.

Cl. 116 b, n° 247556. 15. V. 45. Procédé de préparation du paramino-benzoyl-phthalamate d'éthyle. Guillaume de Weck, Fribourg.

Kl. 125 b, Nr. 247580. 6. III. 46. Stülpedeckeldose zum Zerstäuben von Pulver. Gebrüder Hoffmann, Blechdosensfabrik, Thun.

Zusatzpatente

Kl. 37 a, Nrn. 247598—602 (243335). 1. IX. 44. Verfahren zur Herstellung eines neuen Monoazofarbstoffes. Sandoz AG., Basel.

Kl. 37 b, Nrn. 247603—12 (243843). 24. VI. 43. Verfahren zur Herstellung eines Küpenfarbstoffes. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 69, Nrn. 247614—17 (223105). 16. V. 44. Einrichtung zur Behandlung eines Gutes mit Schall- oder Ultraschall-schwingungen. Patentverwertungs-G. m. b. H. «Hermes», Berlin.

Kl. 116 h, Nr. 247620 (239850). 16. III. 44. Verfahren zur Herstellung eines azylierten Sulfonamides. J. R. Geigy AG., Basel.

Zweite Hälfte März 1947

Kl. 3 c, Nr. 247631. 6. IV. 45. Schädlingsbekämpfungsmittel. J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 3 c, Nr. 247633. 3. VIII. 45. Verfahren zur Herstellung eines 4-Chlorphenyläthers. J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 7 c, Nr. 247646. 17. I. 44. Verfahren und Anlage zum Erzeugen und Übertragen von Wärme mittels flüssigen Wärmeträgers. Heinrich Gertsch, Beinwil bei Muri.

Kl. 7 c, Nr. 247647. 1. III. 46. Wand-, Decken- oder Boden-Heiz- bzw. Kühlrichtung. Max Haupt, Zürich.

Kl. 7 d, Nr. 247648. 21. XI. 45. Luftbefeuchtungseinrichtung. Paul Schenk, Ittigen.

Cl. 7 g, n° 247649. 3. XI. 45. Procédé de chauffage et appareil pour la mise en œuvre de ce procédé. Dr Noël Béard, Genève.

Kl. 8 b, Nr. 247650. 29. IV. 43. Feuerfeste Masse zur Herstellung von Steinen zum Auskleiden von feststehenden Industrieöfen. Veitscher Magnesitwerke Actien-Gesellschaft, Wien I. Priorität: Deutsches Reich, 29. VIII. 42.

Cl. 8 b, n° 247651. 26. IX. 45. Procédé de fabrication du ciment portland. Fabrique de Ciment Holderbank-Wildegg S.A., Wildegg.

Kl. 24 a, Nr. 247681. 12. II. 45. Verfahren zur Herstellung eines zur Veredlung künstlicher Textilien, insbesondere Azetatseide, dienenden beständigen Mittels. Società Rhodiaceta Italiana, Mailand. Priorität: Italien, 30. XII. 43.

Kl. 24 a, Nr. 247682. 29. VI. 45. Präparat zum Verbessern der Echtheitseigenschaften von Färbungen und Drucken aus substantiven Farbstoffen. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 24 a, Nr. 247683. 8. VIII. 45. Verfahren zur Vorbehandlung von Kunstfasergeweben. Aktiengesellschaft Cilander, Herisau.

Cl. 24 b, n° 247684. 27. VII. 45. Procédé de fabrication d'un article textile gratté et article obtenu par ce procédé. Société Rhodiaceta, Paris. Priorité: France, 7. IX. 44.

Kl. 24 c, Nr. 247685. 3. VII. 45. Haltbare Textilveredlungsdruckmasse. Heberlein & Co. AG., Wattwil. A. Ebert

Union Internationale de Chimie

Par le Prof. R. Delaby, Secrétaire Général, Paris

Trois manifestations d'importance considérable dans le domaine de la Chimie se sont déroulées à Londres durant la seconde quinzaine de juillet: la célébration du Centenaire de la Chemical Society, l'XI^e Congrès International de Chimie pure et appliquée, la XIV^e Conférence de l'U. I. C.

Les dernières assises mondiales de la chimie se tinrent à Rome en 1938. L'an dernier à pareille époque, Bureau et Conseil de l'Union étaient convoqués également à Londres à une réunion restreinte: ils décidaient la reprise de ses diverses activités, en particulier l'organisation d'un Congrès international et la réunion d'une Conférence, projetés pour 1941, et forcément différés par suite de la guerre. Le Centenaire de la Chemical Society devait être aussi fêté exactement en 1941: par une délicate attention du Conseil de cette Association, il fut célébré du 14 au 17 juillet 1947, précédant immédiatement l'ouverture de la Conférence et du Congrès.

Le 14 juillet, en présence du Ministre de l'Education G. TOMZINSON, le Président de la Chemical Society, le distingué physico-chimiste C. N. HINSHELWOOD, Professeur à l'Université d'Oxford, inaugura l'Exposition du Centenaire: installée au Science Museum, elle restera ouverte au public jusqu'au 30 septembre. Conçue pour illustrer les gros progrès de la Chimie, elle comprend les appareils créés en Angleterre par les grands noms de cette Science au cours du siècle écoulé et recueillis parmi les Universités, les Corps savants et les Musées. Le Département de la Recherche Scientifique et Industrielle a traité largement des applications de la Chimie à la vie commune dans maints domaines: textiles, agriculture, transports, alimentation, santé publique, etc., de façon que le public cultivé comprenne les transformations de matières premières qu'il connaît plus ou moins, en produits utilisés par tous.

Les cérémonies des jours suivants furent une série de belles réussites: séance d'ouverture du Centenaire; remise des adresses des Délégués étrangers ou britanniques; lunch sous la présidence de Lord HERBERT MORRISON; dîner présidé par le premier Ministre the Right Honorable C. R. ATTLEE; exposés divers, dont la Conférence FARADAY présentée par Sir ROBERT ROBINSON, Président de la Royal Society, Professeur à l'Université d'Oxford; réception de l'Université de Londres au cours de laquelle, avec les fastes traditionnels, les Professeurs HINSHELWOOD, BRONSTED, KARRER et PAULING reçurent le diplôme de Docteur honoris causa.

Du 17 au 24 juillet, environ 1800 chimistes appartenant à 29 Nations prirent part à l'XI^e Congrès International de Chimie pure et appliquée, patronné par S. M. GEORGE VI et présidé par Lord LEVERHULME, Congrès dont l'ouverture eut lieu à Central Hall.

Six Conférences plénières furent exposées par les Professeurs L. PAULING, Sir HENRY DALE, P. KARRER, A. TISELIUS, L. HACKSPILL, B. C. P. JANSEN. Des centaines de Communications furent présentées dans 14 sections; en raison de leur grand nombre et faute de temps, il ne fut pas possible de les entendre toutes et l'on fut contraint de ne lire que le titre de certaines d'entre elles ne se rattachant pas aux sujets choisis. Par exemple dans la section de Chimie organique qui tint cependant cinq séances de trois heures chacune, furent seulement exposées 35 communications se rattachant: à la chimie organique générale, à la chimie des antibiotiques, aux hétérocycles, aux vitamines et substances apparentées, à la chimie organique théorique. Mais le Compte-rendu du Congrès insérera toutes celles qui furent adressées. De nombreuses visites d'usines, de laboratoires industriels furent organisées pour satisfaire la curiosité des congressistes dans les multiples domaines dont se préoccupe la chimie. Le programme récréatif ne fut pas moins attrayant: garden-party offerte par le Gouvernement de S. M. dans le cadre ravissant de St-James Palace, réception au Guildhall par le Lord Mayor de Londres, autres réceptions par la Royal Society, par la Royal Institution, par le Royal Institute of Chemistry dans leurs hôtels respectifs, plusieurs lunches et dîners offerts par divers groupements chimiques — de nouveau le premier Ministre ATTLEE tint à honorer de sa présence le dîner de Gala — excursions à Windsor et dans les Universités d'Oxford et de Cambridge.

Parmi les questions administratives qui furent traitées, l'une des plus importantes se rapportait à quelques modifications de ses Statuts. Désormais la représentation par pays au Conseil de l'Union ne sera plus réglée d'après le chiffre de leurs populations, mais selon l'activité dans les Sciences Chimiques de chacun de ces pays. Un Comité exécutif, sorte de Bureau restreint, a été constitué pour accomplir entre les Sessions, les actes d'Administration nécessaires. Enfin, des Colloques pourront être organisés sur des sujets d'actualité ou des questions touchant divers aspects spéciaux de la Science chimique. Notons aussi la ratification d'un accord entre l'UNESCO et le Conseil International des Unions Scientifiques dont l'effet se manifesta très heureusement

dès la réunion de cette Conférence: l'UNESCO prit à sa charge les frais de voyage des Membres du Bureau et des Commissions.

La Conférence a entendu d'intéressants rapports établis par les Commissions scientifiques et techniques — il en existe 21 actuellement — et le Conseil de l'Union a pris alors les décisions opportunes. Des sujets très variés ont été abordés; citons seulement: chimie macromoléculaire, normalisations internationales de la pureté des produits chimiques et du matériel de laboratoire, hygiène industrielle et recherche de traces de toxiques dans les atmosphères d'usines, problèmes délicats touchant les Tables internationales de Constantes, les Encyclopédies et la Documentation, questions de nomenclatures internationales dans les diverses disciplines de la Chimie, méthodes unifiées pour l'analyse des Matières Grasses. Un Compte-rendu détaillé de ces rapports et procès-verbaux des séances est actuellement sous presse.

Le Conseil de l'Union a procédé à des élections du Bureau pour la période 1947—1951; le Prof. KRUYT (Utrecht) a été appelé à la Présidence; les six Vice-Présidents sont les Professeurs Sir IAN HEILBRON (Grande-Bretagne), P. JOLIBOIS (France), P. KARRER (Suisse), NESMEYANOV (U. R. S. S.), W. A. NOYES JR (U. S. A.), TISELIUS (Suède); les six Membres élus sont les Professeurs BERNER (Norvège), DEULOFEU (Argentine), GIORDANI (Italie), Sir ROBERT ROBINSON (Grande-Bretagne), TOMICEK (Tchécoslovaquie), STIG VEIBEL (Danemark); le Secrétaire Général est le Professeur R. DELABY (France), le Trésorier le Dr. L. H. LAMPITT (Grande-Bretagne).

Le Comité exécutif dont il est question plus haut est composé par les Professeurs KRUYT, Sir IAN HEILBRON, BERNER, DELABY et le Dr. LAMPITT.

Enfin, il a été décidé que la XV^e Conférence se réunirait à Amsterdam en Septembre 1949 et que la XVI^e Conférence et le XII^e Congrès se tiendraient à New-York et Washington en septembre 1951.

Zur Schreibweise chemischer Vorgänge

Von Prof. Dr. L. Rosenthaler, Galenisches Institut der Universität Istanbul

In der Darstellung chemischer Vorgänge werden zur Abgrenzung der reagierenden Stoffe von den Reaktionsprodukten drei Arten von Zeichen verwendet:

1. Das Gleichheitszeichen (=)
2. Der einfache Pfeil (\longrightarrow)
3. Der Doppelpfeil (\longleftrightarrow)

Der Doppelpfeil wird bekanntlich zur Kennzeichnung umkehrbarer Reaktionen verwendet und bedarf keiner weiteren Erörterung. Dagegen fällt es auf, daß in den neuen chemischen Lehrbüchern das Gleichheitszeichen mehr und mehr bei nicht umkehrbaren Reaktionen durch den Pfeil ersetzt wird. Es gibt Lehrbücher, in denen neben dem Gleichheitszeichen der Pfeil verwendet wird, ohne daß ersichtlich ist, warum hier das eine, dort das andere Zeichen verwendet wird. Es gibt aber auch Lehrbücher, in denen man nur noch Pfeile findet. Ist dies richtig oder hat nicht auch das Gleichheitszeichen eine Daseinsberechtigung? Bedenkt man, daß die Zeichen der Elemente in unseren Reaktionsgleichungen nicht nur die Stoffe bezeichnen, sondern auch deren praktische Atomgewichte ausdrücken, so sagt in der «Gleichung» das Gleichheitszeichen aus, daß die Gewichtsmenge der reagierenden Stoffe und der Reaktionsprodukte identisch ist. Das Gleichheitszeichen sollte deswegen zur Kennzeichnung praktisch vollständig verlaufender Reaktionen verwendet werden. Dies ist besonders dann wichtig, wenn solche Reaktionen zu quantitativen Bestimmungen irgendwelcher Art verwendet werden. Es muß deswegen als abwegig bezeichnet werden, wenn in neueren Lehr-

büchern selbst für die Reaktionen zwischen Kaliumbromid und Silbernitrat oder zwischen Jod und Natriumthiosulfat der Pfeil verwendet wird. Er hat dagegen seine Berechtigung für alle unvollständig verlaufenden, nicht umkehrbaren Reaktionen. Er gibt hier lediglich die Richtung der Reaktion an; er kann deshalb in der Kennzeichnung von Synthesen nach Art der SKRAUPschen verwendet werden, in denen die Formulierung nichts darüber aussagen will, in welchem Verhältnis die Gewichtsmengen der reagierenden Stoffe zu denen der Reaktionsprodukte stehen.

Wenn man dann aber gegen die Verwendung des Gleichheitszeichens für praktisch vollständig verlaufende Reaktionen den Einwand erheben wollte, daß es nichts über die Richtung der Reaktion aussagt, so kann man darauf entgegnen, daß in der Praxis wohl nie ein Zweifel über die Richtung der Reaktion besteht und daß diese doch wohl meist in dem Text angegeben wird. Zur Behebung jeden Zweifels empfiehlt es sich, in den chemischen Lehrbüchern etwa folgende Vorbemerkungen zu machen:

In den Reaktionsformeln werden zur Abgrenzung der reagierenden Stoffe von den Reaktionsprodukten das Gleichheitszeichen, der Pfeil und der Doppelpfeil verwendet. Das Gleichheitszeichen bedeutet, daß die Reaktion von links nach rechts praktisch quantitativ verläuft. Der einfache Pfeil deutet die Richtung der Reaktion an; er besagt nichts über das Verhältnis der Gewichtsmengen der reagierenden Stoffe zu denen der Reaktionsprodukte. Der Doppelpfeil wird für umkehrbare Reaktionen angewendet.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Berner Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 22. Juni 1947

E. Lüscher, *Die Matrizentheorie, eine Hypothese der Eiweißbildung*

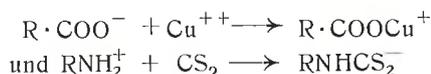
Die Synthese eines allen Anforderungen genügenden Eiweißes ist ein Privileg der lebenden Zelle. Hypothesen über die Eiweißbildung müssen dem Umstande Rechnung tragen, daß trotz ungeheurer Mannigfaltigkeit der Erscheinungsformen bei Eiweißen derselben Herkunft, also z. B. den einzelnen Eiweißen des menschlichen Organismus, größte Konstanz in bezug auf chemische, physikalische und serologische Eigenschaften herrscht.

Das Studium der immunologischen Phänomene hat von jeher zu Spekulationen über die Art der Eiweißbildung angeregt. Eiweiße können als Antigene wirken, d. h. sie lösen, dem Organismus parenteral (also unter Umgehung des Magendarmkanals) zugeführt, die Bildung von Abwehrstoffen, sog. Antikörpern, aus. Diese sind selbst wieder Proteine und zwar γ -Globuline (Molekulargewicht 120 000—990 000).

PAULING nimmt an, daß die besondern Eigenschaften der Antikörper die Folge einer «Sekundärstruktur» der Moleküloberfläche seien, die durch Faltung (Knäuelung) der ursprünglichen Polypeptidkette entsteht. Erfolgt diese Faltung spontan, so entsteht ein normales γ -Globulinmolekül. Erfolgt sie dagegen unter Anwesenheit eines Antigenteilchens, so wird dieses bewirken, daß sich Teile der Polypeptidkette so falten, daß die entstandene «Sekundärstruktur» der Struktur des beeinflussenden Antigens genau komplementär ist. Die Ausmaße der gegenseitigen «Haftstellen» hat man sich, an der Gesamtoberfläche der Teilchen gemessen, klein vorzustellen.

Die Kräfte, welche die Bildung der Sekundärstruktur einerseits sowie das Aneinanderhaften von Antigenen und Antikörper andererseits gewährleisten, sind, einzeln betrachtet, gering. In Betracht kommen VAN DER WAALSsche Kräfte, Dipolanziehung, Wasserstoffbindungen, alle mit Bindefestigkeiten unter 10 kcal/Mol.

Für komplementäre Feinstruktur von Antigenen und Antikörper scheint auch der Versuch von LOISELEUR zu sprechen, der durch «Umladen» ionisierter Gruppen eines Antigens nach dem Schema:



ein «Contre-antigène» erhielt, das spezifisch nur mit dem Ausgangsprodukt reagierte.

Sich schon heute ein Bild von der eigentlichen Entstehung eines Eiweißes zu machen, muß schon deshalb als gewagt bezeichnet werden, weil unsere Kenntnis über die Struktur, besonders der sphärischen Eiweiße, noch äußerst dürftig sind. Nach PAULING wird primär ein Polypeptidfaden synthetisiert, dessen Bauelemente aber bereits alle Voraussetzungen in sich tragen müssen, damit durch spontane Faltung immer dasselbe höchst spezifische Protein entsteht. Die besonders von BERGMANN gezeigte Spezifität synthetisierender Fermente dürfte hierfür kaum genügen. Wahrscheinlicher scheint die Auffassung, daß an den Orten des Organismus, die zur Eiweißbildung befähigt sind, «Gerüsteiweiße» existieren, die gewissermaßen als Vorbild («Matrize») für das neu entstehende Protein dienen.

Ausgehend von Beobachtungen über das Verhalten von an Phasengrenzflächen gespreiteten Proteinen, hat in neuer

Zeit DERVICHIAN ein neuartiges Bauprinzip des Eiweißmoleküls zur Diskussion gestellt, bei dem unter Wahrung einer hexagonalen Struktur größere, flächenhafte Gebilde entstehen können, deren Zusammenhalt durch Wasserstoffbrücken und Dipolkräfte zwischen vorwiegend hydrophilen, durch VAN DER WAALSsche Kräfte zwischen hydrophoben Aminosäuren gewährleistet ist. Tatsächlich scheinen viele Proteine in ihrem Aufbau hexagonale Symmetrie zu zeigen; ein solches Bauprinzip steht auch mit der BERGMANN-Hypothese im Einklang.

Die Eiweißsynthese mit derartigen Strukturen als Matrize läßt sich wohl am ehesten in Parallele setzen mit dem Wachstum eines Kristalls, wobei ebenfalls nicht komplementäre, sondern gleiche Strukturen sich bilden. Es fragt sich, ob derartige Gedankengänge nicht auch auf die Antikörperbildung übertragen werden können. Es ist zum mindesten erwähnenswert, daß die Spezifitätsgrenzen der Antikörperreaktion mit verschiedenen Antigenen zusammenfallen mit den Grenzen, innerhalb derer sich diese Antigene gegenseitig im Kristallgitter ersetzen können. Noch ausgeprägter ist die Ähnlichkeit mit dem Kristallwachstum im Falle der Virusvermehrung. Das Virusprotein und die ihm in mancher Hinsicht nahestehenden Chromosomen wachsen und teilen sich unter Wahrung völliger Konstanz ihrer Eigenschaften.

Die Matrizentheorie der Eiweißentstehung gibt somit eine Erklärung für die Konstanz der Erscheinungsformen der Proteinmoleküle. Sie weist andererseits auch auf die Analogie zu den längst bekannten Erscheinungen des Kristallwachstums hin.

E. Baumgartner

**Sektion Schweiz des internationalen Vereins
der Chemiker-Koloristen**

Sitzung vom 7. Juni 1947

J. B. Speakman, *Querbündigungs- und Polymerisationsreaktionen in Keratin*

Tierische Fasern, wie Wolle und Haare, bestehen aus langen Peptidketten, von denen man annimmt, daß sie gefaltet und mehr oder weniger parallel zu der Faserachse geordnet sind. Rechtwinklig zu der Ebene der Faltungen sind die Ketten durch Cystin- und Salzbindungen unter Bildung von Gittern miteinander verbunden. Nach einer neuen Schätzung weist etwa die Hälfte der Faser eine Orientierung auf. Wird die Wollfaser gedehnt, so beschränkt sich die Dehnung im Anfangsstadium auf den amorphen Teil der Faser. Dann folgt eine Umbildung des kristallinen Teils von der gefalteten (α -) zu der ungefalteten (β -) Form bei einer Dehnung von mehr als 25 %. Die meisten Färb- und Appreturprozesse beruhen auf einfachen Reaktionen mit den Salzbindungen und den Cystingruppen (Spaltung der Disulfidbrücken). Ihr Erfolg hängt von der Leichtigkeit ab, mit welcher diese Brücken gespalten werden können. Es wurde dies an zahlreichen Beispielen gezeigt, die sich namentlich auf das Nichtfilz- und Schrumpffremachen von Wolle bezogen. Für den Filzeffekt ist nicht nur die Schuppenstruktur der Wollfaser maßgebend, auch die Querverbindungen im Molekül spielen dabei eine Rolle. So gelingt es einerseits durch Auflagerung von Di-isocyanaten oder von Anhydrokarboxyglycin und deren chemische Verankerung auf der Schuppen-schicht der Wolle zu einem filzfesten Material zu gelangen. Andererseits kann aber ein ähnlicher Effekt auch durch Brückenbildung und intramolekulare Polymerisations-

reaktionen erzielt werden. Vom praktischen Standpunkt sind die Überzüge vorzuziehen, weil sie den Effekt mit viel weniger Material zu erreichen gestatten. Für die Erzielung der Schrumpffreiheit, welche der Wolle durch Chlor, Sulfurylchlorid und Ätznatron verliehen wird, scheint die Spaltung der Disulfidbrücken die hauptsächlichste, wenn nicht die einzige Ursache zu sein. Es handelt sich dabei um eine Dauerfixierung des gestreckten Zustandes der Faser. Auch beim Behandeln der Wollfaser mit Dampf oder kochendem Wasser tritt zuerst eine Spaltung der Disulfidbindungen ein, worauf dann die Hydrolysenprodukte mit den basischen Seitenketten reagieren, um neue Querverbindungen zwischen den Peptidketten zu bilden. Nachdem die Spaltung der Disulfidbindung als die Hauptursache für die Schrumpffreiheit erkannt worden war, hat man Natriumhydroxyd, Schwefelnatrium und Merkaptane als dafür besonders geeignet befunden. Die einfachste Methode, Wolle mit einer großen Anzahl stabiler Querverbindungen herzustellen, ist die Behandlung mit verdünnter Natronlauge während einiger Stunden in der Kälte. Einige der Disulfidbindungen werden dabei durch Lanthionin- ($-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$) und $-\text{CH}=\text{N}$ -Querverbindungen ersetzt. Ähnliche Vorgänge wie beim Schrumpffremachen von Wolle treten auch beim Herstellen von kalten Dauerwellen auf. In Übereinstimmung mit der Annahme, daß die erste Wirkung von Dampf auf gedehnte Faser in der Spaltung der Disulfidbindung zu suchen ist, wird diese auch allen Fixierungsprozessen bei niedriger Temperatur zugrunde gelegt, die leicht mittels Reduktionsmitteln ausgeführt werden können. Die Merkaptangruppen bilden dann neue Querverbindungen zwischen den Peptidketten und fixieren so dauernd die aufgelockerte Struktur. Schließlich wurde noch erwähnt, daß die gedehnten Fasern auch nach Behandlung mit Cyankalilösung in hohem Maße dauernd fixiert werden.

Ch. Schweizer

Physikalische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 2. Juni 1947

J. A. A. K e t e l a a r (Amsterdam), *Wasserstoffbrücken im festen Zustand*

Nachdem VAN DER WAALS die Wirkung allgemeiner anziehender Kräfte postulierte, hat es lange Zeit gedauert, man kann sogar sagen bis vor kurzem, bis der Ursprung dieser Kohäsionskräfte geklärt wurde. Es war auch schon lange bekannt, daß es bei den flüssigen Substanzen eine Gruppe mit abnormal hohem Siedepunkt gibt, bei welcher man «Assoziation» für diese Abweichung verantwortlich macht. Es sind dies Verbindungen mit OH- oder NH-Gruppen, ferner HF.

Von HUGGINS wurde die besondere Wechselwirkung, die sich hier zeigt, mit dem Namen «Wasserstoffbindung» belegt. Indem es sich jedoch, wie ausführlich dargelegt wurde, nicht um einen neuen Bindungstypus handelt, wird der Name «Wasserstoffbrücke» bevorzugt.

Die Bindungsenergie der Wasserstoffbrücke ist fast ausschließlich elektrostatischer Herkunft und die Brückenbildung in der Folge $\text{CH} < \text{NH} < \text{OH} < \text{FH}$ wird bedingt durch den zunehmenden ionogenen Charakter der Bindung.

Für die Erforschung der Bildung von Wasserstoffbrücken hat sich die Untersuchung des infraroten Absorptionsspektrums als besonders geeignet erwiesen. Das Studium des festen Zustandes wurde dabei wohl wegen experimenteller Schwierigkeiten vernachlässigt. Die Untersuchung des infraroten Absorptionsspektrums von KHF_2 und KDF_2 , wobei dieses von $(\text{HF}_2)^-$, $(\text{DF}_2)^-$ herrührt, war sehr aufschlußreich.

Es wurde eine Verdoppelung der Banden festgestellt, welche auf eine Form der Potentialkurve des Wasserstoffs

mit zweifacher Mulde deutet. Dem Wasserstoffatom stehen also zwei Positionen minimaler Energie zur Verfügung, FHF und FHF, zwischen denen es hin und her pendeln kann zufolge des Wellencharakters des Wasserstoffatoms. Es tritt hier durch diese Protonresonanz eine Verdoppelung der Energieniveaus auf, die jedoch zufolge der großen Masse sehr viel geringer ist als die bei Elektronenresonanz beobachtete. Eine Stabilisierung oder Bindung tritt dadurch nicht auf, wie dieses irrtümlicherweise früher als wesentlich für die Wasserstoffbrücke angesehen wurde, sogar nicht in diesem ersten Fall, wo diese Resonanz experimentell festgestellt wurde.

Die Untersuchung des primären Kaliumphosphats, KH_2PO_4 , bildet einen weiteren Fall der Bildung von Wasserstoffbrücken im festen Zustande. Das Absorptionsspektrum zeigt hier im Gegensatz zu dem der genannten Substanzen eine Absorption, welche sich über einen großen Wellenlängenbereich von 1.5μ bis zu dem Maximum bei 3.54μ fast kontinuierlich erstreckt.

In Gegensatz zur Erwartung zeigt das Spektrum keine Änderung bei dem Übergang zu tiefen Temperaturen, unterhalb des CURIE-Punktes, dieser ferroelektrischen Substanz (SCHERRER, BUSCH). Auch ein äußeres elektrisches Feld hat keinen Einfluß auf die Absorption. Dieses Verhalten läßt sich schwer mit den Vorstellungen von SLATER über das Wesen des ferroelektrischen Verhaltens in Übereinstimmung bringen. Auch der langwellige Teil des Absorptionsspektrums zeigt eine Eigentümlichkeit. Das für die Phosphatgruppe charakteristische Absorptionsband ist in drei Banden aufgespalten. Indem diese Aufspaltung bei der Deuterium-Verbindung in dem Verhältnis $\sqrt{2} : 1$ verkleinert ist, liegt es auf der Hand, hier an eine Aufspaltung durch die Massenkupplung benachbarter Phosphatgruppen durch Wasserstoff- bzw. Deuteriumatome zu denken.

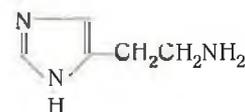
E. Herzog

Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 4. Juni 1947

P. V i a u d (Vitry-sur-Seine), *Antihistaminiques de Synthèse*

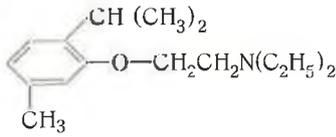
Das Histamin (WINDAUS 1907)



ist eine im tierischen Körper vorkommende, mit der Aminosäure Histidin verwandte basische Substanz. Im menschlichen Blut wird sie in Mengen von 35–40 γ /L angetroffen. Sie gilt als eines der stärksten bekannten Gifte. Schon 0,2 mg, subkutan eingespritzt, töten ein Meerschweinchen von 300 g in wenigen Minuten, während Histamin, peroral verabreicht, sozusagen nicht toxisch wirkt.

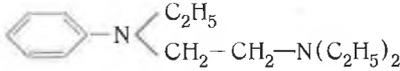
Schon früh erkannte man die Ähnlichkeit der Histaminvergiftung mit den Erscheinungen anaphylaktischen oder allergischen Schocks. So lag der Gedanke nahe, mit einem die Wirkungen des Histamins neutralisierenden Mittel auch die vielen Auswirkungen allergischer Erkrankungen bekämpfen zu können. Bei der unendlichen Mannigfaltigkeit allergischer Manifestationen, hervorgerufen durch Pollen von Pflanzen (Heuschnupfen), Arznei- und Nahrungsmitteln, Farbstoffe, Textilien u. dgl. eröffnete sich der pharmazeutischen Chemie ein weites Wirkungsfeld.

Der Nachweis, daß es derartige Gegengifte, d. h. die Wirkungen des Histamins aufhebende Stoffe, gibt, wurde zuerst von D. BOVET im Institut Pasteur erbracht. Sein 929 F,



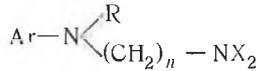
in Dosen von 20 mg pro kg Lebendgewicht eingespritzt, schützte Meerschweinchen gegen fünf tödliche Dosen von Histamin.

Ein weiteres Präparat 1 571 F

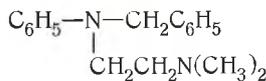


hatte die doppelte Schutzwirkung. Keines der beiden Präparate konnte aber wegen seiner Giftigkeit praktisch verwendet werden. So war beim Meerschweinchen die tödliche Dosis nur fünfmal so groß als die wirksame Dosis.

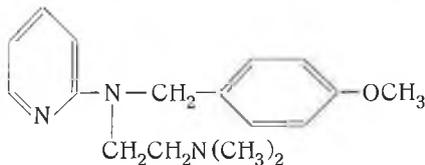
Im Jahre 1940 wurde dieses Arbeitsgebiet im Einverständnis mit dem Institut Pasteur von der Firma *Rhône-Pulenc* übernommen, deren Chemiker eine große Zahl von Präparaten herstellten. Ausgangspunkt für die weitere Entwicklung war das Präparat 1 571 F, bzw. Verbindungen der allgemeinen Formel



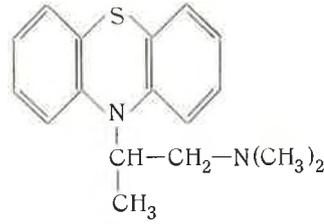
Hierin wurden ganz systematisch R, X, n, und schließlich auch Ar variiert. Es zeigte sich dabei, daß zur Erzielung einer genügenden Antihistaminwirkung bei $n = 2$ die Anwesenheit einer Dimethylaminogruppe ($X = \text{CH}_3$) erforderlich, jedoch nicht hinreichend ist. Von ausschlaggebender Bedeutung ist die Wahl von R. In der aliphatischen Reihe lag das Optimum bei einer Kettenlänge von 3 bis 5 Kohlenstoffatomen; die Wirkung dieser Körper wurde jedoch übertroffen beim Ersatz durch eine Benzylgruppe. Beim Versuch, statt der Benzyl- eine Phenyl- oder Phenyläthyl-Gruppe einzuführen oder den Arylkern zu substituieren, wurden viel schlechtere Wirkungen erzielt. Das so erhaltene Dimethylaminoäthyl-benzylanilin (Nr. 2 339 RP) der Formel



kam unter dem Namen *Antergan* in klinische Prüfung und später in den Handel. Eine tägliche Dosis von 0,4 bis 0,6 g erwies sich als wirksam. In kurzer Zeit wurden jedoch auch die unerwünschten Nebenwirkungen des Präparates offenbar. Dies zwang die Herstellerfirma zu weiteren Anstrengungen auf diesem Gebiet. Unter anderem wurde der Aryl-Rest durch Heterocyclen ersetzt, wobei sich vor allem der Pyridinring durch gute Wirkungen auszeichnete. Auf diese Art wurde das *Neo-Antergan* erhalten, das Dimethylaminoäthyl-p-oxy-benzyl- α -aminopyridin der Formel



Andererseits wurden bei der Suche nach Malariamitteln in ganz anderen Körperklassen antiallergisch wirksame Derivate gefunden, so in der Reihe des Phentiazins. Eines davon, Nr. 3 277 RP, ist eben in der klinischen Erprobung. Es hat die Formel:



Wenn man auf die Tierversuche abstellen darf, ist es ein außerordentlich wirksames Produkt.

Zum Schluß wurden noch die außerhalb Frankreichs her- ausgekommenen Antiallergica besprochen, nämlich:

- Benadryl (Parke-Davis)
- Antistin (Ciba)
- Anthallan (Medico Chemical Co.)
- Pyribenzamin (Ciba Summit, N. Y.)
- Hetramin (Pyridium Co.)

Ursprünglich bekämpfte man die Allergien mit reinen Palliativmitteln, wie Hypnose oder Reizmitteln. Dann versuchte man, durch künstliche Erzeugung leichter Anfälle den Patienten gegen schwerere Anfälle immun zu machen. Hierfür verwendete man vor allen Dingen Extrakte aus Pollen, Pflanzen und anderen Materialien, welche befähigt sind, Allergien auszulösen.

Fußend auf der Erkenntnis, daß bei allergischen Erkrankungen der Histaminspiegel im Blute erhöht ist, und daß *per os* eingenommenes Histamin im Darm zerstört wird, versuchte die Firma *Bayer*, das überschüssige Histamin im Blute durch histaminzerstörende Darmfermente (Torantyl, Bayer) zu vernichten. Leider waren die klinischen Resultate enttäuschend.

Im Gegensatz hierzu vernichten die synthetischen Antihistaminica das Histamin im Blute nicht, im Gegenteil, man findet manchmal mehr Histamin als vor der Behandlung. Sie bewirken auch keine Immunisierung, sondern haben nur eine zeitlich beschränkte Wirkung. Von der Natur der Substanz, welche die Überempfindlichkeit hervorgerufen hat, sind sie unabhängig.

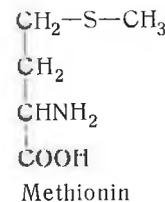
Bei reinen Histaminvergiftungen und bei einer großen Anzahl allergischer Erscheinungen geben sie sehr gute Resultate. Bei gewissen Allergien ist das Resultat jedoch zweifelhaft. So sah man bei Asthma in einem Drittel der Fälle sehr gute Wirkungen, in einem Drittel eine deutliche Besserung und bei den übrigen Fällen keinen Erfolg.

E. Herzog

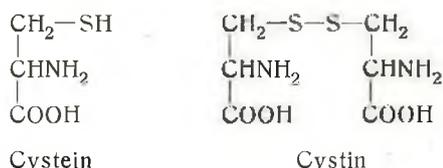
Sitzung vom 2. Juli 1947

V. du Vignaud (New York), *The Mechanism of the Conversion of Methionine to Cystine*

Der tierische Organismus kann seinen Schwefelbedarf nicht aus anorganischen oder beliebigen organischen Schwefelverbindungen decken, sondern bedarf dazu ganz bestimmter Schwefelverbindungen, der Aminosäuren Methionin, Cystein und Cystin. Absolut notwendig ist Methionin, welches der tierische Organismus nicht aufzubauen befähigt ist.



Dagegen können sich Cystein und Cystin gegenseitig ersetzen, weil sie durch Oxydation bzw. Reduktion ineinander übergehen.



Außerdem ist der tierische Organismus befähigt, sie zu bilden, wenn nur Methionin vorhanden ist.

Ratten, die eine Nahrung erhalten, in welcher diese schwefelhaltigen Aminosäuren fehlen, nehmen an Gewicht ab und gehen schließlich ein. Gibt man ihnen nach einiger Zeit Methionin, so nehmen sie an Gewicht zu. Anhand einer Gewicht-Zeitkurve lassen sich diese Verhältnisse quantitativ verfolgen.

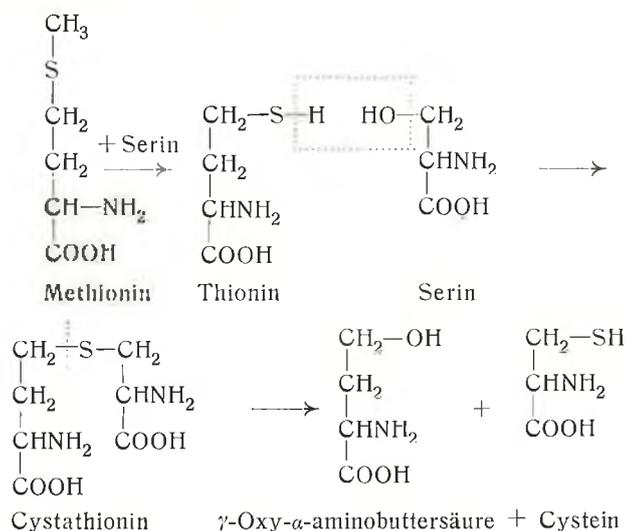
Rätselfhaft erschien die Umwandlung von Methionin in Cystein oder Cystin. Die Methylgruppe läßt sich zwar ohne weiteres abspalten; aber wieso kann die Kürzung der Kohlenstoffkette um ein Glied zustande kommen? Hierüber sind von verschiedenen Forschern Theorien aufgestellt worden, welchen aber zunächst die experimentellen Unterlagen fehlten. Die einen nahmen an, daß Schwefel und Kohlenstoffkette des Methionin in das Cystin übergangen, ein anderer nahm dagegen an, der Abbau ginge bis zum Schwefelwasserstoff und das Cystein bzw. Cystin würde, ausgehend von diesem naszierenden Schwefelwasserstoff, von Grund auf neu aufgebaut. Die Tatsache, daß der tierische Organismus nicht imstande ist, aus dargebotenem Schwefelwasserstoff Cystin aufzubauen, ist kein absoluter Gegenbeweis gegen diese Theorie.

Der Tierversuch allein, bei welchem man nur feststellen kann, was ein- und ausgeht, ermöglichte es nicht, den Mechanismus dieser Reaktion aufzuklären. «Bei einem Automaten, bei welchem man oben eine Münze hineinwirft und unten ein Päckchen Zigaretten herausnimmt, kann man auch nicht bestimmt behaupten, das Münzmetall habe sich in Tabak verwandelt.» Erst durch Markieren der Atome des Methionin mittels Isotoper wurde es möglich, das Problem zu lösen. Dieses aber erforderte eine Vollsynthese des Methionin.

Ersetzte man die drei Wasserstoffatome der Methylgruppe durch Deuterium, so fand sich wohl etwas Deute-

rium im Cystin, aber sehr wenig. Ersetzte man den Schwefel durch S^{34} und die Kohlenstoffatome der beiden Methylengruppen durch C^{13} , so fand man genügend S^{34} im Cystin, um die Annahme zu stützen, der Schwefel des Cystins stamme aus dem Methionin. Dagegen fand sich nur wenig C^{13} . Die Kohlenstoffkette muß also aus einer anderen Quelle stammen.

Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß junge haarlose Ratten mit einem methioninhaltigen Futter ernährt wurden, welches ihnen gerade gestattete, etwas zu wachsen. Nach 35 Tagen wurden ihnen die Haare abgeschnitten und mikroanalytisch untersucht. Das Cystin als Baustein des Keratin findet sich größtenteils in den Haaren. Sie enthielten S^{34} , aber nur wenig C^{13} . Demnach ergibt sich folgender Reaktionsmechanismus für den Übergang vom Methionin zum Cystinin:



Da es überdies gelang, das Cystathionin mit Hilfe eines aus der Leber gewonnenen Fermentes, bzw. eines Extraktes aus Leberschnitten, in Cystein und γ -Oxy- α -aminobuttersäure *in vitro* zu spalten, ist dieser Reaktionsmechanismus jetzt aufgeklärt.

E. Herzog

Extraits Referate Relazioni

Analytische Chemie / Chimie analytique

Nachweis und Bestimmung kleinster Cyanidmengen. A. O. GETTLER, L. GOLDBAUM, Anal. Chem. **19**, 270—1 (1947). — Eine HCN-haltige Lösung wird mit Luft durchspült und diese durch ein besonders hergestelltes Reagenpapier gesogen. Die Empfindlichkeit der Preußischblaureaktion wird durch das beschriebene Verfahren so erhöht, daß noch 0,2 γ CN⁻ nachgewiesen werden können. Die Methode dient auch zum Nachweis von N in kleinen organischen Kristallen. H. Forster

Bestimmung von β -Dicarbonyl-Verbindungen. WM. SEAMAN, J. T. WOODS, E. A. MASSAD, Anal. Chem. **19**, 250—1 (1947). — Es wird eine Methode zur Bestimmung von Acetylaceton, Äthyl-acetyl-brenztraubensäure und N-äthyl-acetyl-brenztraubensäure beschrieben, die allgemein auf β -Dicarbonyl-Verbindungen anwendbar sein mag. Die Methode beruht auf der Bildung eines unlöslichen Cu-Komplexes durch Behandeln mit überschüssiger, wässriger Kupferacetat-Lösung. Der gebildete Komplex wird filtriert,

mit CHCl_3 extrahiert und der Überschuß an Kupferacetat jodometrisch bestimmt. Der pH-Wert muß in engen Grenzen gehalten werden. H. Forster

Apparat zur raschen konduktometrischen Titration. Bestimmung von Sulfat. L. J. ANDERSON, R. R. REVELLE, Anal. Chem. **19**, 264—8 (1947). — Es wird die Konstruktion eines Apparates für konduktometrische Titrations beschrieben und seine Verwendung zur makro- und mikrochemischen Bestimmung von Sulfat geprüft. Die Leitfähigkeitsänderungen werden automatisch registriert und die Temperaturabhängigkeit ohne Verwendung eines Thermostaten kontrolliert. Der Einfluß von Ca wird durch Zugabe von Oxalat ausgeschaltet und die Fällung durch Impfen mit reinem BaSO_4 beschleunigt. Mittlerer Fehler bei Makrobestimmungen 0,32 %, bei Mikrobestimmungen 0,8 %. Benötigte Zeit 5 bis 30 Minuten. H. Forster

Histochemische Analyse mit langwelligen Röntgenstrahlen. A. ENGSTRÖM, B. LINDSTRÖM, Experientia **3**, 191—3 (1947). — Engström (Nature **158**, 664, 1946) hat gezeigt,

daß es möglich ist, durch Kombination von Röntgenstrahlen-Absorptions-Spektrographie und Mikroradiographie gewisse Elemente in sehr kleinen Teilen von biologischen Geweben, ja in gewissen Fällen sogar innerhalb der einzelnen Zelle zu bestimmen. Da nun die biologisch interessanten Elemente eine niedere Atomnummer haben und ihre charakteristischen Absorptionsbereiche innerhalb des äußerst weichen Röntgenstrahlengbietes liegen, wurde ein neuer Apparat für Röntgenstrahlen dieses Gebietes konstruiert. Die Messungen können an sehr dünnen Schichten vorgenommen werden, wie an der Bestimmung des Schwefels in verschiedenen Schichten der Haut gezeigt wird.

Ch. Schweizer

Séparation chromatographique de sucres méthylés isomères. R. A. BOISSONNAS, *Experientia* 3, 238—9 (1947). — La séparation chromatographique des sucres méthylés obtenus par l'hydrolyse des polysaccharides méthylés a été faite par divers auteurs sur les sucres méthylés libres, leurs méthylglucosides ou leurs esters p-azobenzèncarboniques. L'auteur propose de transformer les sucres méthylés en hexitols correspondant par hydrogénation sous pression et à température élevée. Les méthylhexitols ainsi obtenus sont estérifiés par le chlorure de l'acide p-azobenzèncarbonique. On procède alors à la séparation chromatographique. Pour la séparation des dérivés tétraméthylés des dérivés di- et triméthylés on se sert de solutions dans le benzène et de l'oxyde d'aluminium MERK neutralisé d'activité III. Les dérivés triméthylés isomères, de même que les dérivés di- et triméthylés sont séparés par chromatographie dans le chloroforme sur de l'oxyde d'aluminium MERK neutralisé d'activité I. Après séparation et élution, les constituants des divers zones sont dosés gravimétriquement ou colorimétriquement, et identifiés par leur point de fusion après cristallisation dans l'acétate d'éthyle. Cette méthode supprime l'isomérisme des formes α et β des hexoses ou de leurs dérivés, ce qui facilite la chromatographie et l'identification. Elle permet de travailler sur des quantités de quelques mg. avec des erreurs inférieures à 15 %.

Ch. Schweizer

Über eine neue Präparationsmethode für elektronenmikroskopische Untersuchungen. G. INDUNI, *Experientia* 3, 247 (1947). — Bei der Untersuchung von sehr fein dispersen Teilchen im Elektronenmikroskop hat man meistens mit deren gleichmäßigen Verteilung Schwierigkeiten. Man hat nun festgestellt, daß ein an die Objektträger angelegter hochgespannter Gleichstrom große Teilchen wegstäubt, während die kleineren auf der Unterlage haften bleiben. Dies rührt daher, daß bei den großen Teilchen durch die Hochspannungsaufladung die elektrischen Kräfte die Adhäsionskräfte überwiegen, während bei den kleinen Teilchen die Adhäsionskräfte an der Unterlage vorherrschen. Mit einer Veränderung der Hochspannung kann eine gewisse Selektion der Teilchengröße bewirkt werden. Die Methode eignet sich auch zum Präparieren von staubförmigen Substanzen auf Drahtnetzen ohne Trägerfolie.

Ch. Schweizer

Allgemeine chemische Technik Technique chimique générale

Molekulardestillation im Großen. K. C. D. HICKMAN, *Ind. Eng. Chem.* 39, 686—94 (1947). — Manche Substanzen, welche wegen ihrer Zersetzlichkeit die gewöhnliche fraktionierte Vakuumdestillation nicht ertragen, müssen deshalb nicht unbedingt der Molekulardestillation in dünnster Schicht unterworfen werden. In gewissen Fällen kann eine befriedigende Trennung auch erhalten werden: 1. mit größeren Molekulardestillationsapparaten, vervollständigt durch äußeren Wärmeaustausch, wobei die Zeit der Wär-

meeinwirkung gegenüber den Laboratoriumsapparaten beträchtlich verlängert ist; 2. durch Begünstigung einer besseren Trennung durch teilweisen Rückfluß, wiederholtes Destillieren in einem oder in mehreren Apparaten oder endlich durch Fraktionieren (je nach Bedarf erfüllt man eine oder mehrere dieser drei Bedingungen). Es wird ein rotierender, blumentopfförmiger Apparat beschrieben, in welchem stündlich 50—250 Gallonen (189—946 l) Öle oder schwere Chemikalien behandelt werden können. Das unten eintretende Destilliergut (Destillat) fließt infolge der Rotationsbewegung des Apparates an den heißen, um 10—25° von der Vertikalen nach außen geneigten Wänden empor, an deren oberem Ende der Destillationsrückstand in eine Sammelrinne überfließt, von wo er durch eine Pumpe abgesogen wird. Es werden verschiedene Beispiele und Kostangaben gegeben.

Ch. Schweizer

Allgemeine anorganische Industrien Industries inorganiques générales

Farbenfabrikation und Wissenschaft. L. A. JORDAN, *Times Rev. Ind.* 1, Nr. 6, 6—7 (1947). — In einer modernen Farbenfabrik werden bis zu 2000 verschiedene Rohmaterialien verarbeitet und bis zu 20 000 verschiedene Fertigfabrikate erzeugt (SHREVE, *Chemical Process Industry*, 1945). Im wesentlichen besteht aber das Herstellungsverfahren im mechanischen Mischen von Pigmenten, Ölen, Harzen sowie Füll-, Lösungs- und Verdünnungsmitteln. Als Pigmente dienen gewöhnlich anorganische Substanzen, doch kommen auch reine unlösliche organische Farbstoffe (welche gleichzeitig die Spannkraft der Oberfläche erhöhen können) oder auf einem anorganischen Träger (wie Aluminiumhydroxyd, Bariumsulfat oder Ton) ausgefällte organische Farbstoffe in Betracht. Das wichtigste der trocknenden Öle (welche unter dem Einfluß von Luft, Licht und womöglich auch Hitze einen kontinuierlichen, nicht klebrigen Film bilden) ist das Leinsamenöl. Da aber sein Preis in den letzten Jahren von etwa 20 Pfd. auf 200 Pfd. die Tonne gestiegen ist, sucht man nach andern Ölen. Als nächst bestes Öl wurde das chinesische Tungöl erkannt. Diesem steht das brasilianische Oiticicaöl nahe, doch wurde in größeren Mengen das Rizinusöl verwendet. Außerdem wurde noch eine beträchtliche Menge anderer Pflanzen- sowie auch von Fischölen verarbeitet. Öl wird auch in Verbindung mit Harz als Öl-Harz-Lack verwendet, welcher den Grundbestandteil der meisten fertig gemischten Anstrichmittel und auch der Lacke bildet. Neben Koloophonum, Dammarafichtenharz, Kopal und Schellack kommen jetzt auch synthetische Harze zur Verwendung. Bei der Vereinigung der erwähnten Rohstoffe zu Farben, Lacken und andern Anstrichmitteln wird meistens empirisch vorgegangen. Diese Vorgänge sollen nun in England von der «Paint Research Station» auch wissenschaftlich studiert werden. Im Elektronenmikroskop wurde bereits festgestellt, daß, entgegen der bisherigen Auffassung, von den wichtigsten Pigmenten (Kohlenstoff, Zinkoxyd und Eisenoxyd) sowie dem Streckungsmittel Porzellanerde nur der Kohlenstoff runde Partikelchen aufweist.

Ch. Schweizer

Aktive Tonerde, Herstellung und Eigenschaften. H. THIBON, A. MAILLARD und L. SAVON, *Chimie et Ind.* 57, 117—25 (1947). — Ähnlich wie Silicagel wird aktiviertes Al-Oxyd in großen Mengen gebraucht als Absorptionsmittel zum Zurückhalten von Feuchtigkeit oder zur Rückgewinnung flüchtiger Lösungsmittel. Zur Herstellung aktiver Tonerde geht man aus von Hydrargillit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$), der durch teilweise Entwässerung bei Temperaturen zwischen 300 und 500° eine geeignete Struktur erhält und der Zusammensetzung nach zwischen Boehmit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ liegt. Es wird berichtet über den Einfluß der Aktivierungsart auf das Absorptionsvermögen.

A. Koller

Fraktioniertes Destillieren flüssiger Luft. J. G. ASTON, W. E. LOBO, B. WILLIAMS, Ind. Eng. Chem. **39**, 718—31 (1947). — O₂ wird bekanntlich aus verflüssigter Luft durch fraktioniertes Destillieren (Sdp. von O₂ = -183°, von N = -194°) in kontinuierlichem Verfahren erhalten. Es wurde nun festgestellt, daß mit Destillierkolonnen mit Querböden bessere Resultate erzielt werden als mit solchen, die mit Füllmaterialien gefüllt sind. Ch. Schweizer

Metallurgie / Métallurgie

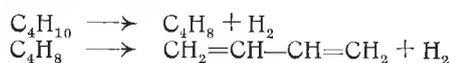
Deutsche Verfahren zur Raffination von Aluminium-Schrott. Amer. Inst. Min. Met. Engrs., Tech. Publ. Nr. 2143 (14 Seiten), Metals Technology, April (1947). — In Anlehnung an Berichte alliierter Untersuchungskommissionen werden die deutschen Verfahren zur Aufarbeitung von Al-Schrott beschrieben: 1. Beim BECKSchen Seigerverfahren der IG-Farbenindustrie wird die Al-Schmelze mit etwa einem Drittel ihres Gewichts an geschmolzenem Mg versetzt und in Abstehtöfen langsam abgekühlt, wobei Verunreinigungen, wie z. B. Fe, Si und Mn, als unlösliche Verbindungen ausgeschieden und hernach abfiltriert werden. 2. Die VAW-Erftwerke arbeiteten nach dem Dreischichten-Elektrolyse-Verfahren. 3. In Eula bei Leipzig wurden Versuche durchgeführt, die Schwermetalle aus der Al-Schmelze mit Quecksilber unter Druck zu extrahieren. Die unlöslichen Anteile, z. B. FeAl₃ oder TiAl₃, werden durch Schleudern oder Filtrieren abgetrennt, und zuletzt wird aus dem Amalgam das Hg im Vakuum abdestilliert. 4. Das Zinkal-Verfahren der VLW in Hannover ist vergleichbar mit dem BECKSchen Seiger-Verfahren, mit dem Unterschied, daß Zink verwendet wird an Stelle von Mg. A. Koller

Über die Bildung und Analyse von elektrolytischen Oxydschichten auf Aluminium und Anticorodal. F. LIECHTI, 68 Seiten, 22 Abb. Dissertation ETH, Zürich (1947). — Die verschiedenen Methoden der anodischen Oxydation von Al und Al-Legierungen, die damit verwandten Verfahren des anodischen Glänzens sowie die dabei sich abspielenden Vorgänge werden erörtert. Im Zusammenhang mit der Prüfung des Dickenwachstums der Oxydschichten kommen auch Verfahren zur Trennung und Bestimmung von Al-Oxyd, die Verfahren zur Messung der Schichtdicke wie auch Reflexionsmessungen an elektrolytisch polierten Al-Proben zur Sprache. Weitere Versuche betreffen die Oxydationsgeschwindigkeit von Al-Oberflächen an der Luft bei erhöhter Temperatur. A. Koller

Färben von anodisch oxydiertem Aluminium. Verfahren und Farbstoffe. I. P. GILL. Metal Industry, **70**, 286—8, 340—1 (1947). — In Frage kommen hauptsächlich Säurefarbstoffe und Beizenstoffe, die mit Al-Oxyd Farblacke bilden. Außer dem üblichen Färben im heißen Bad wird zwecks besserem Egalisieren empfohlen, kalt zu färben und anschließend in einer Dampfkammer zu fixieren. A. Koller

Allgemeine organische Industrien Industries organiques générales

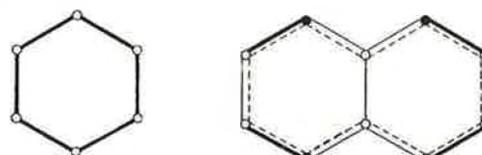
Extraktivdestillation mit Furfural zur Trennung und Reinigung von C₄-Kohlenwasserstoffen. C. K. BUELL, R. G. BOATRIGHT, Ind. Eng. Chem. **39**, 695—705 (1947). — Das für die Herstellung von künstlichem Kautschuk benötigte Butadien wird gewöhnlich aus Erdölgasen gewonnen. Ein großer Teil des Butadiens erhält man aus Butan oder Buten (Butylen) durch katalytische Wasserstoffabspaltung. Wird Butan verwendet, so wird es zuerst zu Buten und dann zu Butadien dehydrogeniert:



Da die Trennung der verschiedenen C₄-Kohlenwasserstoffe durch gewöhnliche fraktionierte Destillation kaum gelingt, wird Furfural zugesetzt. Dieses verändert die Siedepunkte der C₄-Kohlenwasserstoffe derart, daß ihre Trennung durch Destillation möglich wird. Es wird die Entwicklung des Verfahrens beschrieben. Ch. Schweizer

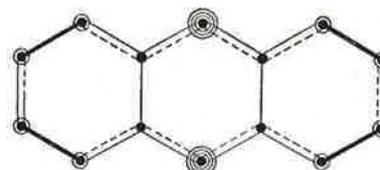
Arzneimittel, Gifte, Kosmetika und Riechstoffe Produits pharmaceutiques, substances toxiques, produits cosmétiques et parfums

Structure électronique et pouvoir cancérogène des molécules organiques. A. et B. PULLMAN, Rev. sci. **84**, 145—58 (1946). — La première tentative de lier le pouvoir cancérogène des hydrocarbures aromatiques à leur structure électronique a été faite par O. SCHMIDT de 1938 à 1941 (v. Naturwissenschaften **29**, 146, 1941). Aucune relation quantitative n'ayant finalement pu être établie par ces travaux, les auteurs ont repris entièrement l'étude des hydrogènes cancérogènes, en ne conservant des idées de O. SCHMIDT que l'hypothèse fondamentale qu'il pourrait exister une relation entre les électrons π d'une molécule aromatique en son pouvoir cancérogène, relation dont la forme et la nature restaient à déterminer. Basée sur la méthode d'étude de la distribution électronique dans les molécules aromatiques, fondée sur l'application des principes de la mécanique ondulatoire (R. DAUDEL, A. PULLMAN, C. R. Acad. Sci. **222**, 663, 1946) les diagrammes moléculaires suivants ont été établis:

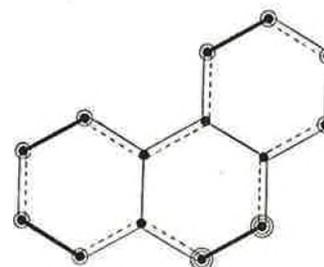


Benzène

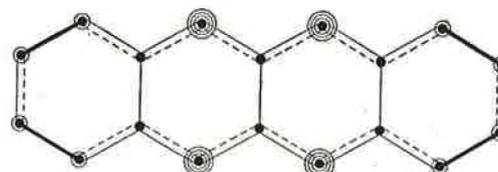
Naphthalène



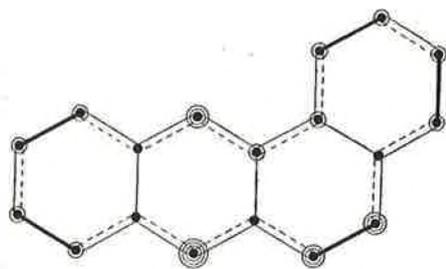
Anthracène



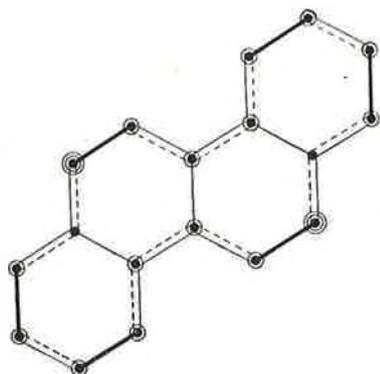
Phénanthrène



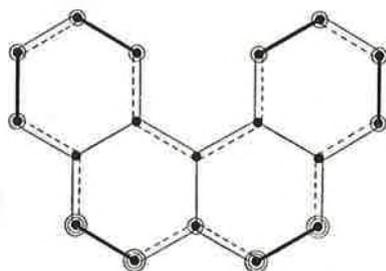
Naphtacène



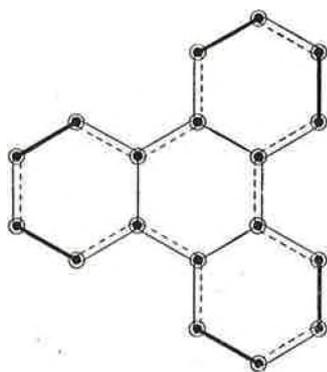
1 · 2 · Benzanthracène



Chrysène



3 · 4 · Benzophénanthrène



Triphénylène



Stilbène



Azobenzène

(PULLMAN)

Les notations utilisées signifient:

Liaisons

—	charge inférieure à	0,600 e^1
— · —	comprise entre	0,600 et 0,800 e
— — —	— — —	0,800 et 1,000 e
— · — · —	supérieure à	1,000 e
— · — · — · —	sensiblement égale à	2 e

Sommets

○	charge inférieure à	0,10 e
●	comprise entre	0,100 et 0,150 e
⊙	— — —	0,150 et 0,200 e
⊗	— — —	0,200 et 0,250 e
⊕	supérieure à	0,250 e

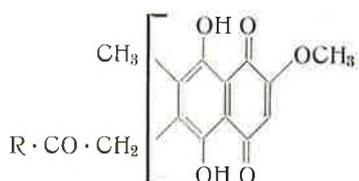
$^1 e =$ charge élémentaire

L'examen des diagrammes moléculaires de ces corps, dont certains sont à la base des familles des composés cancérigènes, attire l'attention sur deux particularités: a) Très fortes charges sur les carbones méso de l'anthracène, les carbones 5, 6, 11, 12 du naphtacène et les carbones 9 et 10 du benzanthracène; b) l'existence, dans les corps contenant le noyau phénanthrénique (présent dans la presque totalité des hydrocarbures polycycliques cancérigènes), d'une zone très fortement chargée, située sur la région méso du phénanthrène et composée d'une liaison très chargée ayant à ces deux extrémités des sommets également très chargés (région K). Comme représentant des corps azoïques, l'azobenzène possède une liaison éthylénique activée (région K'). Il ressort de l'ensemble de cette étude qu'une liaison intime doit exister entre ces régions K et K' et l'activité cancérigène des substances examinées. La région K, responsable de la cancérisation, jouerait aussi un rôle essentiel dans l'action des antagonistes. En effet on imagine aisément qu'un corps possédant une région K (ou K') voisine du seuil d'action, introduit dans l'organisme en même temps qu'une substance à région K forte, puisse, en entrant lui-même en interaction avec la molécule à cancériser, empêcher l'action du cancérigène. Après la découverte des maladies microbiennes, il ne paraît pas impossible que nous soyons là en présence d'une «maladie électronique».

Ch. Schweizer

Chemische Beeinflussung der Zellteilung. F. E. LEHMANN, *Experientia* **3**, 223—32 (1947). — Die Zellteilung (Mitose), die im Lebenszyklus jedes vielzelligen Lebewesens eine wesentliche Rolle spielt, kann durch gewisse chemische Stoffe (Antimitotika) gehemmt werden. An Eiern des einheimischen Süßwasseroligochäts, die das ganze Jahr erhältlich sind, erwiesen sich Äthylalkohol, Äthyläther, Thioharnstoff, Chloroform, Trichlorbutylalkohol, Chloralhydrat und Phenylurethan als schwachwirksame, Stilböstrol, Colchicin, Benzochinon, Naphthochinon und Phenanthrenchinon dagegen als hochwirksame Antimitotika. Auch die Regeneration des Schwanzes der leicht züchtbaren Kaulquappe des afrikanischen Krallenfrosches *Xenopus laevis* läßt sich zur Prüfung auf antimitotische Wirksamkeit verwenden. Da die Zellteilung bei bösartigen Geschwülsten ganz besonders gesteigert ist, hätten die Antimitotika theoretisch auch Interesse für die Hemmung des Tumorenwachstums. Entscheidende Erfolge sind aber auf diesem Gebiet bisher nicht erzielt worden, da alle bis jetzt untersuchten Stoffe sehr giftig sind. Ch, Schweizer

Enniatin, ein neues, gegen Mykobakterien wirksames Antibiotikum. E. GAEUMANN, ST. ROTH, L. ETTLINGER, PL. A. PLATTNER, U. NAGER, *Experientia* **3**, 202—3 (1947). — Kürzlich haben ARNSTEIN, COOK und LACEY (*Nature* **157**, 333, 1946) aus dem Kulturfiltrat des Schimmelpilzes *Fusarium javanicum* zwei Naphtazarinderivate isoliert, die gegen Tuberkelbazillen antibiotische Wirkung zeigen. Die beiden Pigmente wurden Javacinin ($C_{15}H_{14}O_6$) und Oxyjavacinin ($C_{15}H_{14}O_7$) genannt. Wahrscheinlich kommt ihnen folgende Strukturformel zu:



Javacinin: R = CH₃
Oxyjavacinin: R = CH₂OH

Aus dem Mycel von *Fusarium orthoceras* var. *enniatus* (im Bezirk En im Unterengadin gefunden) konnte nun mit Äther ein in Wasser praktisch unlöslicher Körper kristallin gewonnen werden. Er hat die Zusammensetzung $C_{24}H_{42}O_6N_2$ und schmilzt bei 121—122 °C. Diese Enniatin genannte Substanz hat ebenfalls antibiotische Wirkung gegen Mykobakterien. Von diesen wird der Erreger der menschlichen Tuberkulose durch Enniatinkonzentrationen von 1 : 100 000 bis 1 : 500 000 *in vitro* total gehemmt. Versuche über die antibiotische Wirkung *in vivo* und über die allfällige Giftigkeit für Warmblüter sind im Gange. Bei andern Fusarien konnten zum Teil der gleiche Stoff, zum Teil ähnliche Stoffe festgestellt werden. Enniatin wird alkalisch sehr rasch, sauer nur langsam desaktiviert. Ch, Schweizer

Die Anwendung experimenteller Ergebnisse auf praktische Fragen der Chemotherapie. H. BLOCH, *Schweiz. Med. Wchschr.* **77**, 419—22 (1947). — Chemotherapeutisch wirksame Medikamente sollen sich dadurch auszeichnen, daß sie gut resorbierbar sind, im Blut eine möglichst hohe Konzentration erreichen und möglichst lange darin verweilen. Von ausschlaggebender Bedeutung ist aber, daß sie für den Krankheitserreger möglichst giftig, für die Körperzellen dagegen äußerst ungiftig sind. Durch hohe Ungiftigkeit gegenüber normalen Körperzellen zeichnen sich Penicillin und Sulfonamide aus. Prüft man nun die therapeutisch guten Präparate *in vitro* an Bakterienkulturen, so

stellt man fest, daß sie unter diesen Versuchsverhältnissen nicht immer besonders wirksam sind. Aber auch der Tierversuch erfüllt nicht immer die in ihn gesetzte Hoffnung, ein genaues Abbild der klinischen Wirkung eines Präparates am Menschen zu bieten. So gelang es, mit Promin, einem Derivat des 4,4'-Diaminodiphenylsulfons die experimentelle Tuberkulose des Meerschweinchens zu heilen, während die Anwendung beim Menschen völlig erfolglos blieb. Auch *in vitro* ist Promin gar nicht besonders wirksam. Andererseits erwiesen sich *in vitro* wesentlich wirksamere Präparate am Meerschweinchen als völlig unwirksam. Schließlich berichten schwedische Forscher, daß die p-Aminosalicylsäure bei Tuberkulose klinisch gut wirksam sei, während sie sich weder im Kultur- noch im Tierversuch besonders auszeichnete. Man muß sich deshalb fragen, ob man Präparate, von denen man eine Wirksamkeit erwartet, nach gründlicher pharmakologischer und toxikologischer Prüfung nicht direkt am Menschen ausprobieren soll. Bei Anwendung der nötigen Vorsicht sollte sich ein derartiges Vorgehen dem Patienten gegenüber verantworten lassen. Ch, Schweizer

Die Biochemie der Chinone. O. HOFFMANN-OSTENHOF, *Experientia* **3**, 137—48, 176—84 (1947). — Einleitend wird ein Überblick (mit Tabellen über Formeln, Vorkommen und Wirkungen) über die Naturstoffe mit Chinonstruktur (Derivate des Benzo-, Naphtho- und Anthrachinons sowie höher kondensierter Systeme) gegeben. In besondern Abschnitten wird auf die chemische und biologische Bedeutung der Naphthochinonderivate mit Vitamin-K-Wirkung und mit Echinochrom- (bei Echinodermen gefundene Farbstoffe) -Charakter eingegangen. Der den noch allgemeineren biochemischen und pharmakologischen Wirkungen gewidmete zweite Teil beginnt mit den Eiweißwirkungen der Chinone. Diese Wirkungen dürfen nicht nur für die Gerberei, sondern auch für die Biologie Bedeutung haben, denn sie bedingen vermutlich einen Teileffekt der toxischen und antibakteriellen Eigenschaften der Chinone. Diese beiden Eigenschaften werden noch gesondert besprochen. Chinone sind auch imstande, die Aktivität gewisser Enzyme zu hemmen, worauf zum Teil ihre pharmakologische Wirkung beruhen dürfte. Sie können auch die Zellteilung hemmen, andererseits aber Krebs erzeugen. Ch, Schweizer

Landwirtschaft, Gärungsgewerbe, Lebensmittel und Hygiene / Agriculture, fermentations, denrées alimentaires et hygiène

Über die optimale Zusammensetzung der Nahrung. E. A. ZELLER, *Experientia* **3**, 267—71 (1947). — Die optimale Ernährung läßt sich bis heute nicht eindeutig bestimmen. Vor allem ist die Rolle der Darmflora bei der Bildung von lebensnotwendigen Substanzen (z. B. von B-Vitaminen) noch nicht abgeklärt. Auch stellt die optimale Menge keinen festen Wert dar, sondern hängt von dem allgemeinen Zustand des Stoffwechsels ab. Den besten Anhaltspunkt zur Ermittlung des Optimums ergibt noch die Methode der Selbstauswahl («self selection»), bei welcher es den Versuchspersonen oder -tieren überlassen wird, unter den angebotenen Nahrungsmitteln oder reinen Nährstoffen eine qualitative und (oder) quantitative Auswahl zu treffen. Das Optimum für den Menschen kann nur am Menschen selbst ausprobiert werden. Die bei Vitaminen und andern Nährsubstanzen festgestellten Wirkungen auf die Entwicklung von Infektionen und bösartigen Geschwülsten zeigen, daß neben der suboptimalen und optimalen Ernährung auch die superoptimale nicht unberücksichtigt bleiben darf.

Ch, Schweizer

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

+GF+ - Mitteilungen. *Sondernummer zum 45jährigen Dienstjubiläum von Herrn Präsident Ernst Homberger.* 32 Seiten, Schaffhausen, April 1947. — Im April dieses Jahres waren es 45 Jahre, seit ERNST HOMBERGER als kaufmännischer Direktor die Leitung der Aktiengesellschaft der *Eisen- und Stahlwerke vormals Georg Fischer* in Schaffhausen übernommen hat. Was seither in der Geschichte der Eisen- und Stahlwerke geschehen ist (in den Anfängen des jetzigen Jahrhunderts betrug Aktien- und Obligationenkapital zusammen 7,5 Mill. Fr., 1921 je 20 und 1930 bereits 25, total 50 Mill. Fr., 1944 wurde das Aktienkapital um weitere 5 Mill. Fr. erhöht), ist eng mit dem Lebensbild dieses Mannes verbunden. In ERNST HOMBERGER «gehen schweizerische Art und Wirtschaftsgesinnung eine ideale Verbindung ein, deren Elemente sind: Bodenständigkeit, Arbeits- und Verantwortungswillen, Weltverbundenheit, Großzügigkeit und soziale Gesinnung». Auf den Festtag hin haben die «+GF+ - Mitteilungen», die Hauszeitung des Unternehmens, eine Sondernummer herausgegeben, in der Arbeiter, Angestellte, Mitarbeiter und Geschäftsfreunde wetteifern, dem weitblickenden, entschlußkräftigen Geschäftsmann und großzügigen, vorbildlichen und um das Wohl des Personals stets besorgten Arbeitgeber herzlich zu danken. Während der Tätigkeit des Jubilars wurden vor allem die Herstellung von Temperguß und die Fittingsfabrikation entwickelt. H. Mohler

Festgabe Konrad Ilg zum siebzigsten Geburtstag. 269 Seiten, Verlag Schweizerischer Metall- und Uhrenarbeiterverband, Bern 1947. — «Alle Versuche, die gegenwärtig geistig und ökonomisch zerfallene Welt ins Gleichgewicht zu bringen, basieren mehr oder weniger auf einer Konstruktion. Politisch gesehen, geht das Streben nach wie vor nach Macht; wirtschaftlich ist der Materialismus Trumpf . . . Alle Systeme funktionieren immer nur in dem Maße, als der Mensch sie beeinflusst . . . Alle Systeme und alle noch so klug erdachten Gesetze bleiben leere Konstruktionen, solange es den Menschen nicht gelingt, sich gesinnungsmäßig auf eine höhere Warte zu schwingen. Solange der Einzelne nicht überall dem Bruder gegenüber Hilfe und Gerechtigkeit angedeihen läßt, kann man nicht hoffen, daß die Völker den Frieden finden, daß irgendeine Klügelei Glück und Wohlfahrt aufzurichten imstande sei. Entscheidend ist also der Mensch. Seine Erziehung muß ethisch fundiert sein, damit er im Sinn von Treu und Glauben handelt und nicht nur mit dem Verstande, sondern auch mit der Wärme seines Herzens wirkt. Diese Bedingung gilt nicht nur im Großen, sondern auch im Kleinen; sie gilt für die Allgemeinheit wie für den Einzelnen.» Mit diesen Worten leitet P. BRATSCHI seinen Artikel in der Festgabe «Vom Ethischen im Kollektivvertragswesen» ein. Und mit diesen Worten wird das Besondere der Persönlichkeit von KONRAD ILG, Präsident des Schweizerischen Metall- und Uhrenarbeiterverbandes, gezeigt: KONRAD ILG, der am 25. Januar 1947 seinen siebzigsten Geburtstag feiern konnte, ist ein großer Mensch mit tiefer Herzensbildung. KONRAD ILG ist eng verbunden mit dem Begriff des «Arbeitsfriedens». «Um die große Bedeutung von KONRAD ILGs Bemühungen, den Arbeitsfrieden in der schweizerischen Maschinen- und Metallindustrie sicherzustellen, zu erfassen, muß man sich in das Frühjahr 1937 zurückversetzen. Es lagen damals bei 70 Mitglieder-

firmer Lohnforderungen vor, und auf den Plätzen Biel und Winterthur hatte das Vorgehen der Arbeiterschaft ernstere Formen angenommen», schreibt Dir. Dr. h. c. E. DÜBI in seinem Beitrag «Arbeitgeber und Arbeitnehmer in der schweizerischen Maschinen- und Metallindustrie». E. DÜBI hatte erkannt, daß «was für unser Land paßt, das ist die Erhaltung und Weiterentwicklung einer gesunden Privatwirtschaft, die Stärkung des Zusammengehörigkeitsgefühls und die Ablehnung des bis zur Feindschaft getriebenen Klassenkampfes, der stets einer Schwächung gleichkommt — und die hat unser zahlenmäßig schwaches Volk nicht nötig —, das ist die Erzielung zur Einsicht, daß jeder soziale Fortschritt im Entstehen schon gefährdet ist, wenn er nicht aus gesunden wirtschaftlichen Möglichkeiten herauswächst, dann aber unbedingt der Wille zu sozialer Tätigkeit und Hilfsbereitschaft all derer, die dazu in der Lage sind . . . Herr KONRAD ILG hat sich um die Arbeiterschaft der schweizerischen Maschinen- und Metallindustrie sehr große, bleibende Verdienste erworben und gleichzeitig die Achtung der Arbeitgeber gewonnen und erhalten. Manches Zugeständnis Herrn ILG und damit der Arbeiterschaft gegenüber dürfte gerade diesem Umstand, also persönlicher Rücksichtnahme, zuzuschreiben sein. Ich achte diese Gesinnung des Herrn KONRAD ILG.» So standen sich Partner gegenüber, die den Menschen im andern suchten und fanden und auf dieser Basis eine Vereinbarung in der Maschinen- und Metallindustrie schufen, die zahlreichen Gesamtarbeitsverträgen den Weg geebnet hat. KONRAD ILG sagt von diesem Abkommen, das 1937 abgeschlossen, mehrmals erneuert wurde und heute weiterläuft: «Das Bedeutsame an diesen Abmachungen liegt darin, daß sie ohne gesetzliche Maßnahmen des Staates, durch die Einsicht und die Vernunft der beteiligten Verbände und der hinter ihnen stehenden Firmen und Arbeiter erreicht werden konnten. Nicht gezwungenermaßen, das heißt nicht durch den Staat, sollen die Normen und Regelungen erfolgen, sondern durch freie Verständigung und Rücksichtnahme auf die gegenseitigen Interessen müssen diese geschaffen werden. Die demokratische Staatsform bleibt immer auf dem freien Willen der Beteiligten begründet, und nichts ist ihr abträglicher als zu viel Zwang.» Weitere Beiträge stammen von R. GRIMM: Zum Geleit; Prof. Dr. F. MARBACH: Die Krediterschöpfung der Handelsbanken und das Postulat der Verstaatlichung des Kredits; Prof. Dr. A. AMONN: Die Entwicklung der Lohntheorie; Dr. V. GAWRONSKI: Die Arbeiterschaft, die Demokratie und die Freiheitsrechte; Dr. H. SCHAFFNER: Gedanken zur Außenhandelspolitik der Schweiz im zweiten Weltkrieg; Dir. H. AMBÜHL: Über die Erziehung des Nachwuchses und die Weiterbildung der Arbeiter in der Maschinenindustrie; E. ERNST: Vermenschlichung der Gewerkschaftsarbeit; E. REINHARD: Die Einstellung der Arbeiterschaft zum Wohnproblem; J. UHLMANN: Konrad Ilg und der Schweizerische Metall- und Uhrenarbeiterverband; A. STEINER: Wandlungen; E. GIROUD: La paix du travail: un moyen et non un but; A. GRAEDEL: Démocratie syndicale; Metallarbeiter berichten über ihre Erfahrungen (FR. SAAM, J. VALLI, O. FRIEDEN); J. KJERBÖL: Aus meinen Erinnerungen; L. CHEVALME: La Fédération internationale des ouvriers sur métaux, und L. EVANS: Widmung eines Ausländers und eines Freundes.

H. Mohler

Economie Wirtschaft Economia

**Die chemische Industrie Australiens
während des Krieges**

Wie die «Times Rev. Ind.» 1, Nr. 3, 57 (1947) berichtet, hat in Australien der Produktionswert seit September 1939 an anorganischen Chemikalien um 2 500 000 (= 21 %) und an organischen Chemikalien um 3 750 000 (54 %) australische Pfund zugenommen. Die Zunahme auf anorganischem Gebiet ist namentlich auf die Aufnahme der Alkalienerzeugung im Jahre 1940 zurückzuführen. Morphium und Kodein wurden nach besonderem Verfahren aus einheimischem Mohn, Atropin und Hyoscin (dieses zur Behandlung von Schocks, Hysteriefällen und Reisekrankheit) aus dem ebenfalls einheimischen Strauch *Duboisia leichardii* (dessen Blätter von den Eingeborenen schon vor dem Eintreffen der Weißen als Betäubungsmittel beim Fischfang verwendet wurden) gewonnen. Aus den Blättern einer anderen australischen Pflanze, *Bursaria spinosa*, wird das Glucosid Äsculin extrahiert, das in Sonnenschutzcremen Verwendung findet; während des Krieges wurde es namentlich als Schutzmittel für die Haut sehr hoch aufsteigender Flieger verwendet. Von Vitaminen wurden A, B, C und D hergestellt. Von den Sulfondrogen wurden namentlich Sulfonguanidin, Sulfondiazin und Sulfonmerazin gewonnen. Sulfonguanidin

fand auch veterinärmedizinische Verwendung. Die organischen Arsenverbindungen umfaßten Solarsenox, eine lösliche Arsenoxydverbindung, und Tricharsen, ein vaginalpräparat in Solform. Die amerikanische Firma Monsanto stellte in Australien Chemikalien für die Fabrikation von Kautschuk und plastischen Stoffen her. Ferner wurden in Australien Sprengstoffe, künstliche Lederanzüge, Farbstoffe, Kunststoffe, Pharmazeutika, wie Paludrin und Penicillin, neue Unkrautvertilgungsmittel und veterinärmedizinische Chemikalien gewonnen. Auch die Metallkeramik wurde aufgenommen und auf dem Gebiet der Glasfabrikation wurden Fortschritte erzielt. Aus ausgepreßtem Zuckerrohr wurden Wandplatten hergestellt. Nach mehrjährigen Versuchen gelang es, aus australischen Harthölzern Zellstoff zu erhalten. Während des Krieges wurde auch ein Verfahren ausgearbeitet, das die Gewinnung von Aluminium aus australischem Bauxit ohne Verwendung von Natronlauge gestattet, welche während des Krieges knapp geworden war. Es wurde auch synthetischer Kryolith, das wichtigste Flußmittel in der Aluminiumherstellung, aus basischen, in Victoria gefundenen Materialien hergestellt und so gezeigt, daß nötigenfalls Aluminium in Kriegszeiten ausschließlich aus australischen Rohmaterialien hergestellt werden kann.
Ch. Schweizer

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

(Nach den Mitteilungen des eidgenössischen Amtes für geistiges Eigentum)

Zweite Hälfte März 1947

Fortsetzung

Kl. 25 a, Nr. 247689. 14. VI. 44. Chemisch versteifter Halsbund an Hemden. Trubenizing Process Corporation, New York. Priorität: Schweden, 25. I. 43.

Kl. 29 d, Nr. 247697. 18. I. 46. Luftentstaubungsapparat. R. Münster, Basel.

Kl. 36 e, Nr. 247702. 3. III. 43. Verfahren zur Abtrennung von Gasen aus Gasmischungen. Donau Chemie Aktiengesellschaft, Wien.

Kl. 36 e, n° 247705. 23. VII. 45. Procédé pour l'épuration en composé du soufre et de métalloïdes solides du groupe de l'azote de gaz insensibles à l'action du chlore. Solvay & Cie, Bruxelles. Priorität: Belgique, 18. XII. 43.

Kl. 36 e, 247706. 3. IX. 46. Homogenisier-Apparat. Ed. H. Zander-Mayor, Baden-Zürich.

Kl. 36 i, Nr. 247707. 22. III. 45. Verfahren zur Herstellung konzentrierter Kalziumnitratlösungen. Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 36 l, Nr. 247708. 14. V. 46. Verfahren zur Gewinnung von Soda als Nebenprodukt bei der Chlornatrium-Elektrolyse. Krebs & Co., Zürich.

Kl. 36 m, Nr. 247709. 26. VIII. 43. Verfahren zur Herstellung einer kalkaluminathaltigen Schlacke. Aktieselskapet Norsk Aluminium Company, Lökkevein 9, Oslo.

Kl. 36 o, Nr. 247710. 12. II. 45. Verfahren zur Herstellung von Äthylen aus Azetylen und Vorrichtung zur Ausübung des Verfahrens. Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, Mailand. Priorität: Italien, 30. XII. 43.

Kl. 36 o, n° 247711. 31. VII. 45. Procédé de préparation de l'acétylamino-benzène-sulfonylguanidine. Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris. Priorität: France, 24. XI. 44.

Kl. 36 o, Nr. 247712. 2. XI. 45. Verfahren zur Herstellung von 2-Biguanyl-5-oxy-naphthalin-7-sulfonsäure. Imperial Chemical Industries Limited, London. Priorität: Großbritannien, 3. XI. 44.

Kl. 36 p, Nr. 247713. 15. XII. 41. Verfahren zur Herstellung von ε-Caprolaktam. Bata AG., Zlin.

Kl. 36 p, Nr. 247714. 27. XI. 42. Verfahren zur Herstellung von 6-Caprolaktam. Bata AG., Zlin. Priorität: Deutsches Reich, 5. XII. 41.

Kl. 37 a, Nr. 247715. 31. I. 46. Verfahren zur Herstellung eines sulfonsäuregruppenfreien Monoazofarbstoffes der Pyrazolonreihe. J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 37 a, Nr. 247716. 5. I. 46. Verfahren zur Herstellung eines neuen Monoazofarbstoffes. Imperial Chemical Industries Limited, London. Priorität: Großbritannien, 5. I. 45.

Kl. 37 b, Nr. 247717. 7. V. 45. Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Schwefelsäureesternsalzen von Leukochinonen. American Cyanamid Company, New York. Priorität: Ver. St. v. A., 17. I. 44.

Kl. 38 b, Nr. 247718. 30. VII. 43. Verfahren zur gleichzeitigen Gewinnung von naphthenischen Ölen, paraffinischen Ölen sowie kristallinem Paraffin und asphaltartigem Ceresin aus Rohölresiduen unter Verwendung von Lösungsmitteln. Magyar Olajművek R. T., Budapest VII. Priorität: Ungarn, 25. VIII. 42.

Kl. 38 c, Nr. 247719. 22. XII. 42. Verfahren zur Erzeugung von leicht emulgierbarem Mineralöl. «Fides» Gesellschaft für die Verwaltung und Verwertung von gewerblichen Schutzrechten mit beschränkter Haftung, Berlin. Priorität: Deutsches Reich, 29. XII. 41.

Kl. 41, Nr. 247720. 1. X. 43. Verfahren zur Herstellung wäßriger Polymerdispersionen polymerisierbarer Stoffe. N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag. Priorität: Niederlande, 24. X. 42.

Kl. 41, Nr. 247721. 5. II. 45. Verfahren zur Herstellung eines als Kautschukersatz verwendbaren Produktes. Armin Fink, Schaffhausen.

Kl. 43, Nr. 247722. 7. III. 46. Anlage zur Klärung von Abwässern. H. Ryf & Sohn, Sissach.

Kl. 44 c, Nr. 247724. 19. VII. 45. Gemisch zur Herstellung von wärmeisolierenden und korrosionsbeständigen Überzügen. Bernard Wortman und Carl Matthews, London.

Kl. 49 a, Nr. 247727. 31. X. 45. Mehrfarbenkamera mit teildurchlässigen Spiegeln. Alfred E. Herzer, Zürich.

Kl. 75 b, Nr. 247769. 29. VIII. 44. Kaltverformter Bewehrungsstahl und Verfahren zur Herstellung desselben. Axel Frokjaer-Jensen, Charlottenlund bei Kopenhagen.

Cl. 81, n° 247785. 18. IX. 44. Procedimento di fabbricazione di articoli in resina sintetica aventi parti di caratteristiche diverse e dispositivo di estrusione per l'attuazione del procedimento. Società per Azioni Lavorazione Materie Plastiche, Torino.

Kl. 81, Nr. 247786. 29. X. 45. Verfahren und Vorrichtung zur Verformung thermoplastischer oder wärmeerhärtender Stoffe. Franz Carl Goldhard, London, und Daniel Dan Prens, Denham (Buckinghamshire). Priorität: Großbritannien, 29. VI. 44.

Cl. 96 c, n° 247808. 18. II. 46. Garniture de friction composite comportant des éléments en carbone. Société le Carbone - Lorraine, 173, Boulevard Haussmann, Paris. Priorität: France, 9. III. 45.

Kl. 108 b, Nr. 247834. 7. III. 46. Vorrichtung zur Herstellung und Aufbewahrung von Speiseeis. Emil Wirth, Zürich.

Kl. 108 e, Nr. 247 835. 10. I. 45. Gefrierschutzmittel. Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 111 a, Nr. 247839. 23. III. 43. Elektrische Isolation aus saugfähigem Isolierstoff und flüssigem Isoliermittel. Patentverwertungs-G.m.b.H. «Hermes», Berlin. Priorität: Deutsches Reich, 31. III. 42.

Kl. 111 a, Nr. 247840. 31. VIII. 43. Elektrische Einrichtung, die imprägnierte Formkörper aus Kunststoffen enthält. «Fides» Gesellschaft für die Verwaltung und Verwertung von gewerblichen Schutzrechten mit beschränkter Haftung, Berlin. Priorität: Deutsches Reich, 10. IX. 42.

Kl. 111 a, Nr. 247843. 4. XII. 45. Verfahren zum Verbinden von Teilen aus Eisen oder Eisenlegierungen mit Teilen aus Kohlenstoff und nach diesem Verfahren hergestellter Körper. Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie., Baden.

Kl. 114 f, Nr. 247864. 10. X. 45. Gasbrenner. Degerfors Järnverks Aktiebolag, Degerfors (Schweden). Priorität: Schweden, 12. X. 44.

Kl. 116 h, Nr. 247869. 6. XI. 45. Verfahren zur Herstellung einer optisch inaktiven Form der 4-Methylimidazolidon-(2)-5-capronsäure. F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel. Priorität: Ver. St. v. A., 29. IV. 44.

Kl. 116 h, Nr. 247869. 6. XI. 45. Verfahren zur Herstellung von p-Amino-phenyl-(1-phenyl-2-acetyl-äthyl)-sulfon. F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel. Priorität: Ver. St. v. A., 16. VIII. 46.

Kl. 116 h, Nr. 247871. 27. III. 46. Verfahren zur Herstellung des N-Oxyds des Dimethylkarbaminsäureesters des m-Dimethyl-amino-phenols. F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 116 k, Nr. 247872. 12. VI. 44. Gerät mit elektrischer Heiz-Einrichtung zur Erzeugung von Wasserdampf für kosmetische Zwecke. Dr. jur. Ivo Schricker, Zürich.

Kl. 116 k, Nr. 247873. 6. II. 45. Vorrichtung zum Einführen von Heilstoffen und Riechstoffen in die Nasenöffnungen. Anton Albert Bischoff, Basel.

Kl. 125 b, Nr. 247894. 12. XI. 45. Quetschtube und Verfahren zu ihrer Herstellung. Boris Bogoslowky, New York.

Cl. 125 b, n° 247895. 16. XI. 45. Dispositif de fermeture, en particulier mais non exclusivement pour tubes métalliques contenant des produits cosmétiques, pharmaceutiques, alimentaires ou analogues. Rudes S.A., Lausanne.

Zusatzpatente

Kl. 36 o, Nr. 247918—19 (237621). 17. II. 44. Verfahren zur Herstellung eines neuen Amidderivats. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 36 o, Nr. 247920 (242834). 9. I. 42. Verfahren zur Herstellung eines neuen sulfonierten Äthers. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 36 o, Nr. 247921 (242837). 21. XII. 44. Verfahren zur Herstellung des neuen α, α' -Dichlorsebacinsäurechlorids. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 116 h, Nr. 247925—27 (234452). 20. III. 44. Verfahren zur Darstellung eines basischen Esters einer 1-Aryl-cycloalkyl-1-carbonsäure. J. R. Geigy AG., Basel.

Erste Hälfte April 1947

Kl. 2 e, Nr. 247933. 9. III. 45. Verfahren zur Sterilisation von Kulturboden und Apparat zur Ausübung dieses Verfahrens. Gebr. Gysi AG., Baar.

Kl. 3 c, Nr. 247938. 1. XI. 45. Mittel zur Bekämpfung von Pflanzenschädlingen. Rasmus Chresten Severin Marius Rasmussen, Frederiksberg (Dänemark). Prioritäten: Dänemark, 23. XI. 44 und 28. V. 45.

Cl. 11 a, n° 247955. 9. II. 45. Procédé de fabrication au four électrique, de produits mauvais conducteurs de l'électricité à froid, à partir de matières premières présentant des résistivités différentes. Electroverre Romont S.A., Romont. Priorität: France, 10. II. 44.

Cl. 11 a, n° 247956. 17. IV. 45. Installation pour la fabrication de laine minérale. Société Anonyme de Commentry-Fourchambault & Decazeville, Paris. Priorität: France, 2. III. 44.

Cl. 11 a, n° 247957. 27. VII. 45. Procédé et four pour la fabrication du verre. Electroverre Romont S.A., Romont. Priorität: France, 27. VII. 44.

Kl. 36 a, Nr. 247980. 6. VI. 45. Verfahren zum Absaugen von gasförmigen Medien aus unter verschiedenen Drücken stehenden Räumen sowie Einrichtung zur Ausübung des Verfahrens. Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie., Baden.

Cl. 36 c, n° 247981. 1. VI. 46. Apparecchiatura per la preparazione di infusi, estratti, decotti e per candire frutta. Ernesto de Folly d'Auris, Milano. Priorität: Italia, 20. X. 45.

Kl. 36 i, Nr. 247982. 6. XII. 45. Verfahren zur Herstellung von Schwefeldioxyd. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 36 o, Nr. 247983. 16. X. 44. Verfahren zur Herstellung eines neuen Äthergemisches. Bata AG., Zlin.

Kl. 36 o, Nr. 247984. 27. XI. 42. Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 37 a, Nr. 247985. 2. VI. 43. Verfahren zur Herstellung eines Azopigmentes. Imperial Chemical Industries Limited, London. Priorität: Großbritannien, 17. IV. 42.

Kl. 37 a, Nr. 247986. 19. IX. 45. Verfahren zur Herstellung eines Monoazofarbstoffes. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 37 b, Nr. 247987. 8. VIII. 45. Verfahren zur Herstellung eines neuen sauren Anthrachinonfarbstoffes. Sandoz AG, Basel.

Kl. 38 e, n^o 247988. 19. XII. 45. Procédé et dispositif pour la fabrication rapide du savon. Natalie-Martha Staub, Kőniz. Prioritė: France, 6. II. 40.

Kl. 41, Nr. 247990. 18. VII. 45. Verfahren zur Herstellung eines hochmolekularen schwefel- und stickstoffhaltigen Produktes. Prof. Dr. H. Erlenmeyer, Basel.

Kl. 41, n^o 247991. 8. X. 45. Procédé de régénération du vieux caoutchouc vulcanisé. Robert de Becker, Bruxelles. Prioritė: Belgique, 11. V. 44.

Kl. 41, Nr. 247992. 25. I. 46. Verfahren zur Herstellung von Formkőrpern. Max Haefeli, Basel.

Kl. 43, Nr. 247993. 2. IV. 42. Verfahren und Vorrichtung zur Bestrahlung eines flüssigen oder gasfőrmigen Stoffes. Friedrich Voegeli, Bern.

Kl. 44 a, n^o 247994. 29. V. 43. Appareil pour la galvanoplastie. Jules et Hans Schneider, La Chaux-de-Fonds.

Kl. 44 b, Nr. 247995. 5. X. 44. Korrosionsschutzverfahren für Rohrleitungen. Gebrüder Sulzer, Aktiengesellschaft, Winterthur.

Kl. 44 d, n^o 247996. 20. VI. 44. Procédé pour protéger les surfaces métalliques contre la corrosion et produit obtenu par ce procédé. Jacqueline, Carmen, Claire, Marie Pinet-Vannier, Paris. Prioritė: France, 8. VII. 43.

Kl. 44 d, Nr. 247997. 17. XII. 45. Verfahren zur Herstellung von Phosphatüberzügen auf Metallen. American Chemical Paint Company, Ambler. Prioritė: Ver. St. v. A., 30. VIII. 39.

Kl. 49 b, n^o 248007. 5. II. 47. Procédé pour la reproduction par voie photochimique, de motifs tels que dessins, textes, photographies, etc., sur des plaques métalliques. Paul Sunier, Bienne.

Kl. 70, Nr. 248031. 5. III. 46. Einrichtung zum Aufdampfen einer Schicht gleichmäőiger Dicke auf einen oder mehrere Kőrper. Gesellschaft zur Főrderung der Forschung an der ETH, Zőrich.

Kl. 79 b, Nr. 248042. 22. III. 46. Weichlot für Aluminium und Aluminiumlegierungen. Walter Ermel, Zőrich.

Kl. 79 c, Nr. 248044. 18. IV. 46. Verfahren zum vakuumdichten Abschlieően von Kupferrőhren mittels elektrischer Widerstandsschweiőung. Albiwerk Zőrich AG., Zőrich.

Kl. 79 d, Nr. 248045. 24. XI. 43. Verfahren zur Verminderung der Wandstärke von Rőhren aus über 1800^o C schmelzenden metallenen Stoffen. N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven. Prioritė: Niederlande, 26. XI. 42.

Kl. 81, Nr. 248054. 30. III. 44. Verfahren und Vorrichtung zum Spritzen von thermoplastischen Kunststoffen. S. p. A. Lavorazione Materie Plastiche, Rivarolo Canavese (Italien).

Kl. 81, Nr. 248055. 13. III. 46. Verfahren und Einrichtung zur Herstellung von Hohlkőrpern aus Thermoplasten. Robert Alder, Zőrich.

Kl. 96 f, Nr. 248075. 21. VIII. 45. Sicherheitsarmatur für Flüssigkeitsverteilungsanlagen. Paul Hartmann, Zőrich.

Kl. 113, Nr. 248107. 13. X. 43. Schmelzofen mit Einrichtung zur Durchmischung der Metallschmelze. «Fides» Gesellschaft für die Verwaltung und Verwertung von gewerblichen Schutzrechten mit beschränkter Haftung, Berlin. Prioritė: Deutsches Reich, 23. X. 42.

Kl. 116 i, Nr. 248112. 14. XI. 45. Ozonerzeuger. Max Gerhard Holsboer, Zőrich.

Kl. 116 i, Nr. 248113. 4. I. 46. Sterilisationsapparat zum Keimfreimachen von Instrumenten. Belmag Zőrich, Beleuchtungs- und Metallindustrie AG., Zőrich 2.

Zweite Hălfte April 1947

Kl. 2 e, Nr. 248151. 14. XI. 44. Verfahren zur Herstellung eines Pflanzenschutzmittels. Sirco AG., Zőrich.

Kl. 5 b, Nr. 248159. 6. VII. 44. Vorrichtung zur Durchfőhrung von Bodenuntersuchungen. Friedrich Trindler, Ennetbaden.

Kl. 7 c, Nr. 248162. 6. XI. 45. Wărmeaustauschanlage. Jann Sutter, Schran-Schiers.

Kl. 8 a, n^o 248162. 17. XI. 45. Appareil agitateur-mėlangeur pour la production d'écumes et produits cellulaires. Louis-Amadée Marchal, Maisons-Lafitte (Seine et Oise, France. Prioritės: France, 10. IX. 43 et 6. IV. 45.

Kl. 8 b, Nr. 248163. 22. I. 46. Verfahren zur Herstellung einer Mischung für Bitumenbeläge und nach diesem Verfahren hergestellte Mischung. Ebenezer Vannan und Neuchâtel-Asphalte Co., Ltd., London. Prioritėten: Groőbritannien, 18. V. und 16. XII. 42.

Kl. 14 b, Nr. 248166. 25. IV. 46. Acetylenentwickler. Ernst Schenker, Bern.

Kl. 17 a, Nr. 248182. 23. IV. 45. Flaschen-Bőgelverschluss. Hans Stuber, Bern.

Kl. 24 c, Nr. 248194. 28. XI. 45. Verfahren zur Herstellung eines hărtbaren, insbesondere für den Pigmentdruck geeigneten Emulsionsbindemittels und nach diesem Verfahren hergestelltes Erzeugnis. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 33 b, Nr. 248204. 9. III. 46. Bottich mit Rőhrwerk. Andreas R. Keller, Zőrich.

Kl. 36 h, n^o 248206. 5. X. 45. Dispositif de réglage en marche de la hauteur des anodes de cellules électrolytiques à anodes horizontales. Solvay & Cie, Bruxelles. Prioritė: Belgique, 23. X. 44.

Kl. 36 m, n^o 248207. 11. V. 45. Procédé de préparation d'un mélange de sels organiques de thorium solubles, légèrement radio-actif. André-Michel Fleuret, Paris. Prioritės: France, 16. V. et 28. X. 44.

Kl. 36 o, Nr. 248208. 19. VII. 43. Verfahren zur Herstellung eines neuen Kondensationsproduktes. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 36 o, Nr. 248209. 9. IV. 45. Verfahren zur Herstellung eines neuen Halbesters. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 37 a, Nr. 248210. 16. XI. 45. Verfahren zur Herstellung eines Disazofarbstoffs. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 37 j, Nr. 248212. 17. VII. 45. Verfahren zur Herstellung hărtbarer Bindemittel in haltbarer, wăssriger Form und nach diesem Verfahren hergestelltes Bindemittel. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 40, Nr. 248213. 28. I. 42. Verfahren zur Herstellung eines Gerbstoffes aus Sulfitzelluloseablauge. Dr. Oskar A. Mőller, Zőrich.

Kl. 41, Nr. 248214. 29. VI. 44. Verfahren zur Herstellung einer Mischung, welche sich zu Formkőrpern mit guten mechanischen, chemischen und dielektrischen Eigenschaften vergieően lăőt. Gesellschaft zur Főrderung der Forschung auf dem Gebiete der technischen Physik an der ETH, Zőrich.

Kl. 41, Nr. 248215. 24. IV. 45. Verfahren zur Herstellung eines Kunststoffes. Dr. phil. Axel V. Blom, Zőrich.

Kl. 43, Nr. 248216. 27. X. 45. Filterdőse. Hăny & Cie., Meilen.

Kl. 44 a, n^o 248217. 25. X. 45. Procédé pour le colmatage de couches d'oxydes, obtenues par électrolyse sur l'aluminium au ses alliages. Compagnie de Produits Chimiques et Electrométallurgiques Alais, Frogés & Camargue, Paris. Prioritė: France, 9. XI. 43.

Kl. 44 a, n^o 248218. 25. X. 45. Procédé pour améliorer l'adhérence des couches d'oxyde, obtenues sur l'aluminium et ses alliages par voie électrolytique. Compagnie de Produits Chimiques et Electrométallurgiques Alais, Froges & Camargue, Paris. Priorité: France, 11. XI. 43.

Kl. 44 b, Nr. 248219. 29. X. 45. Verfahren und Einrichtung zum Veraluminieren von Blechbändern aus Eisen und Stahl. Chemal Trust, Vaduz (Liechtenstein).

Kl. 45 c, Nr. 248220. 23. II. 45. Verfahren zur Herstellung von Papier oder Karton. International Bitumen Emulsions Limited, Slough (Buckinghamshire, Großbritannien).

Kl. 49 c, Nr. 248226. 22. III. 46. Apparat zur Herstellung von Photokopien und Lichtpausen. Gebrüder Kohler G.m.b.H., Bern.

Kl. 78 a, Nr. 248258. 8. XI. 44. Verfahren zum Trocknen von Sandformen mittels transportablen elektrischen Formtrockners. Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie., Baden.

Kl. 79 b, Nr. 248262. 15. I. 46. Patrone zum Zusammenschweißen von Körpern aus Nichteisenmetallen. Aluminium-Industrie Aktiengesellschaft, Chippis.

Kl. 79 c, Nr. 248263. 18. II. 44. Verfahren zur Herstellung von aus einem umhüllten Metallkern bestehenden Elektroden und Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens. Bata AG., Zlin (Tschechoslowakei). Priorität: Deutsches Reich, 9. II. 43.

Kl. 79 c, Nr. 248264. 14. XI. 44. Verfahren und Vorrichtung zur Trocknung von Schweißelektroden. Hans Gyr, dipl. Ing., Zürich.

Kl. 85 a, Nr. 248275. 7. XII. 44. Verfahren und Vorrichtung zum Vorschleifen von Flächen optischer Prismen. D. Swarovski Glasfabrik und Tyrolit-Schleifmittel-Werke, Wattens (Tirol). Priorität: Österreich, 10. I. 42.

Kl. 88, Nr. 248281. 29. X. 43. Verfahren zum Trocknen von Faserstoffkörpern und anderen feuchtigkeitshaltigen Körpern mittels Elektrizität. Patentverwertungs-G.m.b.H. «Hermes», Berlin W 50. Priorität: Deutsches Reich, 5. XI. 42.

Kl. 96 f, Nr. 248295. 14. V. 45. Absperrventil für Hochvakuum, korrodierende Flüssigkeiten, Dämpfe und Gase. Micafil AG., Zürich.

Kl. 104 d, Nr. 248309. 17. IV. 45. Verfahren zum Betrieb von Gasturbinenanlagen und Einrichtung zur Ausführung des Verfahrens. Gebrüder Sulzer, Aktiengesellschaft, Winterthur.

Kl. 104 d, Nr. 248310. 27. IV. 45. Gasturbinenanlage mit einem Axialverdichter. Gebrüder Sulzer, Aktiengesellschaft, Winterthur.

Kl. 104 d, Nr. 248311. 5. V. 45. Verfahren zum Betrieb von Gasturbinenanlagen und Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens. Gebrüder Sulzer, Aktiengesellschaft, Winterthur.

Kl. 107 b, Nr. 248312. 4. I. 46. Dampferzeuger. Carl August Steen, Getinge (Schweden).

Kl. 108 a, Nr. 248313. 26. I. 46. Verdampfer, insbesondere für Kälteerzeugungsanlagen. Escher Wyß Maschinenfabriken Aktiengesellschaft, Zürich.

Kl. 111 a, Nr. 248320. 16. VIII. 44. Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus wasserabstoßendem und elektrisch isolierendem hydraulischem härtbarem Baustoff. Carl G. Kind, Rüslikon.

Kl. 111 b, Nr. 248328. 15. XI. 44. Quecksilberkontaktröhre. Olav Ebbesen Grue, Kopenhagen F. Priorität: Dänemark, 6. XII. 43.

Kl. 112, Nr. 248334. 11. X. 45. Elektrisches Organ mit einer Selenschicht und Verfahren zur Herstellung desselben. Wes-

tinghouse Electric & Manufacturing Company, East Pittsburgh (Pennsylvania). Priorität: Ver. St. v. A., 15. XII. 43.

Kl. 112, Nr. 248336. 14. XI. 45. Quecksilberdampf-Entladungsgefäß. Sirco AG., Zürich.

Kl. 116 h, Nr. 248343-44. 15. IX. 45. Verfahren zur Darstellung eines neuen Abkömmlings einer Carbonsäure. Cilag Aktiengesellschaft, Schaffhausen.

Kl. 116 h, Nr. 248345. 21. XII. 44. Verfahren zur Herstellung eines Esters. J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 116 i, Nr. 248346. 24. XI. 44. Verfahren zur Desinfektion. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 120 g, Nr. 248357. 2. XII. 43. Photoelektrische Vorrichtung mit einer Lichtquelle, deren Licht ein Signal enthält. N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven. Priorität: Niederlande, 4. XII. 42.

Kl. 125 c, n^o 248364. 4. XII. 45. Dispositif de sécurité pour réservoirs d'essence, notamment pour réservoirs d'avions. Henri-Bénédict de Saussure, Genève.

Zusatzpatent

Kl. 36 o, Nr. 248378 (242609). 10. I. 44. Verfahren zur Herstellung eines neuen Oxyhydro-phenanthren-Derivates. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Erste Hälfte Mai 1947

Kl. 2 e, Nr. 248389. 30. III. 43. Verfahren zur Herstellung eines spritzbaren, kolloidal dispergiertes Cuprioxchlorid enthaltenden Pflanzenschutzmittels. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 2 e, n^o 248391. 13. VIII. 45. Procédé de fabrication de fongicides. Gignoux & Cie, Société à responsabilité limitée, Lyon. Priorités: France, 4. VII. 44 et 15. VI. 45.

Kl. 3 c, Nr. 248396. 15. V. 45. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 3 c, Nr. 248399. 28. VI. 45. Verfahren zur Herstellung eines 4-Chlor-benzolsulfonamides. J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 8 b, Nr. 248421. 10. IV. 46. Verfahren zur Herstellung von kalkhaltigen Bindemitteln, sowie Einrichtung zur Ausübung des Verfahrens. Hermann Trachsel, Ingenieur, und AG. Brown, Boveri & Cie., Baden.

Kl. 15 c, Nr. 248430. 14. VI. 46. Mittel zum Reinigen von Edelmetallen. Hans Mosimann, Hünibach bei Thun.

Kl. 15 l, Nr. 248441. 28. II. 44. Vorrichtung zur Herstellung von Auszügen aus Kaffee, Tee usw. Heinrich Gertsch, Beinwil bei Muri (Aargau).

Kl. 19 b, Nr. 248447. 22. III. 46. Einrichtung zur Behandlung von Streckbändern aus Textilfasern, beispielsweise aus Bastfasern. Schweizerische Leinen-Industrie AG., Niederlenz (Aargau).

Kl. 24 a, Nr. 248456. 30. X. 45. Verfahren zur Herstellung haltbarer, nicht gelatinierender Zelluloselösungen. Heberlein & Co. AG., Wattwil.

Kl. 24 h, Nr. 248459. 14. VII. 45. Verfahren zur Herstellung von Linoleum-Massen und nach diesem Verfahren hergestellte Linoleum-Masse. Hermann Baum, Zürich.

Kl. 29 d, Nr. 248467. 11. VIII. 45. Fliehkraftabscheider. Karl Tomasini, Wallisellen.

Kl. 29 d, Nr. 248468. 29. XI. 45. Einrichtung für das Ausscheiden von Beimischungen aus einem gasförmigen Fördermedium. AG. Brown, Boveri & Cie., Baden.

Kl. 30 a, Nr. 248469. 6. III. 44. Vorrichtung zum Formen und Backen von Formstücken aus plastischem Material. In-

dustrie- en Handelmaatschappij «De Vuurslag», Comm. Venn., Bergen op Zoom. Priorität: Niederlande, 26. III. 43.

Kl. 30 b, Nr. 248470. 9. II. 45. Backmehlzusatz. N. S. B. Patents Limited, London W 1. Priorität: Großbritannien, 14. IX. 43.

Kl. 36 e, Nr. 248473 10. IX. 45. Rührvorrichtung für Flüssigkeiten. Berthoud & Cie., Corseaux-Vevey.

Kl. 36 f, Nr. 248474. 21. X. 46. Ventileinrichtung zum Füllen und Entleeren von Gasbehältern, insbesondere solchen für Sauerstoff. Schweizerische Eidgenossenschaft (Eidgenössisches Militärdepartement, Direktion der Militärflugplätze), Bern.

Kl. 36 i, n° 248475. 29. X. 45. Procédé de fabrication de chlorate basique de calcium. Solvay & Cie., Bruxelles. Priorité: Belgique, 5. XII. 44.

Kl. 36 o, Nr. 248476. 22. III. 45. Verfahren zur Herstellung von α -Isobutoxy-methyl-äthyl-essigsäure. Charles Weizmann, London WC 1. Priorität: Großbritannien, 4. VII. 44.

Kl. 36 p, Nr. 248477. 20. III. 45. Verfahren zur Herstellung eines Sulfanilamidderivates. Imperial Chemical Industries Limited, London. Priorität: Großbritannien, 4. XI. 43.

Kl. 36 p, n° 248478. 24. IV. 45. Procédé de récupération de la théobromine d'une solution aqueuse contenant des dérivés méthylés de la xanthine. General Foods Corporation, New-York. Priorité: E.-U. d'Am., 7. V. 43.

Kl. 36 q, Nr. 248479. 3. XII. 45. Verfahren zur Herstellung von Anilin-N-d-ribosid. F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel. Priorität: Ver. St. v. A., 30. IX. 43.

Kl. 36 q, Nr. 248480. 3. XII. 45. Verfahren zur Herstellung von Ribitylamino-3,4-xylol. F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel. Priorität: Ver. St. v. A., 30. IX. 43.

Kl. 37 g, n° 248481. 15. III. 45. Inchiostro indelebile da usarsi con fogli trasparenti o semitrasparenti a base di resine poliviniliche. Società Paravinil, Milano (Italia). Priorità: Italia, 3. IV. 44.

Kl. 37 g, Nr. 248482. 16. XI. 45. Verfahren zum Färben von in Kohlenwasserstoffen löslichen hydrophoben Stoffen. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 39 c, Nr. 248483. 9. II. 46. Detonationssichere Zündkomposition. Imperial Chemical Industries Limited, London. Priorität: Großbritannien, 6. X. 43.

Kl. 41, n° 248484. 30. VI. 44. Procédé pour la fabrication de superpolyamides, à partir de déchets de mise en œuvre de celles-ci. Société Rhodiaceta, Paris 8. Priorité: France, 2. VII. 43.

Kl. 41, Nr. 248485. 5. XII. 44. Verfahren zur Herstellung ölgehärteter Faserplatten. Hilding Olof Vidar Bergström, dipl. Ing., Stocksund, Gustaf Bristol Heijmer, Ing., Enebyberg und Karl Gustaf Trobeck, dipl. Ing., Stockholm. Prioritäten: Schweden, 14. V. u. 18. XI. 43.

Kl. 41, Nr. 248486. 15. II. 45. Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Dispersionen von kautschukartigen Stoffen. Dr. Naum Talalay, Bedford (Großbritannien). Prioritäten: Großbritannien, 20. IV. u. 16. XI. 44.

Kl. 41, Nr. 248487. 29. IX. 45. Verfahren zum Polymerisieren von Vinylchlorid. Imperial Chemical Industries Limited, London. Priorität: Großbritannien, 4. VI. 41.

Kl. 41, Nr. 248488. 26. I. 46. Verfahren zur Herstellung von Polymeren aus Acrylnitril. Imperial Chemical Industries Limited, London.

Kl. 61, Nr. 248525. 27. VIII. 45. Rohranlege-Thermometer. Ernst A. Rüeger, Lausanne.

Kl. 63, Nr. 248526. 18. VI. 45. Strömungsgeschwindigkeitsmesser. Thommens Uhrenfabriken AG., Waldenburg.

Kl. 64, n° 248527. 7. XI. 45. Appareil de mesure. Willem Joan Bernard Jansen, Haarlem (Pays-Bas).

Kl. 65, Nr. 248528. 15. III. 46. Laufgewichtswaage mit Druckeinrichtung. Aktiengesellschaft der Maschinenfabrik von Louis Giroud, Olten.

Kl. 65, Nr. 248529. 3. IV. 46. Optische Ableseeinrichtung an einer Waage. Erhard Mettler, Küsnacht (Zürich).

Kl. 70, Nr. 248533. 22. X. 45. Instrument zur Bestimmung von Farben. Hans Wildi-Gloor, Oftringen.

Kl. 80 k, Nr. 248559. 28. X. 43. Preßplatte aus Holzteilen und Bindemitteln und Verfahren zu deren Herstellung. Fred Fahrni, Zürich 2.

Kl. 81, Nr. 248560. 2. VIII. 45. Verfahren zur Verbindung von Flächen. Aero Research Limited, Duxford (Cambridgeshire, Großbritannien). Priorität: Großbritannien, 4. V. 42.

Kl. 108 c, Nr. 248610. 21. II. 46. Kühlelement mit Eiszelle in Kühlschränken. Hans Eisinger, Fabrikant, Basel.

Kl. 108 c, Nr. 248611. 2. V. 46. Einrichtung zum Beschicken von Behältern einer Kühlanlage für Fahrzeuge, insbesondere Eisenbahnkühlwagen mit eutektischem Eis. Escher Wyß Maschinenfabriken Aktiengesellschaft, Zürich.

Kl. 109, Nr. 248612. 3. V. 45. Verfahren zur Depolarisation galvanischer Elemente mit wasserlöslichen Substanzen. Dr. Oscar Bornhauser, Physikochemiker, Basel, und Akku-Consortium, Zürich.

Kl. 113, Nr. 248628. 10. IX. 45. Rechteckige Platte auf feuerfestem Material. Aktiebolaget Kanthal, Hallstahammar (Schweden). Priorität: Schweden, 24. V. 45.

Kl. 115 b, Nr. 248629. 9. VIII. 45. Taschenlampe mit Akkumulatore als Stromquelle. Egon Herbert Schwarz, Zürich.

Kl. 115 b, Nr. 248630. 27. X. 45. Elektrische Handleuchte mit Schutzkorb. Jakob Bangerter, Techniker, Burgdorf.

Kl. 116 b, n° 248632. 6. IX. 45. Dispositif de chauffage, qui dans une position de fonctionnement produit un courant d'air chaud. Gustave Kretschmar, Champel, Genève.

Kl. 116 g, Nr. 248635. 30. VIII. 45. Vorrichtung zur Abgabe abgepaßter Mengen gleichförmiger Gegenstände, wie Pastillen, Dragées und dergleichen. Everardus van Loon, Bussum (Niederlande). Priorität: Niederlande, 22. VI. 43.

Kl. 116 h, Nr. 248636. 6. VI. 45. Verfahren zur Herstellung einer Lösung. F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 116 h, Nr. 248637. 17. XI. 45. Verfahren zur Darstellung eines basischen Amides einer 2-Thioalkyl-cinchoninsäure. Dr. A. Wander AG., Bern.

Kl. 116 h, Nr. 248638. 8. XII. 45. Verfahren zur Herstellung des Bromids des 2-[N⁴-(α -N-Pyridinium-propionyl)-sulfanilamido]-pyrimidins. F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel. Priorität: Ver. St. v. A., 16. VIII. 44.

Kl. 116 h, Nr. 248639. 8. II. 46. Verfahren zur Herstellung hochwertiger Antiseren. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 116 i, Nr. 248640. 25. XI. 43. Verfahren zur Verhinderung der Entwicklung bzw. zur Abtötung von Mikroorganismen. Nipa Laboratories Limited und Erich Boehm, Cardiff (Glamorganshire, Wales, Großbritannien). Priorität: Großbritannien, 16. XI. 42.

Kl. 116 i, Nr. 248641. 25. X. 44. Verfahren zur Desinfektion. J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 117 a, Nr. 248644. 31. VIII. 43. Verfahren zur gleichmäßigen Dosierung der dem Wasser bei der Erzeugung von Luftschaum für Feuerlöschzwecke zuzusetzenden Schaumbildnermenge, und Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens. Minimax Aktiengesellschaft, Berlin NW 7. Prioritäten: Deutsches Reich, 3. IX. 42 u. 31. V. 43.

Kl. 117 a, n° 248645. 3. XII. 45. Produit extincteur, procédé de préparation de ce produit et appareil pour la mise en œuvre de ce procédé. Gustave-Auguste-Charles Sachs, Neuilly-sur-Seine (France). A. Ebert

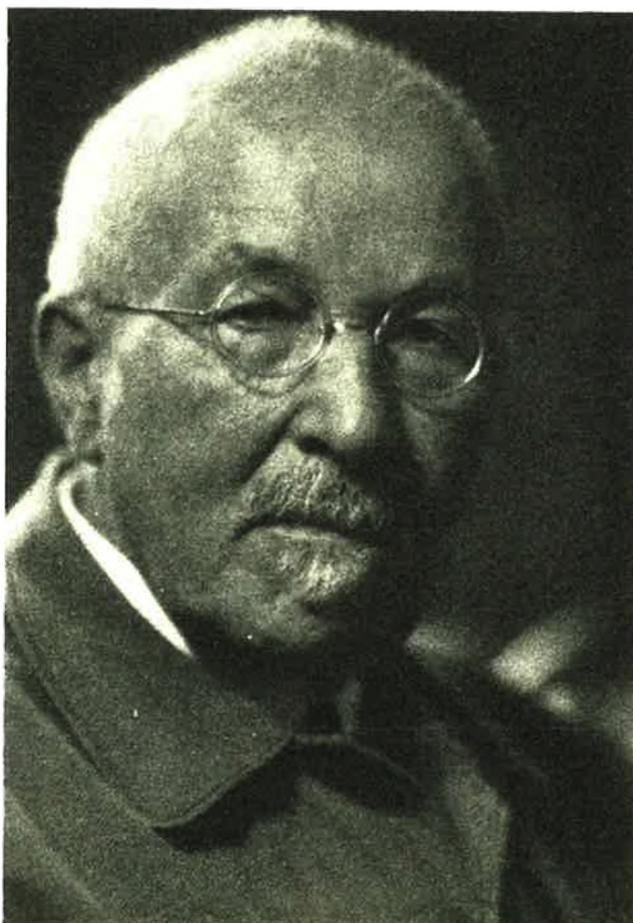


Photo M. Schmid, Basel

Prof. Dr. Fr. Fichter, Basel

DIE SCHWEIZERISCHE CHEMISCHE GESELLSCHAFT VERLIEH HERRN PROF. DR. FR. FICHTER
AM 31. AUGUST 1947 DIE *Paracelsus-Medaille* MIT DER WIDMUNG:

LA SOCIÉTÉ SUISSE DE CHIMIE
EN TÉMOIGNAGE DE GRATITUDE ET D'ADMIRATION
AU PROFESSEUR DR. FR. FICHTER
PRÉSIDENT DU COMITÉ DE RÉDACTION ET ANIMATEUR DES
«HELVETICA CHIMICA ACTA»
PENDANT LES 30 PREMIÈRES ANNÉES DE LEUR EXISTENCE

Old Dyestuffs and New Textiles and New Dyestuffs and Old Textiles

Von H. E. Fierz-David (Zürich)

Vortrag, gehalten am XI. Internationalen Kongreß für reine und technische Chemie
in London, am 22. Juli 1947*

When I was asked to speak on old Dyestuffs and New Textiles by Mr. Dickie, I was rather hesitant because the scope of such an undertaking is so wide that it seems almost impossible to deal with it in a short lecture. Moreover there are so many topics in the field of textile chemistry that I think that a survey must necessarily be a sketch which omits many important points. I shall therefore try to show how textile chemistry has changed during the last 50 years, and in what direction the development goes.

My task is also difficult because in England there has been so much excellent research going on during the last 20 years that it seems strange that a foreigner should be asked to tell English chemists what they have done on the field of textiles and dyestuffs. Moreover the "Journal of the Society of Dyers and Colourists" has no equal, and F. M. ROWE's achievement as an editor is so outstanding that we can only wonder how it was possible that he could manage to go through the war without diminishing the standard of his journal.

It is therefore impossible to deal with the matter without constantly pointing to the papers which have appeared in England on the subject. I shall consequently refer many times to these articles, and it would be impossible to do without them. As everything that I have to tell is well known to you I shall try to find out what are the consequences of the new standpoints which have been developed during the last 50 years, and I shall try to show what can be done in the future. I shall not give many references and details because this would lead much too far and, moreover, the references would only give you facts which are already known to you.

The great many inventions which are known to every student of textile chemistry, are so numerous that it is impossible to mention even the more important ones. Many of them have no practical value and are soon forgotten.

Since the discovery of Mauve by W. H. PERKIN in 1856 the change in dyestuff chemistry has been continuous. Dyestuffs come and go as if they were living beings. GEORG KRAENZLEIN the excellent chemist at Hoechst has described this "Coming, Being and Dying of Dyestuffs" in his well known lecture in the year 1935, and later the regretted F. M. ROWE has given a survey of the dyestuffs during the last 50 years (London 1938). I do not need therefore to dwell on matters which have already been described in a masterly form.—One of the first lectures on the history of dyestuffs was given in 1879 by W. H. PERKIN.

It was entitled "The History of Alizarin" and is an excellent example of how matters should be represented.

On the other hand it may be interesting to consider dyestuffs together with their application because here there are problems which still wait for solution.

Amongst the old dyestuffs which are still used, Indigo made artificially plays an important role. In fact it has still no real rival. Its use has been improved by the new dyeing methods, and with the introduction of hydrosulfite and the Indigosols Indigo seems to hold its place for a long time.

The other natural dyestuffs lost their former importance. Alizarin, once one of the most important dyestuffs, has practically disappeared in spite of the fact that we have so far no real substitute. Alizarin has gone because of its troublesome application, and also because it cannot be easily combined with the modern dyes which want different dyeing methods. Moreover, Alizarin cannot be easily discharged, and the *white* obtained by discharging with the modern chemicals is yellowish on account of the oil used in this process. Even if it would be possible to produce Alizarin Red in one hour this beautiful dye would not meet the demand of the modern dyer. The combinations made with the well known Naphthol AS brands have replaced Alizarin which for many hundred years was the best and is still the best red dye we have at our disposal. Even in Switzerland where there were about 40 Alizarin plants there exists only one firm which makes Alizarin Red, and only one which prints this dye.

The other natural dyes are disappearing. Cochineal is no longer used in the textile trade. It is used for lipsticks and also for dyeing tomato preserves. I have visited in Los Angeles U.S.A. a factory which used 500 pounds of cocheneal carmine a day. Times have passed when the elegant ladies wrote their letters with carmine ink.

Natural dyes are going and even the most beautiful of them, the Tyrian Purple, the most brilliant violet vat dye is scarcely known to the textile chemist. Could it be made cheap enough it would hold its place amongst the best modern dyes we know. I may perhaps recall the fact that Alizarin and the important Azo dyes have been discovered in England. PETER GRIESS, a brewing chemist, was the

* Der Vortrag, der sich ausgesprochen an ein englisches Publikum richtet, wird im Originaltext wiedergegeben. Der Autor ist sich dabei bewußt, daß sein Englisch stark schweizerisch gefärbt ist, und bittet den Leser deshalb um Nachsicht.

first to make and to describe the Azo dyes in Burton-on-Trent.

The science of dyestuffs is closely related with KEKULE'S theory of the quadrivalency of carbon and the theory that benzene is a ring compound. It is remarkable that the first of these fundamental discoveries has also been made in England on the top of a Bus between Clapham Common and London!

I have said already that the development of the artificial dyes has been discussed recently, and I shall therefore refrain from going into details. The facts are known to every student of the field.

Before discussing the new developments in detail we must consider how dyestuffs and textiles are interrelated. During the last 60 years new textiles have been invented which have very different qualities as compared with the old natural ones. It is therefore necessary to discuss these differences because they give a hint what has to be done in order to improve the methods used in dyeing and finishing.

As long as cellulose was simply considered a so-called *colloidal matter* not much could be done with this substance from a scientific point of view. Only when it was found that cellulose is a large molecule and not a particular substance¹ chemists could deal with this highly interesting compound.

Now natural fibres such as cotton, linen, ramie, hemp, wood cellulose, etc. are distinguished from the new textiles by their great *molecular weight*.

The highest molecular weight is found in Ramie which has the empirical formula $(C_6H_{10}O_5)_{2600}$, and this large molecule has very different qualities compared with rayon whose molecular weight is about 7 times smaller. But cotton also is very superior with regards to its molecular weight as compared to the artificial fibres. Cotton has a degree of polymerisation of about 2400, whilst wood cellulose reaches only about 800.

There are still further differences between the natural fibres and the artificial ones. The natural ones have a peculiar submicroscopic structure of their own. The small units are not only orientated parallel to the fibre but they have at the same time a *twist* which accounts for their elasticity and textile strength. This peculiar twist of cotton makes that the submicroscopic elements are turned in such a way that per inch there are about 1000 turns, or per yard between 10 000 to 40 000². No artificial fibre has this characteristic. On account of the great molecular weight and also on account of this curious twist the colloidal properties of natural fibres differ fundamentally from any artificial fibre, the orientated artificial fibres not excluded. These are orient-

ated parallel to the axis but they have no twist and lack therefore the necessary elasticity.

The men engaged in the production of artificial fibres are of course very well aware of the facts underlying the physics and chemistry of cellulose, but so far no possibility presents itself as to how the internal structure of artificial fibres made from cellulose can be made identical with native cellulose. In fact all we can do is to desintegrate the cellulose molecule still more because it is not possible to produce cellulose fibres even from wood cellulose which has a too large molecular weight.

The methods of producing fibres which have a certain orientation date back as far as 1901³ when cuprate fibres were made. In this case it was comparatively easy to stretch the fibre during its production, and Bemberg Silk or Glanzstoff was for some time the best material on the market. When it was found that it was also possible to orientate viscose silk (rayon) Bemberg silk practically disappeared from the market. You know that in recent times new methods were invented which allowed to stretch the fibre very much. Lilienfeld Silk and Fortisan made their appearance and these fibres show great advantages as compared with the old types of Rayon⁴, Durafil, Fortisan, Tenasco, etc. These highly orientated textiles have a strength approaching even linen and ramie, but in account of the absence of any turn or twist these interesting fibres have practically no elasticity. The great problem which arises is: Will it be possible to invent a process which produces the turn as observed in natural fibres? As far as I can see there is no hint to the solution of this allimportant problem. The idea to rotate the orifices which produce twisted fibres at a speed of say 1000 turns a second seems absurd. But we have seen so many astonishing achievements on the field of textile spinning that I should not be astonished if some clever engineer should solve the problem by using a *high frequency* field to produce some effect similar to the natural textiles. This seems rather utopic, but I may say that I am quite optimistic with regards to technology.

As long as, however, the inner structure of our new textiles are not in principle very similar to their natural competitors things remain unsatisfactory in spite of the new inventions which very often prove to be not as good as we read in the textile journals.

It will not be necessary to explain the other drawbacks of textile fibres made from cellulose, they are very well known. The bad resistance to creasing, the weakening when wet are so well known that I shall not discuss matters here. All in all it must be said

¹ MARSH and WOOD, Introduction to the Chemistry of Cellulose, first edition, London (1938).

² FREY-WYSSLING, Die Stoffausscheidung bei Pflanzen, Berlin (1934).

³ G. P. 154507, etc.

⁴ Cf. the review of L. ROSE, High tenacity rayon, J. Soc. Dyers Col. 61, 113 (1945).

that we have artificial textile fibres, but that they are far from being satisfactory or perfect.

The same is true for Acetate Silk which on the other hand is much more elastic. Acetate silk also has a very small molecular weight and cannot be compared with natural fibres with regards to physical properties.

It seems noteworthy that chemists have invented so many processes which depolymerise cellulose, and it seems to me one of the most difficult tasks to find out methods which will allow the production of cellulose fibres without diminishing the original molecular weight. We do not know whether it will be possible to build up from low molecular cellulose a molecule which will be larger, and the answer is in the future.

I may be permitted to discuss whether it is really necessary to produce artificial textile fibres from cellulose. There is enough cotton, linen, wool, and ramie available in the world to meet all the needs of man for textiles. At the same time I personally prefer a good popeline shirt to any artificial material, and I believe that this is the opinion of every person who is interested in the matter. So far cellulose textiles made from wood cellulose by the viscose process are only «Ersatz» whether we like it or not. Of course, we cannot stop the production of rayon at present, but we must face the fact that by devastating our forests by making paper and textiles from them we are responsible for the future.

We have seen during the last 30 years that dyestuff makers have started the so called *movement of fastness* with regards to dyes. It would be very interesting to see the effect if some firm started a similar movement of fastness with regards to physical resistance on the field of artificial textiles. Imagine what would happen if one could read in a shopwindow: "*Genuine English mercerised popeline. Degree of polymerisation 2200 guaranteed!*", and if one could read in the same shopwindow: "*Rayon, degree of polymerisation 420 guaranteed!*". I doubt if anybody would care even to look at the second item. Of course such ideas will not be very popular with the producers of the low polymeride, but nevertheless they are correct.

Things look a little different when we look at the recent progress made on the field of synthetic textiles. The first was of course Nylon which has outstanding properties. But at the same time this highly interesting material is no competitor for natural silk. Natural silk falls much more beautifully, it is warm and hygroscopic. Nylon is not hygroscopic and cold and at the same time, curiously enough, not fast to light. Nylon is the first attempt to replace a 1000 year old natural material but as far as one can see the attempt failed. In spite of its cheapness Nylon in its present form will not replace natural silk, which to-

day costs up to 60 shillings per yard and is nevertheless preferred to Nylon. Nylon is a product of its own and serves new purposes. Nylon stockings which weigh $\frac{4}{5}$ of an ounce a pair, do not prove the fitness of Nylon for underwear. Natural silk is a product which gave a living to millions of brave peasants in Italy and the far East. These people will not and cannot buy our goods if we refuse to buy theirs. Silk is related to agriculture, whilst Nylon is related to chemical works of great magnitude and industrial labour.

I do not discuss the newest development on the field of synthetic fibres. We know too little about Terylene as to be able to pronounce any judgement for the future. It is, however, my conviction that Nylon will soon be superseded by new products because CAROTHERS' discoveries are only now investigated in detail and he has left many questions to his followers to be answered.

Concluding the first part of my survey I should like to say that I believe that the only fact which will give a correct answer to the question of the *Value of Use* is the molecular weight. I believe that knowing the molecular weight of a given cellulose material we can say that its value of use is directly proportional to this *fundamental number*. No process, however elaborate, can change as a whole this value. I can give an instance which we have investigated in Zürich and St. Gallen: Whilst *tootalising increases the creasing value of a material* very much, on the other hand the value of *abrasion* is lowered nearly 85 %, that is to say the value of use is diminished.

The only treatment which improves a textile all round is still *Mercer's Process*. Mercerising is, however, a physical and no chemical process. Mercerising does not reduce the molecular weight but renders the fibre denser and more resistant. The other processes, also invented by MERCER as well as by F. SCHÖNBEIN, the *acid treatments* will give very beautiful effects, but they reduce the molecular weight and are not improving the mechanical properties at all.

These facts are known for about 20 years and they have given rise to some interesting improvements with regards to *bleaching*. The old and well known bleaching process with hypochlorite reduces the molecular weight by about 50 % and even more. The old bleaching on the lawn which is still used in France and also partly in Switzerland does not reduce the molecular weight. Linen or cotton bleached on the lawn is therefore much superior in use-value, a fact which was often doubted but which is quite correct.

There are two new processes which I shall only touch. The first one is the bleaching process where instead of hypochlorite chlorite is used. This process is excellent for it does scarcely affect the molecular weight of cotton or linen. On the other hand it is

at present too dear and it remains to be seen whether it will be possible to produce chlorite cheap enough.

The other process is the *du Pont Process* where hydrogen peroxyde and caustic soda is employed under pressure. We do not know yet whether this excellent process will replace the old one. In both processes the losses of material are very small, only about 2%. In any case we see that the natural fibres lend themselves still to marked improvements, and it is to be hoped that these processes will be successful.

Wool as one of the most important textiles has in fact no competitor, because the artificial imitations cannot be called real substitutes. They are in fact "Ersatz". On the other hand I do not see any necessity to try to make artificial wool at all. Sheep are very useful animals. They produce not only wool but also meat and hide from a soil which could not be used for agriculture. The casein fibres and all the numerous imitations are not interesting when compared with natural wool. The treatments of wool for different purposes are well known to the specialist. They have been developed principally in England. Chlorine was replaced by sulfuryl chloride or by elementary chlorine under various conditions. Wool when treated in such a way no longer gives felt and is ready for printing. The bleaching of wool is not interesting and is still effected with sulfur dioxide or hydrogen peroxyde. The reservation of wool to prevent its being dyed is a special feature which cannot be discussed at the moment.

The methods which have been developed for the protection of wool are well known. The new products such as the *Eulans* (I. G. Farbenindustrie) and the *Mitins* (Geigy) are well known to every textile chemist⁵.

I shall not speak of *Silk* because this would lead too far and things are well known to everybody.

Having dealt with some of the aspects of old and new fibres let us consider what is done with these materials.

The principles of dyeing and of finishing have not changed very much, but the different properties of old and new fibres called for changes, often very subtle but important nevertheless. We have seen that the chief difference of the old and the new fabrics lies in their different molecular weight, and this means that the new fibres are less resistant, especially when wet. We see therefore that the engineer tries to shorten the processes as much as possible not only on account of the cost of labour but more so because rayon and many other artificial textiles do not stand the old processes. It would be impossible to dye

rayon by the old Turkey Red process which 100 years ago lasted up to fourthnight. The material was illtreated to such an extent that, if rayon were taken, not much would be left. But even the more recent manipulations used for dyeing old fibres are too brutal for rayon, nylon, Bemberg-silk and all the other new textiles. Therefore we have seen very interesting changes during the last 30 years in modern machinery. Wooden apparatus have been mostly replaced by staybrite steels, at any rate on the continent and also in England. These apparatus are much smaller than the old dyeing machines and at the same time much easier to be cleaned. The concentration of the dyebaths is much higher than before, and this means that the dye and the chemicals go much quicker on the fibres, and easily produce uneven dyeing. This disadvantage had to be overcome by the use of new disperging chemicals, synthetic soaps and many other auxiliary materials which stand foremost in the interest of the dyers. In fact we have practically enough dyestuffs, and there is no urgent necessity to find new ones. Of course new dyes are made also to-day and they are quite useful but not very necessary.

Many of the old and once famous dyes have practically disappeared not because they were not good enough, but because they wanted too much time for application. The quicker a dyestuff can be applied the better for the fibre. Processes which attack the old fibres will attack the new ones still more. Thus we see that processes which at the first sight seem to be too expensive have been introduced because they are quick and do not damage the fibre. Even diazotation on the fibre is not popular with the dyer and many dyes which were formerly developed have only a small use to-day. On the other hand new dyestuffs of very great fastness have been developed. I may mention the *Fast Copper dyes* first produced by the German I. G. and the *Geigy Cuprophényl Colours*. These are dyed like a direct dyestuff and aftertreated with copper salts. The dyes thus produced are very often of extraordinary fastness to light and washing and equal to many more expensive vat dyes. I may also mention the *Indigosols* of MARCEL BADER. When these were invented the inventor had great difficulties to find a firm who would try the experiment. To-day the indigosols are amongst the best dyes we have, their application is very easy and their fastness excellent. The same holds good with the large group of the *Naphthol AS*. I remember very well how astonished we were in Basle when the first patents came out. The idea to use arylamids of 2-hydroxy-3-naphthoic acid seemed to us quite out of place, but we, as other people, were thoroughly mistaken. The *Naphthol AS* brands have in fact changed the whole aspect of cotton dyeing. On

⁵ LAEUGER, MARTIN, MÜLLER, *Helv. Chim. Acta* **27**, 892 (1944).

account of the facility with which these dyeings can be discharged and as we say "illuminated" (discharging and replacing the discharged colour by an other colour) Alizarin and its analogues have practically disappeared. Similar products are the Neolan colours which give the shade wanted directly without after-chroming.

The necessity to quicken the dyeing process has led to many new suggestions, and we may be sure that in 50 years our dyeworks will operate on different lines. I shall only mention a very few of the new inventions because a complete enumeration would take too long. The dyeing of Viscose rayon yarn in cake form is not a fanciful idea but is based on the notion to treat the fabric as carefully as possible without damaging it⁶. The *E. I. du Pont de Nemours Co.* have elaborated a process for dyeing indigo at a speed which would have seemed impossible to our grandfathers. By using very finely dispersed indigo, and by simply padding the fabric in the presence of hydrosulfite or rongalite and caustic soda, cotton and other cellulose textiles may be dyed at a speed of over 200 yards per minute. The only question which I should like to ask is: Who is going to use this huge quantity of indigoblue cotton? Perhaps the Chinese, perhaps the Russians, at any rate not the four millions of Swiss who do not like to be uniformly clothed. This remark applies of course to every attempt to mass production, and this is not the place to discuss economics.

The fact that artificial dyes can be very quickly applicated and the other fact that artificial textiles behave differently from old ones has given rise to attempts to substitute dyeing through *printing*. Printing is the most interesting variation of making a textile coloured. It is as old as dyeing and perhaps even older. The trouble with ordinary printing is that it imitates only the dyeing process. Ordinary printing is local dyeing. This means that we have to use specific dyes for every material and at the same time take care that the print penetrates the fabric and is well fixed afterwards. It is easy to print every textile but the process is complicated. Printing should be cheaper than dyeing but as a rule it is not.

A way out has been found by some clever modifications of the very old pigment processes where albumine, caseine, and other fixing chemicals were used. Pigment prints rub off and they stiffen the fabric when used in the old way. The first inventor was, as far as I can make out, ZÜNDEL (Moskau) who as early as 1912⁷ proposed to fix pigments or any other dye with Bakelite. This process, however, has the great disadvantage that the whole of the thickening which is an artificial resin remains on the fabric rendering it very stiff. Whilst in the old processes

the thickening was washed off after the fixation in the case of ZÜNDEL'S process the whole of the mass remains on the cotton and cannot be eliminated.

The new inventions are based on the discovery made by PICKERING⁸, who showed that it is possible to prepare very stiff gellies by emulsifying two liquids which will not mix in the presence of a very finely divided solid which, on the other hand, is moistened by both liquids. It is curious that I was present at the reading of PICKERING'S Paper in Burlington House in 1907, and it seems strange that I should be permitted to speak here on this very subject 40 years later.

PICKERING showed gelly-cakes which were quite hard but yet contained only about 5 % or less solid matter, namely basic copper oxyde, and besides only water and paraffin oil.

Basing on this observation which, may be, was not even known to the modern inventors, new and highly interesting printing methods have been developed. The CIBA in their *Orema Print* produce pastes containing the pigment and chemicals which will fix the colouring matter when heated at about 140 ° C. The fixing materials are for instance casein, primary condensation products of phenol and formaldehyde, borax, and other preformed resins such as melamine and formaldehyde. These substances are mixed with water and toluene, paraffin oil, etc. They give a thickening stiff enough to be printed without any difficulty. On steaming the print the two or more liquids will evaporate leaving only the colouring matter and the fixing materials which combine with the fibre and the dye. By this method every pigment, and also dyes can be printed, and because the fixative forms only a minute quantity of the whole thickening the prints are soft and also very fast to rubbing much more so than the old pigment prints made with albumine.

A similar printing method is the *Aridye* process invented in the U.S.A.⁹ which has met with a great success as well as the *Sherday* process.

The new methods do away with the washing of the material after printing and thus do not damage it. I believe that the new tendency may go on in this direction and that the old dyeing methods will be superceeded, at any rate partially.

Summing up this rather shorthand paper I can make the following statements:

1. The old dyestuffs have still a wide range in their application, old dyes meaning those which have been invented from 1856 to 1920. Their application must be improved and we have enough good dyestuffs at hand. It seems more interesting to improve the dyeing methods than to find new dyestuffs.

⁶ C. M. WHITTAKER, *J. Dyers & Col.* **60**, 109 (1944).

⁷ Cf. G. P. 264 137, Frdl. **11**, 765.

⁸ *J. Chem. Soc.* **91**, 2001 (1907).

⁹ U. S. P. 2222581, etc.

2. The aim of the dyer is to quicken his processes not only for the old but also for the new fibres.

3. The artificial textiles will remain, but as long as their inner submicroscopical structure is so different from the natural ones they are no real substitutes for the old ones.

4. The aim must be to invent textiles which have at least as large a molecule as the natural ones.

5. The value of use is directly proportional to the molecular weight of the substances employed.

6. The new coming artificial textiles must be made from cellulose without diminishing the molecular weight because a low molecular weight cannot be changed by treating the finished product with any known process, such as tootalising and similar methods. The actual value of use remains in principle always the same.

7. New textiles should have an inner submicroscopical orientation similar to the natural fibres. Nylon is the first artificial textile leading in this direction. I consider Nylon only as the beginning of a quite new era of modern textile chemistry. Finally I should like to say that parallel with the development of new artificial textiles the modern auxiliary

products should be improved. At present there seem to exist too many of them. A new tendency to go on different lines is already noticeable in the U.S.A. where artificial soaps are produced on a very large scale using petroleum as a starting material. I did not enter into this field but I should only like to say that here new improvements are to be expected.

References

- A. W. H. Barton, Pigments for the Coloration of Textiles, *J. Soc. Dyers Col.* **61**, 85 (1945).
 C. HOBDAY, *J. Soc. Dyers Col.* **61**, 87 (1945).
 R. J. HANNAY, *J. Soc. Dyers Col.* **61**, 88 (1945); and also WENGRAF, *Textil-Rdsch.* **11**, 125 (1947).

Some *literature* referred to in the preceding paper:
 FREY-WYSSLING, *Die Stoffausscheidung der höheren Pflanzen*, Berlin (1934).
 H. MARK, *Physik und Chemie der Zellulose*.
 H. MARK und K. H. MEYER, *Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe*.
 CAROTHERS collected Works.
 L. ROSE, High Tenacity Viscose Rayon, *J. Soc. Dyers Col.* **61**, 113 (1945). The other publications cannot be mentioned in detail, because they are known to the specialist. See numerous Papers in *J. Soc. Dyers Col.* 1942 and after.
 Nylon: see *Chem. and Ind.* **61**, 31—35 (1942).

Chronique Chronik Cronaca

Ehrungen

Die Schweizerische Chemische Gesellschaft verlieh an ihrer Generalversammlung vom 31. August 1947 die *Ehrenmitgliedschaft* an:

Prof. Dr. GABRIEL BERTRAND, Paris; Prof. Dr. NIELS BJERRUM; Kopenhagen; Prof. Dr. EMILE BRINER, Genf; Prof. Sir NORMAN HAWORTH, Birmingham; Prof. Dr. PAUL KARRER, Zürich; Prof. Dr. LINUS PAULING, Pasadena (USA); Prof. Dr. LEOPOLD RUZICKA, Zürich; Prof. Dr. HEINRICH WIELAND, München.

Prof. M. LUGEON, Lausanne, und Prof. P. NIGGLI, Zürich, wurden in Anerkennung ihrer Verdienste auf dem Gebiete der geologischen und mineralogischen Forschungen zu korrespondierenden ausländischen Mitgliedern der italienischen Nationalen Akademie dei Lincei ernannt.

Der Consejo Superior de Investigaciones Cientificas in Madrid wählte Prof. Dr. h. c. M. G. ROS, Direktionspräsident der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt für Industrie, Bauwesen und Gewerbe, Zürich, zum Ehrenmitglied. Gleichzeitig ernannte die Academia de Ciencias in Madrid Prof. ROS zu ihrem korrespondierenden Mitglied.

Auf seiner Vortragsreise nach Spanien ist Dr. R. MEIER, Professor der Pharmakologie an der Universität Basel, zum Ehrenmitglied der Königlichen Akademie für Medizin in Barcelona und des medizinisch-pharmazeutischen Instituts in Barcelona ernannt worden.

Prof. Dr. W. KUHN, Ordinarius für Physikalische Chemie und Leiter des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität Basel, ist zum korrespondierenden Mitglied der Heidelberger Akademie ernannt worden.

Werdermedaille und Werderpreis. Die Auszeichnungen für 1946 und 1947 wurden vom Stiftungsrat am 14. Juli 1947 gemeinsam verliehen an: Prof. Dr. H. PALLMANN, Vorsteher des Agrikulturchemischen Instituts der ETH, und Dr. E. PHILIPPE, Kantonschemiker in Frauenfeld.

Jubilare

Carl Neuberg siebzigjährig. Der Chemiker und Physiologe Prof. C. NEUBERG, der während vieler Jahre das Kaiser-Wilhelm-Institut für experimentelle Therapie und Biochemie in Berlin-Dahlem leitete, feierte in New York seinen 70. Geburtstag. Als Wissenschaftler war NEUBERG auf den verschiedensten Gebieten schöpferisch tätig; besondere Bedeutung haben seine Arbeiten über die Gärungserscheinung. 1906 gründete er die «Biochemische Zeitschrift».

Emil Ott siebzigjährig. In Zürich vollendete Prof. Dr. E. J. OTT sein 70. Lebensjahr. Von 1901 bis 1920 bekleidete er den Posten eines ersten Chemikers des Gaswerkes der Stadt Zürich in Schlieren. Sein großes Wissen und Können ließen ihn darauf zum Betriebsleiter dieses Werks emporsteigen. Seit 1907 hat er an der ETH, die ihn im Jahre 1921 mit der Verleihung der Titularprofessur auszeichnete, einen Lehrauftrag für Gasindustrie und einschlägige Gebiete inne.

Erwin Schrödinger sechzigjährig. Prof. Dr. E. SCHRÖDINGER, Träger des Nobel-Preises für Physik (1933), beging in Dublin, wo er seit 1938 lehrt, seinen 60. Geburtstag. Prof. SCHRÖDINGER lehrte früher an den Universitäten Wien, Breslau, Zürich, Berlin, Graz und Oxford. Neben seinen

grundlegenden Arbeiten über Wellenmechanik, Atomphysik und Quantentheorie befaßt sich der Gelehrte in den letzten Jahren auch mit Problemen der Biologie.

Leopold Ruzicka sechzigjährig. In Zürich beging am 13. September Prof. Dr. L. RUZICKA seinen 60. Geburtstag. Der Jubilar ist seit 1929 ordentlicher Professor für Organische Chemie an der ETH. Seine Untersuchungen über Terpene und Polyterpene führten ihn zu synthetischen Arbeiten auf dem Gebiet der Sexualhormone. Für diese Untersuchungen wurde ihm 1939 der Nobelpreis für Chemie zuerkannt. Verschiedene Universitäten haben ihm das Ehrendoktorat verliehen.

Mutationen

Ordinarius für Chemie. Prof. Dr. G. SCHWARZENBACH, bisher persönlicher Extraordinarius für Analytische Chemie an der Philosophischen Fakultät II und Abteilungsvorsteher am Chemischen Institut der Universität Zürich, wurde zum Ordinarius befördert.

Extraordinarius für Chemie. Zum persönlichen Extraordinarius für Organische Chemie an der Philosophischen Fakultät II der Universität Zürich, unter Belassung in seiner Funktion als Abteilungsvorsteher am Chemischen Institut der Universität Zürich, wurde gewählt: P.-D. Dr. E. H. SCHMID.

Hauptlehrer am Technikum Winterthur. Zum Hauptlehrer für Anorganische Chemie am Technikum Winterthur wurde Dr. A. R. GEIGER, Chemiker, von Füllinsdorf (Baselland) und Basel, in Zürich, zurzeit Leiter des Physiologisch-chemischen Laboratoriums der Eidgenössischen Versuchsanstalt Wädenswil, gewählt.

Habilitationen. An der Abteilung für Elektrotechnik der ETH habilitierte sich Ingenieur Dr. F. BORGNIS, von Neuheim (Zug), als Privatdozent für technische Physik, insbesondere technische Optik.

An der Universität Basel habilitierten sich: für Physikalische Chemie Dr. F. GRÜN; für Geschichte der exakten Naturwissenschaften und Positionsastronomie Dr. J. O. FLECKENSTEIN; für Physiologische Chemie Dr. O. WISS.

Lehrauftrag. Der Regierungsrat von Bern hat auf Beginn des kommenden Wintersemesters 1947/48 P.-D. Dr. SCHWEINGRUBER einen Lehrauftrag über Arbeitsrecht und Sozialgesetzgebung der Schweiz erteilt.

Medizinalkommission. Der Bundesrat hat in die Prüfungskommission für die eidgenössischen Medizinalprüfungen gewählt: Dr. F. LEUTHARDT, ordentlicher Professor der Physiologischen Chemie, Zürich, als Mitglied.

Neue Kantonschemiker. Zum Nachfolger des zurückgetretenen Genfer Kantonschemikers und Universitätsprofessors P. BALAVOINE ist dessen langjähriger Mitarbeiter, J. TERRIER, bestimmt worden.

Zum neuen Kantonschemiker des Kantons Freiburg wurde Dr. R. de LANDERSET gewählt.

Todesnachrichten

Prof. Bernhard Bavink †. Im Alter von 68 Jahren verstarb in Bielefeld der Naturwissenschaftler und Naturphilosoph BERNHARD BAVINK. Sein bekanntestes Werk führt den Titel «Die Naturwissenschaft auf dem Wege zur Religion». Erst nach dem Zusammenbruch des Dritten Reiches wurde ihm eine Professur an der Universität Münster übertragen.

Dr. Hans Kappeler †. Im Alter von 64 Jahren starb in Basel Dr. H. KAPPELER, Chemielehrer am Gymnasium. Dr. Kappeler war nicht nur als hervorragender Lehrer, sondern auch als Wissenschaftler von Ruf bekannt.

Dr. Ernst Dübi. † Im 64. Lebensjahr starb in Hertenstein Dr. E. DÜBI, gewesener Generaldirektor der von Roll'schen Eisenwerke in Gerlafingen. Als Präsident des Arbeitgeberverbandes Schweizerischer Maschinen- und Metall-Industrieller hat er seinerzeit mit KONRAD ILG das bekannte Abkommen über den Arbeitsfrieden in der Metallindustrie unterzeichnet. Der Verstorbene gehörte verschiedenen nationalen und internationalen Organisationen der Gußbranche an.

Organisationen

Verein schweizerischer Maschinen-Industrieller und Arbeitgeberverband schweizerischer Maschinen- und Metall-Industrieller. Am 8. Juli 1947 hielten der Verein schweizerischer Maschinen-Industrieller und der Arbeitgeberverband schweizerischer Maschinen- und Metall-Industrieller in Zürich ihre Generalversammlung ab. Die beiden Verbände umfassen je über 300 Fabrikationsfirmen der Maschinen- und Metallindustrie, die in ihren Werkstätten rund 100 000 Arbeiter beschäftigen.

Der neue Präsident des Vereins schweizerischer Maschinen-Industrieller, Nationalrat E. SPEISER, Direktor der AG. Brown, Boveri & Cie. in Baden, machte bei seiner Begrüßungsansprache Ausführungen über aktuelle Fragen der schweizerischen Wirtschaft und Politik. Im Anschluß an die Vereinsgeschäfte sprach Prof. Dr. W. RÖPKE über das Thema «Europäische Bilanz des Kollektivismus».

An der Generalversammlung des Arbeitgeberverbandes schweizerischer Maschinen- und Metall-Industrieller behandelte dessen neuer Präsident, H. STEINER, Direktor der AG. Joh. Jacob Rieter & Co., einige Probleme der Lohn- und Sozialpolitik.

Probleme der Techniker. Der Jahresbericht 1946 des Schweizerischen Techniker-Verbandes (STV) ist als Sonderheft der im 44. Jahrgang stehenden «Schweizerischen Technischen Zeitschrift, STZ», herausgegeben worden.

Der Bericht behandelt in der Einleitung die Konjunkturlage unserer Volkswirtschaft. Techniker aller Fachgebiete waren noch nie so zahlreich gesucht wie in den Jahren 1946 und 1947. Die technischen Mittelschulen und die Hochschulen sind überfüllt. Vor einer bedeutenden Erweiterung wird aber gewarnt, weil der Bedarf an höher geschulten Technikern mit der Wiederaufrichtung des kriegszerstörten Auslandes wieder zurückgehen wird. Die Entwicklung der Löhne in den Technikerberufen ist gegenüber denjenigen bei den gelernten und bei den ungelerten Arbeitern bedeutend im Rückstand geblieben.

Die schweizerische technische Stellenvermittlung hat im Jahr 1946 durchschnittlich doppelt so viele Stellenangebote wie Stellensuchende aufzuweisen gehabt. Die Arbeitsgelegenheiten für Schweizer Techniker im Ausland nehmen langsam zu, sie sind aber der dortigen Lebensverhältnisse wegen im allgemeinen nicht sehr verlockend und auch nicht allzusehr gesucht. Die seit Jahren geführten Unterhandlungen zwischen dem Schweizerischen Ingenieur- und Architektenverein und dem Schweizerischen Techniker-Verband über eine vertragliche Regelung des Titelschutzes für Ingenieure, Architekten und Techniker durch die Bildung von technischen Berufskammern sind bis zu einem nahen Abschluß gefördert worden. Die Mitgliederzahl des Verbandes ist von 4601 Ende des Jahres 1939 auf 6090 Ende 1946 angestiegen.

Schweizerischer Ingenieur- und Architektenverein. Vom 30. August bis 1. September 1947 hielt dieser Verein in Davos seine 60. Generalversammlung ab, wobei u. a. auf das Zustandekommen eines Entwurfs für den Titelschutz hingewiesen wurde. Dieser stellt ein Verständigungswerk mit anderen technischen Verbänden dar und wird nun den

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes
Communications de l'Association professionnelle suisse des Chimistes
Comunicazioni dell'Associazione professionale svizzera dei Chimici

Präsident/Président : Prof. Dr. H. Mohler, Stadtchemiker, Zürich
 Vize-Präsident/Vice-Président: Dr. A. Ferrero, 1, Avenue de Miremont, Genève
 Kassier/Caissier: W. Burri, Blochmonterstraße 3, Basel
 Sekretär/Secrétaire: Dr. Franz Moser, Hausen-Brugg
 Stellenvermittlung/Service de placement: Dr. E. Scheurer, 8, Rue de l'ancien Stand, Montreux

Beitritts-Anmeldungen und Adressen-Änderungen sind an den Sekretär zu richten. Jahresbeitrag Fr. 12.—, Studenten Fr. 8.—, Firmenmitglieder Fr. 20.—. Abonnementsbestellungen von Nichtmitgliedern auf die CHIMIA sind an den Kassier erbeten.
 Les demandes d'admission et avis de changement d'adresse sont à envoyer au Secrétaire. Cotisation annuelle fr. 12.—, étudiants fr. 8.—, membres collectifs fr. 20.—. Les demandes d'abonnement à CHIMIA, pour les non-membres, sont à adresser au Caissier.

Neue Mitglieder

Dardel H., 16, Rue Vaillant, Oissel (Seine Infér.), France
 Egg Elfriede, stud., Renggerstr. 52, Aarau
 Heeb E., stud. chem. ETH, Grünaustraße, Buchs SG
 Ramuz Aimé, Dr. ing. chim., 8, Chemin de Roseneck, Lausanne

Roth Curt B., dipl. Ing. chem. ETH, Tellstr. 2, St. Gallen
 Schäppi G., alte Landstr. 90, Rüslikon
 Schweizer A., Riedhofstr. 84, Zürich-Höngg
 Wanner E., Stampfenbachplatz 3, Zürich

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 3 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des SCHV zu richten.

Präsidium

Der Präsident hat seine Funktionen wieder aufgenommen (vgl. CHIMIA I, 115, 1947).

Stellensuchende Chemiker

Es sind rund 50 stellensuchende Chemiker gemeldet. Firmen, die Chemiker benötigen, sind gebeten, sich an die Stellenvermittlung des SCHV, Herrn Dr. E. SCHEURER, Rue de l'ancien Stand, Montreux, zu wenden.

Auszug aus den Statuten des SCHV

III. Mitgliedschaft

Artikel 8. Der SCHV besteht aus:

1. ordentlichen Mitgliedern; 2. Ehrenmitgliedern.

1. Ordentliche Mitglieder

Artikel 9. Als ordentliche Mitglieder können aufgenommen werden:

a) Einzelmitglieder: Chemiker und Chemikerinnen sowie Vertreter verwandter Wissenschaften, die sich über genügende chemische Fachbildung ausweisen können, ebenso Studenten der genannten Wissenschaften. Diese Studenten genießen eine Ermäßigung auf den Jahresbeitrag bis am Ende des Jahres ihres Studienabschlusses.

b) Firmenmitglieder: Firmen, welche die Bestrebungen des SCHV unterstützen wollen. Diese zahlen einen höheren Jahresbeitrag als die Einzelmitglieder und üben das Mitgliedschaftsrecht durch einen Delegierten aus.

Ausländer können erst nach ununterbrochenem fünfjährigem Aufenthalt in der Schweiz dem SCHV beitreten. Der Vorstand kann diese Frist ausnahmsweise abkürzen.

Jedes Aufnahmegesuch wird vom Vorstand endgültig entschieden. Vorgängig wird es im offiziellen Organe des Verbandes veröffentlicht. Jedes Mitglied kann innert zwei Wochen, vom Datum der Publikation an gerechnet, beim Vorstände Gründe vorbringen, welche einen Kandidaten als unerwünscht erscheinen lassen. Wird die Aufnahme einem Gesuchsteller verweigert, so kann der Vorstand nach seinem Belieben demselben die Gründe hierfür mitteilen oder verweigern.

In gewissen Fällen kann der Vorstand Studienausweise verlangen.

2. Ehrenmitglieder

Artikel 10. Ehrenmitglieder werden auf begründeten Antrag des Vorstandes in der Generalversammlung mit Zweidrittel-Mehrheit der abgegebenen Stimmen gewählt. Jedes Mitglied hat das Recht, dem Vorstand bezügliche Vorschläge zu machen. Die Ehrenmitglieder genießen alle Rechte der ordentlichen Mitglieder, bezahlen jedoch keinen Jahresbeitrag.

Sektionen unterbreitet. Der Mitgliederbestand der SIA ist im Berichtsjahr um 211 auf 3182 gestiegen. Der Zudrang neuer Mitglieder ist groß, so daß die Aufnahmebestimmungen strenger gehandhabt werden müssen.

Neue internationale Organisation für die Normung. Nach vorausgegangenen Besprechungen in Paris wurde im Oktober des vergangenen Jahres in London eine neue internationale Organisation für die Normierung gegründet. Sie trägt die Bezeichnung «International Organization for Standardization» abgekürzt «ISO», und ist hervorgegangen aus der seit 1926 bestehenden «International Federation of National Standardizing Associations», deren Kurzbezeichnung «ISA» war, sowie dem während des Krieges unter der Führung der angelsächsischen Staaten gebildeten «United Nations Standards Coordinating Committee», dem «UNSCC».

Die starke Beteiligung an der Konferenz in London, die vom 14. bis 26. Oktober 1946 stattfand, läßt die große Be-

deutung erkennen, die in allen Industriestaaten der Normung als Mittel zur wirtschaftlichen Hebung der Produktion und zur Verbesserung der Arbeitsmethoden beigemessen wird. Es waren in London 25 Staaten aus allen Erdteilen mit über 60 Delegierten anwesend. Als Vertreter der schweizerischen Normung nahmen die Herren F. STREIFF, Vorsitzender der Normalienkommission des Vereins Schweizerischer Maschinen-Industrieller, und W. KUERT, Chef des vsm-Normalienbureaux und Sekretär der Schweizerischen Normenvereinigung, an den Verhandlungen teil.

Normenentwürfe für die Wasserchemie. Die letzten Entwürfe der erten Serie (Sauerstoff, pH-Wert) sind im Juli-Heft des «Schweizer Archiv» erschienen. Vorschläge für Änderungen oder Ergänzungen sind bis 20. Oktober 1947 an die Schweizerische Normenvereinigung, General-Wille-Straße 4, Zürich 2, zu richten.

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Sommerversammlung in Genf,
31. August und 1. September 1947

Y. R. Naves, A. V. Grampoloff et P. Bachmann
(Genève), *Etudes dans la série des méthyl-3-linalols, méthyl-3-citrals et méthyl-6-ionones*

On a supposé que l'irone — ou l'un des constituants du mélange «irone» — pourrait être une méthyl-6-ionone. Quoique, à la suite des travaux de RUZICKA et de ses élèves, on ait été conduit à attribuer à l'irone une structure cyclohepténique, la préparation de méthyl-6-ionones demeure intéressante. RUZICKA et SCHINZ l'ont tentée, après que KILBY et KIPPING y aient échoué, mais il importait de multiplier les notations.

Les auteurs ont suivi une voie différente de celle de leurs prédécesseurs. Ils ont transformé un méthyl-linalol en méthyl-3-citrals d'une part, en méthyl-3-géranol (ou nérol) d'autre part. Ils ont préparé les méthyl-3-pseudo-ionones en condensant les méthyl-citrals avec l'acétone, les méthyl-citrals pouvant être préparés en appliquant la réaction d'OPPENHAUER au méthyl-géranol (méthyl-nérol) dans des conditions propices à la condensation. La cyclisation des méthyl-3-pseudo-ionones a conduit essentiellement à une méthyl-6-alpha-ionone.

Les caractères de cette cétone diffèrent beaucoup de ceux de la préparation réalisée par RUZICKA et SCHINZ, ils sont très voisins de ceux de l'irone extraite de l'essence d'iris. Ceux de la méthyl-6-tétra-hydro-ionone correspondante sont eux aussi très proches de ceux des tétra-hydro-irones obtenues de l'irone d'iris ou par synthèse totale.

Un nombre élevé de spectres RAMAN sont décrits.

Autoreferat

M. Stoll et A. Rouvé (Genève), *Une nouvelle synthèse de la muscone*

Par une cyclisation interne du 2,15-dioxo-hexadécane à l'aide du réactif de GRIGNARD et COLONGE, le bromomagnésien de la méthylaniline, les auteurs ont préparé la β -hydroxy-muscone ou plutôt son produit de déshydratation, la muscénone. Par réduction catalytique, celle-ci leur a donné la muscone racémique.

Autoreferat

J. Eggert (Zürich), *Zur katalytischen Abscheidung von Silber* (mit Versuchen)

Zur Hervorrufung des photographischen Bildes bedient man sich normalerweise eines geeigneten Entwicklers, durch den die belichteten Silberbromid-Körnchen zu metallischem Silber reduziert werden, während das unveränderte Silbersalz durch Natriumthiosulfat entfernt wird. Anstelle dieser «chemischen» Entwicklung kann man auch eine «physikalische» anwenden, bei der die belichtete Schicht zuerst mit Natriumthiosulfatlösung und anschließend mit einem Lösungsgemisch behandelt wird, das, wie die Versilberungsflüssigkeiten, Silber abscheidet und aus einer Mischung von Silbernitrat und einem langsam wirkenden Reduktionsmittel besteht. Bei diesem Vorgange wirken die durch das Licht abgeschiedenen Silberpartikel katalytisch als Keime für die nachfolgende Silberausscheidung.

Da das latente photographische Bild in der fixierten photographischen Schicht in einer recht definierten Form vorliegt, haben wir solche Systeme in den Jahren 1929 bis 1933 eingehender mit einigen Mitarbeitern, besonders H. ARENS, studiert, wobei wir namentlich auch das Verhalten

von Schichten betrachteten, die aus Gelatine als Bindemittel und aus definiert hergestellten Lösungen kolloiden Silbers bekannter Teilchenmasse und Teilchenzahl bestanden. Von den gewonnenen Ergebnissen seien folgende genannt:

1. Bei gleicher Gesamtgewichtsmenge von (künstlichem) kolloidem Silber auf der Flächeneinheit der Schicht wird um so mehr zusätzliches Silber katalytisch abgeschieden, je kleiner die Teilchen sind.

2. Bei gleicher Anzahl von künstlich hergestellten Silberkeimen je Flächeneinheit werden dagegen gleiche zusätzliche Silbermengen abgeschieden, unabhängig von der Teilchenmasse.

3. Keime von kolloidem Gold- oder Silbersulfid wirken in gleicher Weise.

4. Keime, die durch Belichtung photographischer Schichten unter nachträglichem Fixieren entstanden sind, wirken in gleicher Weise.

5. Die Masse der Keime im oberen Gebiet der photographischen Schwärzungskurve wurde auf Grund dieser Versuche zu 10^{-17} g bis 10^{-15} g bestimmt.

Von praktischen Anwendungen dieser Vorgänge seien zwei beschrieben und an Versuchen gezeigt:

Schreibt man mit einer der genannten Keimlösungen auf normalem Papier, so läßt sich diese (unsichtbare) Schrift durch katalytische Silberabscheidung nach wenigen Minuten lesbar machen (J. EGGERT und H. SCHIMANK, 1916, bisher unveröffentlicht).

Bringt man eine belichtete photographische Schicht mit einer Papierschicht in Kontakt, deren Oberfläche eine Keimschicht der genannten Art enthält, und sorgt man dafür, daß die Schichten vor dem Zusammenpressen mit einer Lösung benetzt werden, die gleichzeitig ein Reduktionsmittel und ein Lösungsmittel für Silberhalogenide enthält, so entsteht gegenüber dem normalen Negativ (auf der belichteten Schicht) durch katalytische Silberabscheidung ein positives Bild (auf der die keimhaltige Oberfläche tragenden Schicht). Das Verfahren geht zurück auf A. ROTT, Mitarbeiter der Firma Gevaert (1939), wurde unabhängig hiervon durch Frl. E. WEYDE, Mitarbeiterin der I. G. Farben Agfa, ausgearbeitet (1941) und wird neuerdings von E. H. LAND in den USA propagiert (1947). Autoreferat

G. Lardy (Lyon), *Sur quelques propriétés particulières des fibres artificielles*

L'auteur rappelle qu'il a pu déterminer expérimentalement que le crépage de fils de rayonne surtordus, se produit lorsque ceux-ci sont soumis à l'action d'un agent gonflant. Pour les fibres en cellulose régénérée, l'eau est un excellent agent de gonflement. Pour les fibres en dérivés cellulosiques, le gonflement produit par l'eau est insuffisant et on est obligé d'utiliser des bains composés d'alcool et d'eau. On constate, cependant, que l'action des solutions aqueuses d'alcool sur les dérivés cellulosiques n'est pas la même que celle de l'eau sur les fibres en cellulose régénérée. De cette observation, on arrive à la conception qu'on peut distinguer, pour les fibres artificielles, plusieurs catégories de gonflants:

1. les gonflants mouillants,
2. les gonflants peptisants,
3. les gonflants dissolvants ou solvants latents.

L'action des gonflants peptisants sur les fibres en dérivés cellulosiques n'est pas la même, selon que ce gonflant est en solution aqueuse ou en milieu organique.

Lorsqu'on fait subir un étirage à un fil de dérivé cellulosique en milieu gonflant, peptisant, aqueux, on constate un accroissement très fort de la résistance à la rupture en même temps qu'une diminution très marquée de l'allongement; lorsque ce même étirage est effectué en milieu gonflant, peptisant, organique, on peut parvenir à étirer le fil sans en modifier les propriétés dynamométriques.

L'auteur rappelle, enfin, que l'emploi des gonflants dans les opérations de teinture et d'apprêt, a rendu possible, spécialement en impression, l'emploi de colorants qui, sans l'aide de gonflant, n'auraient pas ou que peu d'affinité pour la fibre en dérivés cellulosiques. Il signale, en passant, que des procédés ont été mis au point, pour la teinture, en nuances solides, des fibres en acétate de cellulose à l'aide de colorants à cuves convenablement sélectionnés et à l'aide de colorants à développement. Il rappelle, enfin, que par application de pâte d'impression contenant du charbon actif en présence de gonflant, on obtient des effets ronçants parfaits. Autoreferat

C. H. Hæ n n y et E. L e v i (Lausanne), *Sur l'existence des hydrures de fer et de nickel*

L'hydrogène est effectivement absorbé en quantité relativement considérable par le mélange anhydre de l'un des chlorures de fer ferreux ou de nickel avec le composé de GRIGNARD, le bromure de phényl-magnésium, ainsi, que l'ont observé SCHENK, WEICHSFELDER, THIEDE, mais aucun hydrure métallique ne paraît pouvoir se former ainsi que ces auteurs ont pu l'admettre. Les volumes absorbés ou dégagés lors de la décomposition par l'acide chlorhydrique ont été mesurés dans des burettes thermostatiques en tenant compte des tensions de vapeur de l'éther, du benzène, de l'acide chlorhydrique, etc. L'absorption de l'hydrogène, tout d'abord rapide, devient peu à peu plus lente pour cesser au bout d'un certain nombre d'heures. Les quantités définitivement absorbées varient d'un essai à l'autre, dans le cas du fer de quatre à six molécules d'hydrogène par molécule du chlorure de ce métal. Elles ont toujours été supérieures aux deux molécules nécessaires suivant les auteurs précédents pour former le composé FeH_2 . Elles ne correspondent pour le fer ou pour le nickel à aucun composé défini. Si, au lieu du bromure de phényl-magnésium, on utilise le chlorure de cyclo-hexyl-magnésium en excluant toutes traces de composés organiques non saturés, on n'observe plus aucune absorption d'hydrogène. Toutefois, pour les deux systèmes, contenant des composés non saturés ou saturés, l'action de l'acide chlorhydrique ne donne lieu qu'à la libération d'hydrogène qui résulte de l'attaque du métal (fer ou nickel) qui a pris naissance.

Les absorptions d'hydrogène observées s'expliquent par l'hydrogénation des composés organiques non saturés grâce à l'action catalytique des métaux qui se trouvent dans un état finement divisé. Cette action est particulièrement grande pour le nickel, elle varie d'un essai à l'autre et disparaît plus ou moins rapidement suivant les conditions particulières dans lesquelles le catalyseur s'est formé. L'activité catalytique peut être exaltée par du mercure par exemple. L'évolution des réactions a été suivie par la mesure des propriétés magnétiques utiles pour l'interprétation des phénomènes observés. Autoreferat

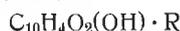
O. I s l e r und W. H u b e r (Basel), *Synthèse des Vitamins A*

Die Synthese des Vitamin-A-Alkohols wurde, ausgehend von β -Jonon, nach dem gleichen Aufbauprinzip realisiert wie die früher veröffentlichte Vitamin-A-Methyläther-Synthese (ISLER, KOFLER, HUBER und RONCO, *Experientia* 2, 31, 1946, und *Festschrift EMIL BARELL*, 31, 1946). Das Rohprodukt ist von der gleichen biologischen Wirksamkeit wie die im Handel erhältlichen Vitamin-A-Hochkonzentrate (1 Mill. i. E./g).

Aus diesem Synthese-Produkt konnte der reine Vitamin-A-Alkohol durch Chromatographie und über kristallisierende Derivate dargestellt werden. Dieser kristallisiert aus Äthyl-formiat in Prismen vom Schmelzpunkt 60—62°. Die Identität dieser synthetisch gewonnenen Verbindung mit natürlichem kristallisiertem Vitamin-A-Alkohol wurde bewiesen durch die Mischprobe und den Vergleich aller Absorptionsspektren des Anthrachinon- β -carbonsäureesters vom Schmelzpunkt 123° und des β -Naphthoesäureesters vom Schmelzpunkt 74—75° sowie durch die Überführung ins kristallisierte Anhydro-Vitamin A. Autoreferat

C. B e a u d e t (Liège), *Synthèse de nouveaux dérivés de l'hydroxy-2-naphtoquinone-1,4*

Dans le but d'obtenir des dérivés stables liposolubles doués d'activité bactériostatique, nous avons préparé les produits de substitution de l'hydroxy-2-naphtoquinone-1,4 suivants:



Températures de fusion: I	$R = (C_6H_5)_2CH-$	189°, 2—189°, 3
	Oxime	228° (D)
	Ether méthylique	87°, 4
II	$R = C_{11}H_{23}$	79°, 2
	Oxime	115, 5
	Ether méthylique	66, 5

Autoreferat

E. P o u t e r m a n (Lausanne), *Formation de mercure pulvérulent à partir d'amalgame de sodium*

Ayant remarqué que pendant la préparation d'hydro-sulfite de sodium par la réduction de bisulfite de sodium par l'amalgame de sodium, une partie de mercure se transforme en une poudre noire, l'auteur a étudié les conditions de formation de cette poudre et ses caractéristiques.

Il a également montré que cette poudre est constituée presque exclusivement par le mercure pur; qu'une partie de ce mercure est sous forme colloïdale et que la formation et la conservation de ce mercure pulvérulent n'est possible qu'en présence d'humidité. Autoreferat

C. H. D h é r é (Genève) et L. L a s z t (Fribourg), *Sur quelques réactions de fluorescence dans la série des stéroïdes*

Dans la série des stéroïdes appartenant aux deux groupes des vitamines et des hormones, aucune fluorescence rouge, intense n'était encore connue quand WINDAUS¹ décrit, en 1942, une telle réaction réalisée avec un triol dérivé de la vitamine D₂ (calciférol). Cette réaction — que nous avons répétée avec un échantillon de ce même triol dû à la grande obligeance de M. le Prof. WINDAUS — est vraiment de toute beauté et d'une exquise sensibilité. Nous l'avons spécialement étudiée au point de vue spectral (absorption et fluorescence). D'une façon tout à fait indépendante, nous avons pu constater que la désoxy-corticostérone et l'anhydro-oxy-progestérone, quand elles sont traitées par le sulfate diméthylique (qualités les plus pures du commerce), fournissent des fluorescences rouge orangé d'une intensité prodigieuse. D'autres hormones, traitées de même, fournissent aussi de très remarquables fluorescences, de couleurs différentes. Nos résultats, avec les déterminations spectroscopiques, ont été communiqués à l'Académie des sciences de Paris en février 1947². Tandis que WINDAUS ajoutait à son triol, dissous dans le chloroforme, de l'acide acétique puis de l'acide sulfurique, nous avons traité la solution

¹ AD. WINDAUS, *Ztschr. f. physiol. Chem.* 274, p. 211 (1942).

² CH. DHERE et L. LASZT, *c. r.* 224, p. 681 (1947).

chloroformique simplement par un volume égal de sulfate diméthylrique, cela pour permettre des comparaisons correctes (les résultats sont d'ailleurs excellents ainsi).

Dans les deux cas (vitamine et hormones citées), on obtient de belles liqueurs bleues présentant un spectre d'absorption à deux bandes voisines, la première bande étant de beaucoup la plus forte. Ce spectre, pour le triol, est très notablement décalé vers l'infra-rouge (axes respectivement λ 617 et λ 605 $m\mu$) les liqueurs comparées ayant même teneur en chloroforme. La très forte bande de fluorescence rouge du triol s'étend bien davantage vers l'infrarouge: jusqu'à λ 662 $m\mu$ au moins (déterminations visuelles).

Dans ces derniers temps, nous avons étudié spécialement l'influence exercée par l'acidité dans les réactions de fluorescence réalisées au moyen du sulfate diméthylrique (qualités «pures» commerciales) et nous sommes arrivés à cette conclusion (après purifications complémentaires) que l'acidité joue dans tous les cas un rôle essentiel.

Il est donc intéressant de signaler que l'acide phosphorique sirupeux, utilisé récemment pour le dosage fluorimétrique des hormones œstrogènes³, permet aussi d'obtenir des fluorescences rouges assez semblables, soit à partir de la désoxy-corticostérone (ou de l'anhydro-oxy-progestérone), soit à partir du triol de WINDAUS. Mais il faut dire que, pour ces fluorescences rouges, les résultats sont bien inférieurs à ceux obtenus avec le sulfate diméthylrique.

Autoreferat

A. J. A. van der Wyk et P. Zuppinger (Genève), *Combinaisons d'addition de l'amylose*

A l'état pur et anhydre, l'amylose (α , 1—4 poly-gluco-pyranose) est une substance amorphe qui peut cristalliser en fixant 1 molécule d'eau par groupe glucosidique; son spectre aux rayons X correspond alors à celui décrit comme «spectre B de l'amidon» par KATZ. Au lieu d'eau, l'amylose peut absorber des alcools normaux: les alcools supérieurs déplacent même directement l'eau dans l'hydrate et il se forme des alcoolates cristallisés. Aux rayons X, tous les alcoolates donnent le même diagramme qui est semblable au «spectre V» de KATZ et que ce dernier attribua à une modification de l'amidon. L'indépendance du spectre des alcoolates de l'alcool employé (méthylrique à caprylique), ainsi que l'incapacité de cristalliser que montre l'amylose pur, peuvent être comparés au comportement de l'acide désoxychologique et ses composés d'addition avec les acides gras, étudiés par KRATKY et al. et qui montrent aussi tous le même spectre quel que soit l'acide gras.

Tandis que les alcoolates de l'amylose sont tous des poudres sèches, insolubles dans un excès de l'alcool, les composés que l'amylose forme avec les amines se dissolvent dans un excès du réactif (ammoniac, méthyl- ou éthylamine anhydres) ou y gonflent fortement (propyl-, butyl- ou amylamine). Des composés cristallisés se forment lors de l'évaporation de l'excès d'amine et des diagrammes de fibre peuvent être obtenus. La période d'identité de ces derniers (ca. 7,45 Å) n'est pas en relation simple avec les dimensions du groupe glucosidique.

Autoreferat

P. Bernfeld et H. Studer (Genève), *La dégradation α -amylatique de l'amylose*

Lors de la dégradation α -amylatique de l'amylose, une partie de ce dernier subit un vieillissement: il forme des submicrons qui résistent à l'action de l'enzyme. Plus la

³ M. FINKELSTEIN, S. HESTRIN et W. KOCH, *Proceed. Soc. f. Experiment. Biol. and Med.* **64**, p. 64 (1947). — Il s'agit de fluorescences *vertes*. Nous pouvons ajouter qu'avec l'équiline ainsi traitée, il y a production également d'une belle fluorescence verte (observer au soleil).

concentration de l'enzyme est petite, plus les particules d'amylose s'agrègent en formant des submicrons et, par conséquent, plus la dégradation est faible. Mais si la concentration d'enzyme est suffisamment grande, la presque totalité de l'amylose se trouve dans une combinaison intermédiaire avec l' α -amylase et la dégradation aboutit alors à une scission rapide de 40 à 45 % des liaisons glucosidiques de l'amylose.

Le fait que le vieillissement de l'amylose peut être supprimé par une certaine concentration d' α -amylase a servi de comparaison entre trois α -amylases d'origine différente. Celles-ci sont efficaces à des concentrations très différentes. Il a été trouvé que l'efficacité décroît dans l'ordre suivant: α -amylase de pancréas, α -amylase de bactérie, α -amylase de malt.

Des mesures de l'affinité entre enzyme et substratum pour les trois α -amylases ont montré que celle-ci décroît dans le même ordre.

Autoreferat

G. Nœlting, P. Bernfeld et K. H. Meyer (Genève), *Détermination du poids moléculaire de l'amylose et de l'amylopectine*

Une méthode rapide et précise pour la détermination du poids moléculaire de polysaccharides est décrite. Cette méthode est basée sur le dosage colorimétrique des groupes terminaux réducteurs au moyen de l'acide dinitrosalicylique en milieu alcalin à chaud. Elle est restreinte aux polysaccharides ne possédant qu'un seul groupe aldéhydique par molécule.

La méthode est étalonnée avec le maltose et vérifiée avec trois préparations d'amylose de poids moléculaire connu.

Il a été trouvé que l'amylose de maïs se compose de fractions dont le poids moléculaire s'étend de 13 000 à 340 000, tandis que l'amylose de pomme de terre ne contient guère de fractions d'un poids moléculaire supérieur à 110 000. L'absence de l'amylose d'un poids moléculaire élevé dans l'amidon de pomme de terre explique la difficulté avec laquelle un empois d'amidon de pomme de terre se solidifie. L'amylopectine de maïs possède un poids moléculaire moyen de 45 000 et le glycogène de foie un poids moléculaire moyen de 290 000

Autoreferat

K. H. Meyer, P. Gürtler et P. Bernfeld (Genève), *La constitution de l'amylopectine*

L'amylopectine possède une structure ramifiée. Elle contient des liaisons α -1,4 glucosidiques et des liaisons de ramification α -1,6 glucosidiques. Deux formules de structure ont été proposées pour l'amylopectine.

HAWORTH⁴ admet une «laminated structure». Une telle substance donnerait par l'action de la β -amylase une dextrine filiforme. Après acétylation, celle-ci serait capable de former des films solides et extensibles, comme les acétates de cellulose, d'amylose ou de lichénine. Or, le dérivé acétylé de la dextrine résiduelle de l'amylopectine, comme l'amylopectine acétylée elle-même, est extrêmement cassante. D'après ce comportement la structure proposée par HAWORTH doit être exclue.

La formule de constitution qui explique de la façon la plus simple toutes les propriétés chimiques et physico-chimiques de l'amylopectine est celle qu'ont proposé K. H. MEYER et BERNFELD⁵: l'amylopectine se compose de branches qui sont arrangées d'une façon irrégulière comme les branches d'un buisson.

⁴ W. N. HAWORTH, *Proc. Roy. Soc. London A*, **186**, 1 (1946).

⁵ K. H. MEYER et P. BERNFELD, *Helv. Chim. Acta* **23**, 875 (1940).

Pour déterminer si les branches extérieures et intérieures d'une telle molécule sont de longueur égale ou différente, la dégradation β -amylatique de l'amylopectine a été mesurée par une nouvelle méthode, utilisée avec succès pour la dégradation β -amylatique de l'amylose. Tout en utilisant une β -amylase exempte d' α -amylase, cette méthode donne une dégradation de l'amylopectine de 62 %, supérieure à toutes les valeurs obtenues jusqu'ici. L'action de la β -amylase enlève les branches extérieures et laisse en moyenne 1 à 2 restes de glucose par branche sur la dextrine résiduelle⁶. On peut en déduire qu'au moins 67 % des restes de glucose se trouvent dans les branches extérieures de l'amylopectine. Ces dernières sont donc plus longues que les branches à l'intérieur de la molécule.

On peut imaginer la formation de molécules d'une telle structure en admettant le schéma suivant de synthèse biologique de l'amylopectine: il y a action simultanée de deux phosphorylases, l'une synthétisant les liaisons α -1,4 et l'autre les liaisons α -1,6 glucosidiques. Cette dernière enzyme peut réagir avec des restes de glucose quelconques qui se trouvent dans une branche déjà formée.

Autoreferat

H. E. Fierz-David (Zürich), *Über die Nitrierung des Glycerins*

Bei der Darstellung des Glycerintrinitrates werden immer einige Prozente weniger als die theoretische Menge erhalten. So bekommt man nach den bekannten technischen Methoden immer statt 246,7 % (aus 100 Teilen reinem Glycerin) ungefähr 226 Teile Glycerintrinitrat, so daß also rund 20 Kilogramm, auf 100 Teile Glycerin, fehlen. Man hat diese Tatsache z. B. dadurch erklärt, daß sich neben dem Trinitrate auch Dinitrat bilde, indem, wenn man die Abfallsäure mit ganz wenig Wasser verdünnt, sich Dinitrat ausscheidet. Es scheint also, daß das Dinitrat in einer Abfallsäure von rund 72 % Schwefelsäure-Salpetersäure leicht löslich, dagegen in einer Säure von rund 66 % praktisch unlöslich ist. V. ÖHMAN⁷ hat vor 16 Jahren eine eingehende Studie veröffentlicht, aus der anscheinend hervorgeht, daß die bisherige Erklärung der unbefriedigenden Ausbeute an Glycerintrinitrat zu Recht besteht.

Es wurde nun gefunden, daß die Erklärung, die scheinbar stichhaltig ist, nicht zutrifft.

Wenn man nämlich die Abfallsäure von dem gebildeten Glycerintrinitrat abtrennt und diese in viel Eis und Wasser gießt, dann gelingt es nicht, Dinitrat in der verdünnten Säure nachzuweisen. Ferner ist das gebildete «Trinitrat» keineswegs einheitlich. Es enthält immer ungefähr 0,3 % zu wenig Stickstoff, was nur einem Gehalte an Dinitrat zuzuschreiben ist. Die Ausbeute an Nitraten, berechnet auf das angewandte Glycerin, ist immer größer, als man bisher meist angenommen hat.

Wenn man die mit Wasser verdünnte Abfallsäure mit Bariumcarbonat von der Schwefelsäure befreit, dann erhält man eine farblose wasserklare Lösung, die im wesentlichen Bariumnitrat enthält, herrührend von der bei der Nitrierung im Überschuß verwendeten Salpetersäure. Diese wässrige Lösung kann ohne Veränderung zum Kochen erhitzt und zur Trockene eingedampft werden.

Wenn man aber zu der Lösung ungefähr 4 % reine Salzsäure gibt und zum Kochen erhitzt, dann beginnt sich bald Bariumsulfat auszuschleiden. Nach ungefähr 8stündigem Kochen ist die Bildung des Bariumsulfatniederschlags beendet. Die quantitative Bestimmung des gebildeten Sulfates zeigt, daß ungefähr 4–6 % des Glycerins, welches man angesetzt hat, nicht als Dinitrat, sondern bemerkenswerterweise als Monosulfonat-dinitrat und Monosulfonat-mononitrat des Glycerins vorhanden ist. Erstaunlich ist, daß in den hundert Jahren, die seit der Entdeckung des Nitroglycerins durch SOBRERO vergangen sind, diese einfache und eigentlich selbstverständliche Tatsache übersehen wurde.

Es ist uns bis jetzt nicht gelungen, ein Sulfonat-Nitrat rein zu isolieren, weil die Löslichkeit sehr ähnlich ist wie jene des Bariumnitrates. Dagegen kann man aus der quantitativen Analyse des Trockenrückstandes des Bariumnitrates — + Sulfonat-Nitrat ohne weiteres das Verhältnis von Sulfonat-Nitrat zu Bariumnitrat ausrechnen. Je nach den Nitrierbedingungen ist das Verhältnis natürlich verschieden. Verwendet man viel Salpetersäure, dann entsteht als Nebenprodukt bei der Nitroglycerindarstellung mehr Dinitrat-mono-sulfonat, wogegen bei Anwendung von weniger Salpetersäure mehr Mononitrat-Sulfonat (unter Umständen di-Sulfonat) entsteht.

Wir werden zur gegebenen Zeit über die Arbeit ausführlich berichten.

Autoreferat

Extraits Referate Relazioni

Analytische Chemie / Chimie analytique

Analyse von Diazoverbindungen insbesondere von Diazodinitrophenol. W. E. SHAEFER, W. W. BECKER, Anal. Chem. **19**, 307—10 (1947). — Es wird eine neue Methode zur Bestimmung von Diazostickstoff in stabilen Diazoverbindungen beschrieben. Sie besteht darin, daß die Probe mit einem großen Überschuß von $TiCl_3$ behandelt und der sich entwickelnde N gemessen wird. Nitro- und Aminostickstoff (letzterer als Verunreinigung) werden nach einer modifizierten SIMEX-Methode mittels $Na_2S_2O_4$ in Verbindung mit einer KJELDAHL-Destillation bestimmt. Die volumetrische $TiCl_3$ -Methode von KNECHT und HIBBERT wurde so modifiziert, daß sie zur Bestimmung des Nitrostickstoffes in stabilen Diazodinitroverbindungen dienen

⁶ K. H. MEYER, M. WERTHEIM et P. BERNFELD, Helv. Chim. Acta **24**, 212 (1941).

⁷ V. ÖHMAN, Proceedings Ingeniors Votenskap Akademien, S. 1—86, Stockholm 1931.

kann, falls die Menge des Diazostickstoffes bekannt ist. Hierbei wird eine in Eisessig gelöste Probe langsam unter Rühren in ein abgemessenes Volumen $TiCl_3$ -Lösung gegossen.

H. Forster

Prüfung von tert. Butyl- und Isopropylalkohol. R. F. ROBEY, N. C. ROBERTSON, Anal. Chem. **19**, 310—11 (1947). — Der Bereich und die Spezifität der $HgSO_4$ -Methode zur Bestimmung und Identifizierung von Verunreinigungen in Isopropylalkohol wird aufgeklärt. Die früher dem tert. Butylalkohol zugeschriebene Gelbfärbung des Niederschlags ist nicht spezifisch. Sie läßt sich jedoch zur halbquantitativen Bestimmung der Reinheit von Isopropylalkohol verwenden. Eine weiße unter milden Bedingungen (5 Minuten Erhitzen auf 75° C) erhaltene Fällung in Verbindung mit unbegrenzter Mischbarkeit der Probe mit Wasser deutet auf Isopropylalkohol oder dessen wässrige Lösung hin.

H. Forster

Bestimmung von Hexachlorcyclohexan (666) in imprägnierten Stoffen. J. GOLDENSON, S. SASS, Anal. Chem. **19**,

320—2 (1947). — In Verbindung mit Studien über Insektizide zur Imprägnierung von Kleiderstoffen wurde auch 666 untersucht. Obschon es wegen seiner Giftigkeit für direkt zu tragende Stoffe kaum in Frage kommt, so ist es vielleicht als Insektizid für eingelagerte Kleiderstoffe brauchbar. Zur Bestimmung von 666 wird der Stoff mit Aceton extrahiert und in dem mit Lauge verseiften Extrakt das Chlorid nach VOLHARD titriert. Der Einfluß von Bindemitteln, wie z. B. chlorierten Paraffinen, wird durch Bestimmung des Chlorids im unbehandelten Stoffe berücksichtigt. H. Forster

Bestimmung von 1, 2, 3, 4-Tetrahydro-2-naphthol in imprägnierten Kleidern. J. GOLDENSON, S. SASS, Anal. Chem. **19**, 322—4 (1947). — 1, 2, 3, 4-Tetrahydro-2-naphthol wurde als vielversprechendes insektenvertreibendes Mittel erkannt. In Kleidern kann diese Verbindung bestimmt werden durch Extraktion mit Äther und Acetylierung des Extraktes mit 6prozentigem Essigsäureanhydrid in Pyridin unter Rückfluß während 2 Stunden bei etwa 100° C. Das überschüssige Anhydrid wird elektrometrisch mit NaOH bis zu einem p_H von 8,9 oder visuell bis zum Umschlagspunkt eines aus Phenolphthalein und Thymolblau bestehenden Mischindikators titriert. H. Forster

Tetraäthylenpentamin als kolorimetrisches Reagens für Kupfer. T. B. CRUMPLER, Anal. Chem. **19**, 325—6 (1947). — Zur Bestimmung relativ großer Kupfermengen (bis 200 mg pro Liter) kann statt NH_3 mit Vorteil Tetraäthylenpentamin verwendet werden. Das Reagens ist etwa 3,5mal empfindlicher als NH_3 , farb- und praktisch geruchlos und wird als 2prozentige wässrige Lösung verwendet. Der p_H der Lösung sollte nicht unter 3,5 bis 4 sein. Die entstehende Blaufärbung ist beständig und gehorcht in den angegebenen Grenzen dem BEERSchen Gesetz. H. Forster

Allgemeine chemische Technik Technique chimique générale

Gasabsorption und -befeuchtung in Zyklonsprühtürmen. H. F. JOHNSTONE, H. E. SILCOX, Ind. Eng. Chem. **39**, 808—17 (1947). — Ein Zyklonsprühturm besteht aus einer vertikalen zylindrischen Kammer mit tangentialem Gaseintritt am untern Ende und zentralem Gasaustritt am obern Ende. An der Achse der Kammer tritt ein feiner Sprühregen von Wasch- oder Befeuchtungsflüssigkeit ein. Der tangentialer Eintritt des Gases erzeugt in der Kammer eine Rotation, so daß die Tröpfchen infolge der Zentrifugalkraft durch das Gas hindurch an die Wand des Zylinders geschleudert werden. Solche Türme haben große Verbreitung gefunden zur Entfernung von Nebeln und Staub aus großen Gas-mengen. Es konnten so Staubteilchen bis hinunter zu 1 μ Durchmesser gut entfernt werden; bei einigen Installationen spricht man sogar von submikronischen Teilchen. Solche Gaswascher wurden vor einiger Zeit zum Entfernen von SO_2 aus Rauchgasen eingeführt, wobei alkalisches Waschwasser verwendet wurde. Während des Krieges wurden solche Türme für die Wiedergewinnung von Cl, HF und SiO_2 sowie für die Entfernung unangenehmer Gerüche verwendet. Da die meisten dieser Einrichtungen auf rein empirischer Grundlage entworfen worden waren, wurden nun die theoretischen Bedingungen ermittelt. Ch. Schweizer

Metallurgie / Métallurgie

Hochdruckhochöfen. R. L. D., Ind. Eng. Chem. **39**, Nr. 7, A 8—10 (1947). — Mit Hochöfen, die unter hohen Druck gesetzt waren, erzielte die Republic Steel Corporation bessere Resultate als mit gewöhnlichen. Das Aufnahmevermögen der Öfen war um 11—20 % erhöht, der Koks-

verbrauch (auf das fertige Fe berechnet) um etwa 13 % und der Flugstaub der Gichtgase um etwa 30 % erniedrigt. Die den Druck erzeugende Luft wird unten eingeblasen und mit den entstehenden Gasen oben abgezogen. Die Umwandlung gewöhnlicher Hochöfen in Hochdruckhochöfen soll verhältnismäßig billig sein. Ch. Schweizer

Die Gewinnung von Eisen und Stahl mit sauerstoffangereicherter Gebläseluft. R. DURRER, J. Iron & Steel Inst. **156**, 253—6 (1947). — Da Luft heute wirtschaftlich mit O_2 (in freier oder gebundener Form) angereichert werden kann, wird die Möglichkeit der Verwendung eines solchen Gemisches als Gebläseluft beim Schmelzen von Fe-erzen und bei der Stahlgewinnung nach dem BESSEMER-Verfahren besprochen. Der Verwirklichung stehen noch einige technische und wirtschaftliche Schwierigkeiten entgegen, doch scheinen sie nicht unüberwindbar zu sein. Ch. Schweizer

Elektro-Schmelzöfen. R. DURRER, J. Iron & Steel Inst. **156**, 257—60 (1947). — Im Blashochofen wird Koks zum Reduzieren der Eisenerze, zum Erzeugen von Wärme und zur Bildung von Eisenkarbid (das den Schmelzpunkt von Fe erniedrigt) verbraucht. Die Hitze allein kann auch elektrisch erzeugt werden, wodurch während des Krieges im Elektro-Niederschachtofen von Choidez drei Fünftel des sonst im Blashochofen verbrauchten Koks eingespart werden konnten. Unter normalen Verhältnissen ist aber vorläufig die Hitzerzeugung aus Koks vorteilhafter. Ch. Schweizer

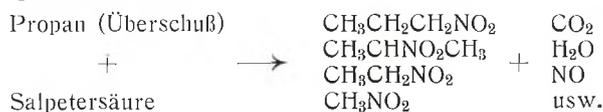
Herstellung von Tonerde aus Lehm durch Aufschluß mit Salzsäure. J. I. HOFFMAN, R. T. LESLIE, H. J. CAUL, L. S. CLARK und J. D. HOFFMANN, J. Research Nat. Bur. Stand. **37**, (1946) Nr. 6, S. 409—428, Research Paper Nr. 1756. (Ref. nach Met. Abstr. [Inst. Met.], **14**, Nr. 5, S. 211, 1947.) Der Lehm wird bei 700° geröstet und anschließend mit verdünnter Salzsäure behandelt. Die Al-haltige Lösung wird durch Filtrieren vom unlöslichen Rückstand abgetrennt und eingedampft. Aus der konzentrierten Lösung wird Al-Chlorid ausgeflockt durch Einleiten von HCl-Gas. Die erhaltenen Kristalle werden gewaschen und durch Kalzinieren in Al-Oxyd übergeführt. Die Arbeitskosten erscheinen tragbar, übersteigen aber diejenigen des BAYER-Verfahrens. A. Koller

Aluminium aus einem Bad von geschmolzenen Chloriden. C. G. FINK und D. N. SOLANKI, Electrochem. Soc. Preprint 91—15, S. 221—236 (1947). — Es wurden Versuche durchgeführt über die Möglichkeit einer Herstellung von Al durch Elektrolyse von Schmelzen aus $AlCl_3$ und NaCl. Bei einer Badtemperatur von rund 400° betrug die Stromdichte 10 Amp/dm², die Anode bestand aus Graphit, während ein Ni-Gefäß als Kathode diente, der Anodenabstand war 2 cm. Die Vorzüge dieses Verfahrens liegen in der niedrigen Arbeitstemperatur und der langen Lebensdauer von Anoden und Kathoden. Schwierigkeiten bestehen hinsichtlich der Lagerung des $AlCl_3$ und dessen kontinuierlicher Zuführung in die geschlossene Elektrolysezelle wie auch im Abstechen des Al aus der Zelle. A. Koller

Allgemeine organische Industrien Industries organiques générales

Nitrierung in der Dampfphase von gesättigten Kohlenwasserstoffen. H. B. HASS, H. SHECHTER, Ind. Eng. Chem. **39**, 817—21 (1947). — Seit 1930 hat man der Nitrierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe in der Dampfphase (Ind. Eng. Chem. **28**, 339, 1936; Chem. Rev. **32**, 373, 1943) erhöhtes Interesse entgegengebracht. Bei diesem Verfahren wird der Kohlenwasserstoff verdampft und mit dampfförmiger Salpetersäure im Verhältnis 2 : 1 vermischt. Bei

etwa 400° C tritt rasch Nitrierung und Oxydation ein. Die Dämpfe werden sodann rasch kondensiert und geben Schichten von Nitroparaffinen und Salpetersäure, während der überschüssige Kohlenwasserstoff und die Oxydationsprodukte als Gase entweichen. Es wurden so Nitromethan, Nitroäthan, 1-Nitropropan und 2-Nitropropan hergestellt. Diese Nitrierung ist dadurch charakterisiert, daß die ursprüngliche Kohlenwasserstoffkette an irgendeinem Punkt angegriffen werden kann und so ein Gemisch von Nitroprodukten entsteht, wie hier am Beispiel des Propane gezeigt werden soll:



Die Apparatur besteht im wesentlichen aus einer kontinuierlichen Reihe von Erhitzern, Reaktoren, Kondensern und Destillierkolonnen aus rostfreiem Stahl. Die Nitroparaffine sind äußerst reaktionsfähig und können für so viele Synthesen verwendet werden, daß sie eine wichtige Grundlage der chemischen Industrie zu werden versprechen. Es werden nun 13 Regeln aufgestellt, welche bei diesem Nitrierverfahren zu beobachten sind.

Ch. Schweizer

Oxydationen mit aliphatischen Persäuren. F. P. GREENSPAN, Ind. Eng. Chem. **39**, 847—8 (1947). — Oxydation ist bekanntlich eines der wichtigsten Verfahren der organischen Technik. Das billigste Oxydationsmittel ist natürlich Luft, doch wird auch O₂ verwendet. Für die Oxydation in flüssiger Phase haben eine ganze Anzahl anderer Oxydationsmittel, wie Permanganate, Bichromate, Chromsäureanhydride, Hypochlorite, Chlorate, Bleiperoxyd und Wasserstoffsperoxyd in die Technik Eingang gefunden. Seit H₂O₂ in hoher Konzentration (90 %) wirtschaftlich hergestellt werden kann, ist auch die wirtschaftliche Gewinnung von konzentrierten Persäuren möglich geworden. Diese eignen sich nun ebenfalls als Oxydationsmittel organischer Substanzen, wie an der Umwandlung von Anilin in Azoxybenzol, von β-Naphthol in o-Carboxyzimtsäure und Anthracen in Anthrachinon mit Peressigsäure gezeigt wird.

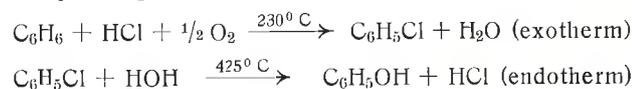
Persäuren, im besondern Perameisensäure, eignen sich auch zur Hydroxylierung von ungesättigten Fettsäuren.

Ch. Schweizer

Photosensibilisierung der Chlorierung. W. T. ANDERSON JR., Ind. Eng. Chem. **39**, 844 (1947). — Halogenierung und im besondern Chlorierung zur Gewinnung reaktionsfähiger Derivate gewinnen immer mehr Bedeutung auf dem Gebiet der Zwischenprodukte sowie in der organischen Chemie überhaupt. Zur Chlorierung wird gewöhnlich Chlorgas mit oder ohne Katalysatoren verwendet. Die Sensibilisierung dieser Reaktion mit Lichtstrahlen ist seit Jahren bekannt, doch erwies sie sich als unwirtschaftlich. Neuere Verbesserungen der Quarzlampe ließen aber die Photosensibilisierung in Wiedererwägung ziehen. Konzentrische Reaktionsgefäße mit einer temperaturkontrollierten Kammer, die eine langgestreckte Hochwatt- und Hochdruckquecksilberlampe enthalten, scheinen bessere Bedingungen für die wirtschaftliche Durchführung der Chlorierung sowohl in dampfförmiger als in flüssiger Phase zu ergeben.

Ch. Schweizer

Synthetisches Phenol. R. M. CRAWFORD, Chem. Eng. News **25**, 235—6 (1947). — Das neueste technische Verfahren zur Gewinnung von synthetischem Phenol, das RASCHIG-Verfahren, wird in seiner Entwicklung bis zur heutigen Großanlage der Durez Plastics & Chemicals Inc. besprochen. Es beruht auf folgenden Umsetzungen in dampfförmiger Phase:



Die schwierigste Frage der technischen Verwirklichung, die Korrosionsfrage, kann heute als überwunden betrachtet werden. Die Durez-Anlage erzeugt jetzt jährlich wenigstens 10 000 000 kg Phenol. Als Nebenprodukte entstehen in der Chlorierungsphase 6 % Dichlorbenzole, welche in roher Form einen guten Absatz haben, und in der Hydrolysephase 2 % Polydiphenylverbindungen («Phenolteer»), die als Harze verkauft werden, berechnet auf die entstehende Phenolmenge.

Ch. Schweizer

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

Hochfrequenzheizung — Infrarotrocknung, «Elektrizitätsverwertung» Heft 11/12, 1946/47 (Sonderheft). 86 Seiten, 106 Abbildungen, Verlag «Elektrowirtschaft», Zürich, Fr. 9.—. — Hochfrequenzheizung und Infrarotrocknung erlauben, auf dem Gebiete der Elektrowärme zwei in schweizerischen Industrie- und Gewerbetkreisen bisher noch fast unbekannt Arbeitsmethoden einzuführen. Während des Krieges erfuhren diese Methoden besonders in Amerika, England, Frankreich, Holland und in Deutschland eine sehr große, z. T. streng geheim gehaltene Entwicklung und wirkten für viele Arbeiten eine vor noch wenigen Jahren nicht für möglich gehaltene Umwälzung. Das vorliegende Sonderheft bietet erstmals einem größern Interessenkreis die Möglichkeit, die Grundlagen der beiden neuen Arbeitsmethoden sowie deren Vorzüge in arbeitstechnischer wie in energiewirtschaftlicher Beziehung näher kennenzulernen und sich mit den vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten vertraut zu machen. Das Heft umfaßt neben schweizerischen Arbeiten hauptsächlich grundlegende Beiträge namhafter ausländischer Fachleute, die an der Entwicklung der neuen Arbeitsmethoden wesentlichen Anteil hatten. Es enthält ferner für beide Anwendungsgebiete eine umfassende Doku-

mentation, die fast das gesamte, oft schwer zugängliche Schrifttum über die Hochfrequenzheizung und das Trocknen mit Infrarotstrahlen erfaßt.

Mit der in sich geschlossenen Darstellung der beiden neuen Arbeitsmethoden kommt das neue Sonderheft der «Elektrizitätsverwertung» einem Bedürfnis von Seiten der Industrie und des Gewerbes nach umfassender Information nach und wird ihr so wertvolle Dienste leisten. Eine ausführliche Besprechung findet sich unter der Rubrik «Wirtschaft» (S. 208).

H. Mohler

Organisation und Führung industrieller Unternehmungen. Von ERNST GERWIG. 258 Seiten, Verlag des Schweizerischen Kaufmännischen Vereins, Zürich 1947, Fr. 20.— gebunden. — Die Organisation und Führung eines Industriebetriebes stellt immer höhere Ansprüche. Sie verlangt nicht nur technisches und kaufmännisches Können, sondern auch Kenntnis betriebs- und volkswirtschaftlicher Zusammenhänge, die über die Erfahrungen des eigenen Betriebes hinausgehen. In diesem Buch vermittelt nun der Verfasser, a. o. Professor für Betriebswirtschaftlehre an der ETH Zürich, einen Einblick in das Leben der Unternehmung und zeigt ihre Verknüpfung mit der gesamten Wirtschaft. In acht

Kapiteln werden die Voraussetzungen für die Persönlichkeit eines Unternehmers und die der Errichtung einer Industrieanlage, der organisatorische Aufbau der Unternehmung, die Arbeit im Industriebetrieb (I. Arbeitsanalyse und Lohnregelung, II. Werkstattorganisation), die Organisation und Führung des Verkaufs, die Finanzwirtschaft, die Gestaltung und Anwendung des Rechnungswesens und die Betriebswirtschaftspolitik besprochen. Nicht nur ein einzelner Leiter, sondern auch ein aus mehreren Persönlichkeiten zusammengesetztes leitendes Kollegium muß Arbeitsbereitschaft bekunden, um nicht zur Bürokratie zu erstarren. Verantwortungsbereitschaft wird überall da entstehen, wo Wille zur bestmöglichen Erfüllung der gerade gestellten Aufgabe vorhanden ist. Der Verfasser vertritt den einleuchtenden Standpunkt, daß es für jeden Fall eine optimale Betriebsgröße gebe, daß also nicht unbedingt der größte Betrieb

am rationellsten arbeitet. Das sehr gut ausgestattete Buch ist nicht nur für den Neuling in der Betriebsführung eine ausgezeichnete Einführung, sondern dürfte auch für den Erfahrenen eine wertvolle Zusammenstellung sein.

Ch. Schweizer

Achievements in Optics. Von A. BOUWERS. 135 Seiten mit 64 Abbildungen, Verlag Elsevier Publishing Company, Inc., New York und Amsterdam 1946, fl. 6.— kartoniert. — Die in der Reihe «Monographs on the Progress of Research in Holland during the War» erschienene Studie gibt eine Übersicht über optische Arbeiten, die während des letzten Krieges oder kurz zuvor in den Niederlanden ausgeführt wurden. Behandelt werden: Neue optische Systeme, neue optische Instrumente (Mikroskop, Teleskop, Kamera), geometrische und physikalische Optik. H. Mohler

Economie Wirtschaft Economia

Elektrowirtschaft: Hochfrequenzheizung und Infrarotstrahlung

Die von der «Elektrowirtschaft» (Zürich) herausgegebene Zeitschrift «Elektrizitätsverwertung» behandelt in ihrem Doppelheft (11/12, 1946/47) die Hochfrequenzheizung und Infrarotstrahlung. Es handelt sich um die In-extenso-Wiedergabe von acht am 17. Oktober vergangenen Jahres in dieser Gesellschaft gehaltenen Vorträgen:

A. van Sluifers (N. V. Philips, Eindhoven), *Grundlagen der Hochfrequenzheizung*;

H. Baumgartner (AG. Brown, Boveri & Cie., Baden), *Industrielle Anwendung der Hochfrequenz in verschiedenen Fabrikationsprozessen*;

M. Descarsin (Cie des Lampes Mazda, Paris), *Contribution française aux applications industrielles de haute fréquence*;

H. M. Hofer (Standard Telephon und Radio AG, Zürich), *Einige Beispiele der praktischen Anwendung von Hochfrequenzheizung in verschiedenen Gebieten industrieller Produktion*;

G. H. Egri (Budapest), *Verzinnung von Weißblechen mit HF-Heizung und einige Gedanken zur HF-Energieerzeugung*;

P. Schmitt (Zürich), *Der kernlose Mittelfrequenz-Induktionsofen*;

M. Déribéré (Cie des Lampes Mazda, Paris), *Le séchage par rayonnement infrarouge*;

Th. J. J. A. Manders (N. V. Philips, Eindhoven), *Infrarotstrahlung und ihre praktische Anwendung in Industrien*.

Es kann nicht unsere Aufgabe sein, diese Vorträge, welche in erster Linie für Hochfrequenztechniker und Elektroingenieure bestimmt waren, einzeln wiederzugeben. Wir begnügen uns mit der auszugsweisen Wiedergabe der speziell den Chemiker interessierenden Stellen, welche wir noch unter Benutzung weiterer Publikationen ergänzt haben.

Hochfrequenzheizung

Es gibt zwei Arten der Hochfrequenzheizung: die Induktionsheizung und die kapazitive oder dielektrische Heizung.

Die *Induktionsheizung* kommt nur für metallisch leitende Materialien in Frage. Das zu erwärmende Material befindet sich im Magnetfeld einer Spule, durch welche hochfrequen-

ter Wechselstrom fließt. Dadurch werden in dem Material Wirbelströme erzeugt, welche die Erwärmung bewirken. Dazu kommen bei ferromagnetischem Material die durch das ständige Ummagnetisieren auftretenden Hysterisverluste. Letztere verschwinden aber bei höherer Temperatur. Die Induktionsspulen sind aus Kupferrohr gebogen und werden von Kühlwasser durchflossen. Sie passen sich so gut als möglich der Form des zu erwärmenden Werkstückes an.

Die Anwendungen der Induktionsheizung in der Metallindustrie sind sehr mannigfaltig: Schmelzen, Oberflächenhärtung, Hartlöten, Weichlöten, Verzinnen usw.

Man verwendet Frequenzen von 1000 bis 3000 Hz zum Schmelzen und Warmverformen, 3000 bis 10000 Hz zum Schmelzen, Oberflächenhärten und Hartlöten und Frequenzen von 50 kHz bis zu mehreren Megahertz dort, wo es darauf ankommt, die Wärmewirkung genau zu lokalisieren. Eine ganz wichtige Eigenschaft der Induktionsheizung ist, daß die Wärmeentwicklung infolge des «Skin-Effektes» hauptsächlich an der Oberfläche des Werkstückes erfolgt, und man die Einwirkung auf eng begrenzte Stellen der Oberfläche konzentrieren kann. Sehen wir von metallurgischen Laboratorien ab, so kommt diese Art der Heizung für den Chemiker kaum in Frage. Immerhin möchten wir auf die Möglichkeit hinweisen, in Glaskolben eingeschlossene Metallteile durch Induktion zum Glühen zu bringen. Auf diese Weise werden die Elektrodensysteme von Radioröhren gasfrei gemacht.

Im Gegensatz hierzu ermöglicht die *kapazitive oder dielektrische Heizung* das Erwärmen nichtleitender Materialien. Legt man an die Klemmen eines Kondensators Wechselspannung, so entsteht zwischen den Platten ein elektrisches Wechselfeld. Unter dem Einfluß dieses Feldes wird das Dielektrikum periodisch mechanischen Spannungen und Verschiebungen unterworfen. Die Moleküle des Dielektrikums als elektrische Dipole sind bestrebt, sich in die Richtung der ständig wechselnden elektrischen Feldlinien zu stellen. Sie sind also in ständiger Bewegung. Da aber die Elastizität der festen oder flüssigen Dielektrika mehr oder weniger unvollkommen ist, müssen Kräfte überwunden werden, welche diese Bewegung hemmen. Die so verbrauchte Energie geht in Wärme über und erwärmt das Dielektrikum von innen heraus. Eine Überhitzung der Oberfläche, wie sie bei konvektiver Beheizung nicht zu vermeiden ist, findet nicht statt.

Dies erlaubt, Materialien, welche wegen ihrer schlechten Wärmeleitung auf andere Weise nur äußerst langsam

durch und durch erwärmt werden könnten, sehr schnell in ihrer ganzen Masse zu erhitzen. Handelt es sich außerdem um homogenes Material, und ist die Schichtdicke gleichmäßig, so ist auch die Erwärmung sehr gleichmäßig. Außerdem läßt sich die Energiezufuhr sehr genau dosieren.

Es ist aber zu beachten, daß sich chemisch verschiedene Stoffe im gleichen Wechselfeld verschieden stark erwärmen. Es gibt Stoffe, welche kaum warm werden, wie destilliertes Wasser und kaltes Glas. Glas hat nämlich die Eigentümlichkeit, sich erst von einer bestimmten Temperatur ab durch Hochfrequenz erwärmen zu lassen. Trotzdem hat man in der Herstellung von Radoröhren die Hochfrequenz zur Glasbearbeitung herangezogen. In diesem Falle muß das Glas aber auf andere Weise zunächst vorgewärmt werden. In anderen Fällen wieder ändert sich das Verhalten des Dielektrikums beim Austrocknen. Das Verhalten von Substanzen, die man mit Hochfrequenz zu erwärmen wünscht, ist also von Fall zu Fall zu prüfen.

Die im Dielektrikum entwickelte Wärmemenge ist direkt proportional dem «Verlustfaktor» δ und der Dielektrizitätskonstante ϵ , welche beide Materialkonstanten des zu erwärmenden Materials sind. Andererseits ist sie ebenfalls direkt proportional der Frequenz des Wechselfeldes und dem Quadrat der angelegten Spannung.

Für einen aus zwei gleichen, ebenen und parallelen Platten bestehenden Kondensator läßt sich die Kapazität und die Verlustleistung leicht berechnen, und aus diesen die Erwärmung oder die in der Zeiteinheit dem Dielektrikum zugeführte Wärmemenge.

Nahrungsmittelindustrie. Ausgedehnte Anwendung fand die kapazitive Hochfrequenz Trocknung während des Krieges in der amerikanischen Nahrungsmittelindustrie zur Entwässerung von Nahrungsmitteln zwecks Gewichts- und Raumersparnis beim Transport. So wurden aus roh gehacktem Gemüse Tafeln gepreßt und diese in einer Verpackung aus Kraftpapier von innen heraus getrocknet, ohne dabei an irgendeiner Stelle die Temperatur von 54°C zu überschreiten. Bei dieser Trocknungsart wurden die Vitamine geschont, und es trat keinerlei Verhärtung ein. Die mit Wasser wieder aufgeweichten Tafeln ergaben ein vollwertiges Gemüse. Wirtschaftlicher wäre es allerdings, das Gemüse zunächst auf übliche Art bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt von 15% vorzutrocknen, und nur die letzte kritische Phase der Entwässerung mittels Hochfrequenz durchzuführen.

Milchpulver, Kaffee, Tee usw. wurden mit Hochfrequenz nachgetrocknet, um ihre Haltbarkeit zu erhöhen. Ferner verwendete man die Hochfrequenz zum Sterilisieren und zum Abtöten tierischer Schädlinge in Nahrungsmitteln. Letzteres geschah z. T. in fertig abgefüllten Kartonpackungen. Das Problem ist immer das gleiche: mehr oder weniger dicke Schichten von schlecht wärmeleitendem Material werden unter Vermeidung jeder lokalen Überhitzung in kurzer Zeit durch und durch erwärmt. (Diese Angaben stammen größtenteils aus V. W. SHERMAN, *Elektronics in the Food Industry*, Proc. of Institute of Food Technologists, 1944.)

Penicillin. Das für den Chemiker interessanteste Beispiel einer Hochfrequenzanwendung ist das Entwässern von Penicillinlösung. Diese wurde jedoch nur kurz gestreift, so daß wir auf die Originalveröffentlichung (BROWN, BIERWIRTH und HOYLER, Proc. of the Institute of Radio Engineers, Februar 1946) zurückgreifen müssen.

Penicillin wird in verdünnter wäßriger Lösung erhalten, welche sehr temperaturempfindlich ist. Die Entwässerung zerfällt in zwei Arbeitsgänge: die Konzentration bis zu einem Gehalt von 100 000 Penicillineinheiten pro cm^3 und das Eintrocknen dieser konzentrierten Lösung in den Ver-

sandflaschen. Zur Vorkonzentration verwendet man ein «Shelling» genanntes Gefriertrockenverfahren. Kleine Mengen Lösung kommen in relativ große Flaschen, welche in einer Kältemischung gedreht werden, bedarf, daß sich die gefrorene Lösung als dünne Schale an der Innenwand der Flaschen ansetzt. Dann kommen etliche Tausend solcher Flaschen in einen Vakuumbehälter.

Wie wir aus einer anderen Publikation (High Vacuum Processing, American Exporter-Industrial, August 1946, ohne Autorenangabe) ersehen, befindet sich in der Hochvakuumkammer ein rotierender Kühler, auf welchem sich der Wasserdampf als Eis niederschlägt. Dieses Eis wird durch einen Schaber kontinuierlich abgekratzt und sammelt sich in einem Eisbehälter, welcher beim Neubeschicken des Apparates periodisch geleert wird. Nach verschiedenen Angaben liegt die Arbeitstemperatur bei -18 bis -19°C , und das Verdampfen des Eises dauert zwischen 8 und 20 Stunden.

Sehr im Gegensatz zu dieser langen Behandlung bei niedriger Temperatur wird beim Hochfrequenzverfahren die gefroren angelieferte Penicillinlösung geschmolzen und das überschüssige Wasser bei einem Vakuum von etwa 10 mm schnell herausdestilliert. Bei diesem Druck ist der Siedepunkt des Wassers $+10^{\circ}\text{C}$. Eine Versuchsanlage mit 2 kW Leistung und einer Frequenz von 28 Megahertz brauchte zum Eindampfen von 1000 cm^3 auf 100 cm^3 8 Minuten. Diese robuste, aber kurze Behandlung schädigt die Wirksamkeit des Penicillins nicht mehr als die langwierige Behandlung bei niedriger Temperatur.

Es scheint nicht der Falle zu sein, daß das Hochfrequenz-trockenverfahren das ältere Gefriertrockenverfahren verdrängt hat. In einer jüngeren Veröffentlichung (American Exporter-Industrial, August 1946, ohne Autorenangabe) wird angegeben, 90 Prozent des überhaupt hergestellten Penicillins werde nach dem Gefriertrockenverfahren im Hochvakuum entwässert. Dort heißt es auch, dasselbe Verfahren diene zum Eindicken von Citrusfruchtsäften. Das Gefriertrockenverfahren muß also im Großbetrieb nicht so überaus umständlich sein, wie das bei der Beschreibung erscheint.

Preßmassen. Umwälzend wirkte die Hochfrequenzheizung in der Industrie der Preßmassen. Diese bestehen aus einem Füllmaterial wie Cellulose und einem Vorkondensat eines durch Wärme härtbaren Kunstharzes wie z. B. Phenol-Formaldehyd. Ursprünglich füllte man diese Mischung als Preßpulver in die Formen ein und preßte unter hohem Druck. Die Polymerisation des Kunstharzes erfolgte durch die Wärme der heißen Formen. Jetzt formt man zunächst «Preßpillen», deren jede gerade zum Füllen der vorgesehenen Form ausreicht und wärmt diese Preßpillen mit Hochfrequenz vor. Auf diese Weise wird die Polymerisation des Kunstharzes eingeleitet, und in einem gewissen Stadium wird die Masse so weich und so schmiegsam, daß sie sich mit viel geringerem Druck in die Form pressen läßt. Dadurch wird die Produktion beschleunigt und die Formen sehr geschont. Überdies erfolgt die Härtung des Kunstharzes, welche durch das Vorwärmen bereits eingeleitet ist, durch die ganze Masse hindurch und nicht nur von der Oberfläche aus wie beim Pressen in heißen Formen. Man hat also die Möglichkeit, massive oder dickwandige Preßlinge herzustellen, während man beim früheren Verfahren gezwungen war, die Gegenstände möglichst dünnwandig zu halten.

Ein ganz ähnliches Problem ist die Herstellung von mit Kunstharz gebundenem Sperrholz, die Herstellung von Profilen und überhaupt die Kunstharzverleimung in der Holzindustrie, mit dem Unterschiede, daß hier die zu erwärmenden Stücke erheblich größer sind.

Laboratorium. Von den Anwendungsmöglichkeiten der kapazitiven Hochfrequenz im Laboratorium, die uns besonders interessiert, war in keinem der Vorträge die Rede. Wir haben uns deswegen erkundigt und wurden von verschiedenen Seiten auf die Hochfrequenzgeneratoren von 1 oder 2 kW Leistung, wie sie für die Preßkörper- und Holzindustrie serienmäßig gebaut werden, hingewiesen. Kleinere Generatoren interessieren die Konstruktionsfirmen nicht, solange sie noch einzeln angefertigt werden müssen, können aber von jedem Radiomechaniker oder geschickten Bastler nach den Angaben der Röhrenfabrikanten zusammengesetzt werden. Nachstehende Schaltskizze (Abb. 1) verdanken wir der Philips Lampen AG. in Zürich.

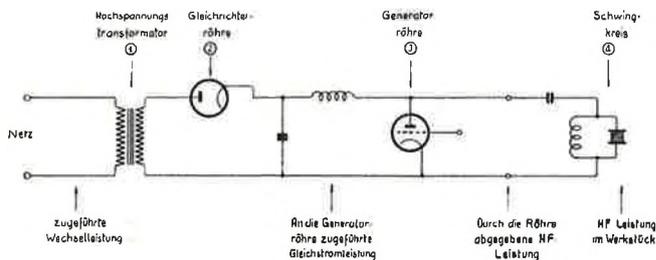


Abb. 1

Schaltskizze für kleineren Generator

Infrarotstrahlung

Wir bezeichnen als Infrarot die längeren Wellen jenseits des sichtbaren Rot, also von etwa 8000 \AA an aufwärts. Eine genaue Grenze gegen das sichtbare Licht läßt sich nicht angeben, weil es sehr auf das Auge und auf die Umstände ankommt, wie weit ins Infrarot hinein das rote Ende des Spektrums reicht. Hauptquelle für Infrarot sind glühende feste Körper. Diese geben ein kontinuierliches Emissionsspektrum mit einem Maximum, welches je nach der Temperatur des glühenden Körpers bei verschiedenen Wellenlängen liegt. Nachstehende Abb. 2 gibt das Verhältnis für verschiedene Strahler an. Der Maßstab der Kurven ist so gewählt, daß die Gesamtemission für alle vier den gleichen Energiegehalt hat.

Der «schwarze Körper» ist bekanntlich eine Fiktion. (Einen Körper, welcher Licht aller Wellenlängen und auch Ultraviolett und Infrarot zu 100 % verschluckt, gibt es nicht. Als Annäherung verwendet man einen Hohlkörper mit glühenden Wänden.) Er läßt sich am ehesten realisieren durch einen beidseitig abgeschlossenen Hohlzylinder mit kleiner Öffnung, dessen Innenflächen mit einem Material von hohem Absorptionsvermögen ausgekleidet sind. Bei Beleuchtungslampen wählt man die Temperatur so hoch, wie das eben mit der Lebensdauer der Lampe vereinbar ist, weil dadurch die Lichtausbeute steigt und das Licht weißer wird. Beim Trockenstrahler kommt es auf die Lichtausbeute nicht an, der interessante Teil ist die Strahlung von etwa $10000\text{--}20000 \text{ \AA}$, also der dem sichtbaren Rot näherliegende Teil des Infrarot.

Hauptanwendung der Infrarotstrahlung ist das Trocknen einerseits von Lacken und Firnissen, andererseits von wasserhaltigem Material. In beiden Fällen kommt es auf zweierlei an: erstens, daß die Strahlung die Fähigkeit

hat, bis zu einer gewissen Tiefe in das zu trocknende Material einzudringen, und zweitens, daß ein erheblicher Anteil der eingedrungenen Strahlung absorbiert und in Wärme umgesetzt wird. Es kommt also auf die Natur des zu erwärmenden Körpers an. Bei weitem die umfangreichste Anwendung finden die Trockenstrahler zum Trocknen und Einbrennen von Lacken, besonders in der Automobilindustrie. Es ergab sich jedoch, daß bei weitem nicht alle Lacksorten sich auf diese Weise trocknen

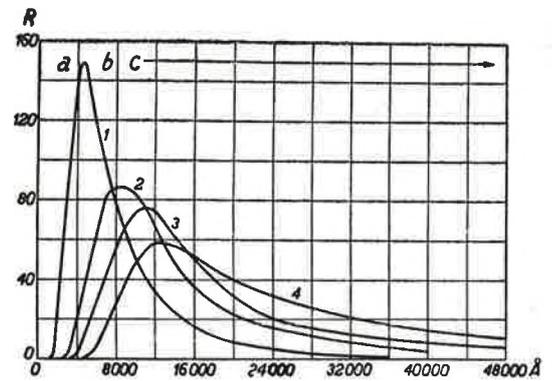


Abb. 2

- a) Ultraviolett, b) sichtbares Licht, c) Infrarot
 1) Schwarzer Körper bei $6000 \text{ }^\circ\text{K}$
 2) Glühfaden der Photolita-N-Lampe ($3500 \text{ }^\circ\text{K}$)
 3) Spirale einer 100-W-Bi-Arlitalampe ($2800 \text{ }^\circ\text{K}$)
 4) Spirale eines Trockenstrahlers von 250 W ($2200 \text{ }^\circ\text{K}$)

lassen. Ungeeignet sind Öllacke, gut geeignet Akrylharz-lacke und die von verschiedenen Firmen speziell für Infrarottrocknung hergestellten Lacke. Bei Verwendung geeigneter Lacke wird die Trockenzeit gegenüber dem Trocknen in anderweitig beheizten Lackieröfen sehr erheblich herabgesetzt, was besonders für Massenfabrication wichtig ist. Außerdem hat man den Vorteil, daß nicht der ganze Gegenstand, sondern nur die Lackschicht auf die erforderliche Temperatur gebracht wird. So wurde es möglich, bei der Fabrication von Autos am laufenden Band den Lack erst nach dem Einbau der Polster einzubrennen. Es handelt sich aber bei der Beschleunigung des Trocknens um keine katalytische Wirkung des Infrarot, sondern um eine reine Temperaturwirkung. Die Lackschicht wird tatsächlich heißer als bei der Ofentrocknung.

Das zweite große Anwendungsgebiet der Infrarotstrahlung ist das Trocknen wasserhaltigen Materials. Hierher gehören die verschiedenen Anwendungen in der Textilindustrie, in der Landwirtschaft und in der Nahrungsmittelindustrie, also das Trocknen von losem Fasermaterial, Stückware, Flachs, Gras und Gemüsen. Das Verdampfen von 1 kg Wasser erfordert 1 kWh. Die Anlage kommt eher billiger zu stehen als eine Trockenanlage mit festen oder flüssigen Brennstoffen und hat den großen Vorteil, beim Einschalten sofort betriebsbereit zu sein, ohne jeden Zeitverlust zum Anheizen. Andererseits kann man es leicht so einrichten, daß die Lampen bei jedem Unterbruch der Materialförderung automatisch erlöschen, so daß Überhitzungen vermieden werden. E. Herzog

Nouveaux brevets suisses	Neue Schweizer Patente	Nuovi brevetti svizzeri
---------------------------------	-------------------------------	--------------------------------

(Nach den Mitteilungen des eidgenössischen Amtes für geistiges Eigentum)

Erste Hälfte Mai 1947

Zusatzpatente

Kl. 24 a, Nrn. 248681/82 (244021). 5. XII. 44. Verfahren zur Herstellung eines Hydrophobierungsmittels. J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 36 o, Nrn. 248683/84 (243596). 7. VI. 44. Verfahren zur Herstellung eines neuen Kondensationsproduktes. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 36 o, Nr. 248685 (244048). 13. IX. 44. Verfahren zur Herstellung eines neuen Polyglykolesters. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 36 o, Nr. 248686 (244048). 13. IX. 44. Verfahren zur Herstellung eines neuen Ölsäurepolyglykolesters. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 36 o, Nr. 248687 (244048). 13. IX. 44. Verfahren zur Herstellung eines neuen Stearinsäurepolyglykolesters. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 36 q, Nr. 248688 (243602). 14. II. 46. Verfahren zur Herstellung eines Zwischenproduktes. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 37 a, Nrn. 248689 bis 248696 (243333). 25. V. 44. Verfahren zur Herstellung eines metallisierbaren Polyazofarbstoffes. J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 37 a, Nrn. 248697 bis 248698 (243603). 13. II. 45. Verfahren zur Herstellung eines metallisierbaren Disazofarbstoffes. Sandoz AG. Basel.

Kl. 37 a, Nrn. 248699 bis 248705 (244051). 22. III. 45. Verfahren zur Herstellung eines kupferhaltigen Disazofarbstoffes. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 37 a, Nrn. 248706 bis 248708 (244053). 21. VI. 45. Verfahren zur Herstellung eines Trisazofarbstoffes. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Zweite Hälfte Mai 1947

Kl. 3 c, Nr. 248720. 13. VI. 44. Verfahren zur Schädlingsbekämpfung. J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 3 c, Nr. 248721. 7. V. 45. Verfahren zur Herstellung eines zum Schutze von pflanzlichen Produkten gegen Schädlingsbefall geeigneten Packmaterials. J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 4 b, Nr. 248726. 24. VI. 46. Kunststeinplatte. Wilhelm Fux, Wien. Priorität: Österreich, 6. II. 46.

Kl. 6 c, Nr. 248730. 11. III. 46. Verdichtungsapparat. Gesellschaft der Ludw. von Roll'schen Eisenwerke AG., Gerlafingen.

Kl. 8 b, Nr. 248735. 29. XII. 45. Verfahren zur Herstellung von frostbeständigem Beton oder Mörtel. Kaspar Winkler & Cie., Zürich-Altstetten.

Kl. 8 c, Nr. 248736. 14. VIII. 43. Schlammrührer. Einar Ronne, Kopenhagen. Priorität: Deutsches Reich, 16. IX. 42.

Kl. 8 c, Nr. 248737. 9. III. 46. Tunnelofen mit einem Transportband. N. V. Philips' Gloeilampenfabriken, Eindhoven. Priorität: Niederlande, 15. V. 44.

Kl. 9 a, Nr. 248738. 5. IV. 45. Verfahren zur Verhütung von Schäden an Wasser enthaltenden Gegenständen beim Einfrieren des Wassers und Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens. Frederick Charles August, Shirley und Frank Stone, Sanderstead (Surrey, Großbritannien). Prioritäten: Großbritannien, 12. VIII. 40 u. 7. VIII. 41.

Kl. 11 a, n° 248742. 17. VIII. 43. Procédé pour la fusion continue de mélanges vitrifiables et l'affinage du verre

formé par chauffage électrique, et four pour la mise en œuvre de ce procédé. Société à responsabilité limitée dite: «Multifours», Montrouge (Seine, France). Priorité: France, 26. VIII. 42.

Kl. 11 a, n° 248743. 26. I. 45. Procédé pour la fabrication de verre et installation pour la mise en œuvre du procédé. Electroverre Romont S.A., Romont. Priorité: France, 27. I. 44.

Kl. 11 a, n° 248744. 4. V. 45. Procédé pour la fusion des matières vitrifiables et leur affinage, lors de la fabrication du verre, et four pour la mise en œuvre de ce procédé. Electroverre Romont S.A., Romont. Priorité: France, 5. V. 44.

Kl. 11 a, n° 248745. 16. VI. 45. Procédé pour l'utilisation de la chaleur contenue dans les fumées à leur sortie d'au moins un four. Electroverre Romont S.A., Romont. Priorité: France, 22. V. 44.

Kl. 11 b, Nr. 248746. 13. VII. 38. Verfahren zum Färben von Glasfasern und nach demselben gefärbte Glasfaser. Naamlooze Vennootschap Maatschappij tot Beheer en Exploitatie van Octrooien, Den Haag (Niederlande). Priorität: Ver. St. v. A., 16. VII. 37.

Kl. 11 b, Nr. 248747. 26. VII. 43. Einrichtung zum Aufbringen einer Überzugsschicht auf eine optisch wirksame Fläche. Ernst Leitz GmbH., Wetzlar. Priorität: Deutsches Reich, 1. VIII. 42.

Kl. 12 b, Nr. 248748. 16. XI. 44. Verfahren für die Herstellung von Briketts aus organischen Stoffen und Anlage zur Ausübung dieses Verfahrens. Dr. Karl Peschek, Chemiker, Wien.

Kl. 14 d, n° 248750. 23. VIII. 45. Procédé pour l'épuration des gaz en composés hydrogénés de métalloïdes solides. Solvay & Cie., Bruxelles. Priorité: Belgique. 31. XII. 43.

Kl. 18 a, n° 248770. 16. XI. 45. Filière pour soie artificielle. A. Bolle-Tombet, Genève.

Kl. 18 b, Nr. 248771. 7. XI. 45. Verfahren zum Spinnen sehr starker Viscosefäden. N. V. Onderzoekingsinstituut «Research», Velperweg 76, Arnhem (Niederlande).

Kl. 24 a, Nr. 248780. 18. VIII. 43. Verfahren, um aus tierischen, pflanzlichen und Kunstfasern hergestellte Erzeugnisse gegen Säuren, Basen und andere feste, flüssige oder gasförmige Chemikalien beständig zu machen. Mario Caiozzo, Turin. Priorität: Italien, 28. VIII. 42.

Kl. 28 c, Nr. 248787. 24. II. 44. Verfahren zur Herstellung von Formlingen aus Trockenmilch. Frieda Brandl, Wien. Priorität: Deutsches Reich, 16. IV. 42.

Kl. 28 c, Nr. 248788. 15. III. 45. Verfahren zum Konservieren von gegen Oxydation empfindlichen Produkten. Johan Ernst Nyrop, Hellerup-Kopenhagen.

Kl. 29 b, n° 248789. 18. IV. 45. Moulin centrifuge. André Jordan-Mayet, industriel, La Sarraz.

Kl. 32 f, Nr. 248791. 15. IV. 43. Verfahren zur Gewinnung von zur menschlichen Ernährung geeigneter Primastärke, Sekundastärke und von Eiweiß aus giftigen, geschmacklich minderwertigen Samenarten. Dr. Emil Munz, Bottighofen.

Kl. 34 b, n° 248792. 15. II. 44. Procédé pour la conservation de viande et viande obtenue d'après ce procédé. Westinghouse Electric & Manufacturing Company, East Pittsburgh, et H. C. Bolack Co. Inc., Brooklyn, New-York (E.-U. d'Am.).

Kl. 36 e, n° 248794. 7. I. 46. Emulsionneur. James Balissat, Territet, et Albert Kauert, Montreux.

Kl. 36 f, Nr. 248795. 20. VI. 46. Heber. Hans Heer, St. Niklausen (Luzern).

Kl. 36 g, Nr. 248796. 5. VI. 44. Verfahren zum Beheizen der Autoklaven einer Autoklavanlage und Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens. László Heller, Budapest. Priorität: Ungarn, 30. VI. 43.

Kl. 36 i, Nr. 248797. 7. VI. 45. Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure, insbesondere in Kleinanlagen, und Anlage zur Ausführung des Verfahrens. Oskar Supino, Ing., Zürich.

Kl. 36 m, Nr. 248798. 26. VIII. 43. Verfahren zur Herstellung von Aluminiumhydrat. Aktieselskapet Norsk Aluminium Company, Oslo (Norwegen).

Kl. 36 m, Nr. 248799. 26. VIII. 43. Verfahren zur Herstellung von Natriumaluminat. Aktieselskapet Norsk Aluminium Company, Oslo (Norwegen).

Kl. 36 o, Nr. 248800. 28. VI. 45. Verfahren zur Herstellung eines 4-Chlor-benzolsulfonamides. J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 36 o, Nr. 248801. 18. X. 45. Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsproduktes. F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 36 o, Nr. 248802. 3. XII. 45. Verfahren zur Herstellung von Ribose. F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel. Priorität: Ver. St. v. A., 30. IX. 43.

Kl. 36 p, Nr. 248803. 2. V. 46. Verfahren zur Herstellung heterocyclischer Sechsringverbindungen mit einem Stickstoffatom im Ring. N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag. Priorität: Niederlande, 25. II. 44.

Kl. 36 q, Nr. 248804. 7. V. 46. Verfahren zur Herstellung sekundärer Amine. N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag. Priorität: Niederlande, 28. III. 44.

Kl. 37 a, Nr. 248805. 27. XII. 45. Verfahren zur Herstellung eines Azofarbstoffes der Pyrazolonreihe. J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 37 a, Nr. 248806. 27. XII. 45. Verfahren zur Herstellung eines Polyazofarbstoffes der Pyrazolonreihe. J. R. Geigy AG., Basel.

Cl. 42, n° 248807. 15. XI. 43. Procédé d'attaque des phosphates naturels. Société Anonyme des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny et Cirey, Paris 8^e. Priorität: France, 20. XI. 42.

Kl. 61, Nr. 248848. 23. VIII. 45. Verfahren und Gerät zur Anzeige von Temperaturen. Algu AG., Wädenswil, Wädenswil.

Kl. 62, Nr. 248849. 5. XI. 43. Verfahren zur Bestimmung der Eigenspannung von Gegenständen auf röntgenographischem Wege. Dräger-Gesellschaft mbH., Wien. Priorität: Deutsches Reich, 16. X. 42.

Kl. 67, Nr. 248856. 19. II. 46. Verfahren zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes eines Körpers durch Abwägen und Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens. Zürcher Papierfabrik a. d. Sihl AG., Zürich.

Kl. 76, Nr. 248873. 26. X. 42. Aluminium-Magnesium-Zink-Legierung. Wieland-Werke Aktiengesellschaft, Ulm-Donau. Priorität: Deutsches Reich, 6. IX. 41.

Kl. 76, Nr. 248874. 13. VII. 45. Verfahren zur Herstellung von Wolframkörpern hoher Dichte. Max Gloor, Fabrikant, Aarau, und Dr. Fritz Koref, Chemiker, Wettingen.

Cl. 81, n° 248891. 15. X. 45. Dispositivo per la trazione di tubi e profilati in materiale plastico uscenti da presse o trafilati ad estrusione. Società per Azioni Lavorazione Materie Plastiche, Torino. Priorität: Italia, 29. III. 44.

Kl. 85 b, Nr. 248893. 11. XII. 44. Schmirgelband und Verfahren zu dessen Herstellung. Samuel Wilkinson Dronsfeld, Wilmslow (Cheshire), und Dronsfeld Brothers Limited, Atlas Works, Oldham (Lancashire, Großbritannien). Priorität: Großbritannien, 1. I. 44.

Cl. 91, n° 248898. 28. XII. 45. Procedimento per la decorazione a colori di oggetti in resina sintetica. Società Paravinil, Milano. Priorität: Italia, 11. I. 45.

Kl. 108 c, Nr. 248934. 20. II. 46. Apparat zum Schnellge-

frieren von Gütern. Escher Wyß Maschinenfabriken Aktiengesellschaft, Zürich.

Kl. 116 h, Nr. 248964. 6. XI. 44. Verfahren zur Herstellung eines neuen, synthetischen oestrogenen Mittels. Imperial Chemical Industries Limited, London.

Kl. 116 h, Nr. 248965. 7. I. 46. Verfahren zur Herstellung von 5-Sulfanilamido-3,4-dimethyl-isoxazol. F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel. Priorität: Ver. St. v. A., 11. VII. 44.

Zusatzpatente

Kl. 36 o, Nrn. 249001 bis 249004 (243597). 13. VII. 44. Verfahren zur Herstellung eines neuen Amidderivates. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 36 p, Nr. 249005 (243598). 13. VIII. 43. Verfahren zur Herstellung einer neuen quaternären Pyridiniumverbindung. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 36 q, Nr. 249006 (243598). 13. VIII. 43. Verfahren zur Herstellung einer neuen quaternären Trimethylammoniumverbindung. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 36 q, Nr. 249007 (243598). 13. VIII. 43. Verfahren zur Herstellung einer neuen quaternären Ammoniumverbindung. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 37 a, Nrn. 249008 bis 249009 (243336). 12. II. 45. Verfahren zur Herstellung eines metallisierbaren Disazofarbstoffes. Sandoz AG., Basel.

Kl. 37 a, Nr. 249010 (243336). 12. II. 45. Verfahren zur Herstellung eines metallisierbaren Trisazofarbstoffes. Sandoz AG., Basel.

Kl. 37 a, Nrn. 249011 bis 249033 (244049). 6. X. 44. Verfahren zur Herstellung eines esterartigen Azofarbstoffderivates. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 116 h, Nrn. 249036 bis 249043 (234452). 20. III. 44. Verfahren zur Darstellung eines basischen Esters einer 1-Arylcycloalkyl-1-carbonsäure. J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 116 h, Nrn. 249044 bis 249055 (242245). 20. III. 44. Verfahren zur Darstellung eines basischen Amids einer 1-Arylcycloalkyl-1-carbonsäure. J. R. Geigy AG., Basel.

Erste Hälfte Juni 1947

Kl. 3 c, Nr. 249067. 13. VII. 45. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 3 c, Nr. 249068. 4. XII. 45. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 11 a, Nr. 249082. 12. XII. 45. Verfahren zur Herstellung runder Glaskörper von erhöhter Lichtbrechung für Beleuchtungszwecke. Fredrik Wilhelm Anton Kurz, Nybro (Schweden). Prioritäten: Schweden, 14. XI. 44 und 5. VI. 45.

Kl. 14 b, Nr. 249083. 14. II. 45. Azetylenentwickler. Anton Bueler, Ibach-Schwyz.

Kl. 30 b, n° 249109. 21. II. 46. Procédé de fabrication d'une pâte alimentaire. Albert Regamey, Vevey.

Kl. 36 a, Nr. 249110. 28. XI. 45. Vorrichtung zum Schmelzen von Talg im Vakuum, zum Desodorisieren und Entsäuren von Fetten, und zum Eindampfen von stark schäumenden Flüssigkeiten. Technochemie AG., Zürich.

Kl. 36 c, Nr. 249111. 28. XI. 45. Verfahren und Vorrichtung zur Entfernung von flüchtigen Lösungsmitteln aus den damit behandelten Stoffen. Dr. Egon Böhm, Chemiker, und Technochemie AG., Zürich.

Kl. 36 d, Nr. 249112. 20. VII. 44. Verfahren zum Reinigen von Flüssigkeiten. N.V. Algemeene Norit Maatschappij, Amsterdam. Priorität: Niederlande, 30. IV. 44.

Kl. 36 d, Nr. 249113. 18. IX. 45. Filterkerze. Koehler, Boßhardt & Co., Basel.

Kl. 36 d, Nr. 249114. 26. I. 46. Filterplatte für Filterpressen. Koehler, Boßhardt & Co., Basel. A. Ebert

Aufgaben und Probleme der neuzeitlichen Elektrochemie

I. Die kathodische Abscheidung der Metalle aus wäßrigen Lösungen und ihre praktische Anwendung in der Galvanotechnik

Von Prof. Dr. Fr. Müller, Zürich

Einleitung

Die Entwicklung der theoretischen und angewandten Elektrochemie hat bekanntlich seit Beendigung des ersten Weltkrieges einen ungewöhnlich starken und raschen Aufschwung genommen. Schon 1937 wurden mehr als 10 % der gesamten elektrischen Energieerzeugung der Welt für elektrochemische Zwecke verbraucht. Die Erfordernisse des zweiten Weltkrieges brachten eine weitere Steigerung. In den Vereinigten Staaten und Kanada betrug 1943 der elektrochemische Anteil der Energieerzeugung 60 Milliarden kWh im Jahr, das waren mehr als 20 % der elektrischen Gesamtenergie und 12mal mehr als 1926. In der Schweiz liegt auch heute noch im Jahresdurchschnitt der Verbrauch an elektrischer Energie für die elektrochemische Industrie wesentlich über 10 % der Gesamtenergieerzeugung.

Der Anreiz für die Entwicklung elektrochemischer Verfahren ist einmal im wesentlichen dadurch gegeben, daß verschiedene wichtige Produkte entweder überhaupt nur elektrochemisch bzw. elektrothermisch erzeugt werden können bzw. auf rein chemischem oder metallurgischem Wege nur in ungenügendem Reinheitsgrad zu erhalten sind (wie beispielsweise die Leichtmetalle, gewisse Ferrolegierungen, Carbide, auch reinstes Kupfer und Zink usw.). Zum anderen ist die dauernde Verbesserung und Intensivierung bestehender Verfahren und die Entwicklung neuer Prozesse vor allem darauf zurückzuführen, daß die Entwicklung der Elektrochemie von jeher eine erfolgreiche enge Zusammenarbeit und gegenseitige Befruchtung von wissenschaftlicher Forschung und industrieller Auswirkung gepflegt hat. Es soll im folgenden versucht werden, zunächst an einem Ausschnitt des großen Gebietes ein Bild dieser Zusammenhänge zu geben und auf die Bedeutung und Entwicklungsmöglichkeiten neuzeitlicher elektrochemischer Aufgaben hinzuweisen.

Nach der üblichen — nicht ganz exakten und zudem unvollständigen, doch für einen Überblick durchaus genügenden — Begriffsbestimmung beschäftigt sich die Elektrochemie einerseits mit allen Umwandlungen von chemischer in elektrische und umgekehrt andererseits mit den Umwandlungen von elektrischer in chemische Energie. Man hat auch

die elektrothermischen Verfahren in das Gesamtgebiet der Elektrochemie eingerechnet, obwohl es sich bei diesen nicht um die eigentliche elektrolytische, d. h. zerlegende, sondern um die thermische Wirkung des elektrischen Stromes handelt. Man kann dann die elektrochemischen Verfahren etwa in folgende Hauptgruppen einordnen (Tab. 1).

Von diesen Gruppen ist die zweite, die sich mit der Umwandlung von elektrischer in chemische Energie befaßt, an Umfang und Produktionswert der ersten um Größenordnungen überlegen. Daher sind ihre Grundlagen und technischen Anwendungen auch wesentlich intensiver durchforscht worden als diejenigen der ersten Gruppe der galvanischen Stromerzeugung. Doch hat man sich in den letzten beiden Jahrzehnten aus verschiedenen wichtigen Gründen forschungs- und entwicklungsmäßig dieses Gebietes wesentlich mehr angenommen.

Die Bedeutung der theoretischen Elektrochemie im Rahmen der allgemeinen physikalischen Chemie braucht heute nicht mehr besonders hervorgehoben zu werden. Deren Befruchtung schon in ihrer klassischen Entwicklungszeit, wie sie beispielsweise in der Theorie der elektrolytischen Dissoziation an Namen wie ARRHENIUS, VANT'HOFF, OSTWALD, NERNST u. a., später in der Theorie der starken Elektrolyte — DEBYE-HÜCKEL, BRÖNSTEDT, HARNED usw. — geknüpft ist, war seitdem unverkennbar. In neuerer Zeit sei allein an die für die chemische Thermodynamik und gesamte technische Chemie so wichtige Ermittlung von Standarddaten für Gleichgewichtskonstanten bzw. freie Bildungsenergien aus Messungen elektromotorischer Kräfte erinnert¹. Auch die analytische Chemie hat eine große Zahl elektrochemischer Meßmethoden nutzbringend einführen können — eigentliche Elektroanalyse, potentiometrische, konduktometrische und polarographische Methoden.

Im Rahmen eines Überblicks wollen wir uns im folgenden darauf beschränken, in einem Ausschnitt aus einem besonders wichtigen Teilgebiet, nämlich der Abscheidung der Metalle an der Kathode aus wäßrigen Elektrolyten Grundlagen, Anwendungen und Probleme zu skizzieren, soweit sie das Gebiet der Galvanotechnik betreffen.

¹ FR. MÜLLER, Z. angew. Chem. 54, 361 (1941).

Tabelle 1

A. Umwandlung von chemischer Energie in elektrische Energie		BEISPIELE
«Galvanische Stromerzeugung»		Primärelemente und Akkumulatoren, Lokalelemente bei den Korrosionserscheinungen
B. Prozesse, bei denen durch Zufuhr elektrischer Energie chemische Vorgänge veranlaßt werden		
B 1 In wäßriger (bzw. nichtwäßriger) Lösung		
B 11 Elektrometallurgische Verfahren		BEISPIELE
B 111 Mit unlöslichen Anoden (elektrolytische Verarbeitung von Erzen)		Kupfer, Zink usw.
B 112 Mit löslichen Anoden (elektrolytische Raffination)		Kupfer, Silber, Gold usw.
B 12 Galvanotechnische Verfahren		
B 121 Galvanostegie		Verchromen, Vernickeln, Verzinken, elektrolytische Abscheidung von Legierungen usw.
B 122 Galvanoplastik		Herstellung von Klischees, Matrizen usw.
B 123 Anodische Vorgänge bei Metallen		Anodischer Schutz von Leichtmetallen, elektrolytisches Polieren usw.
B 13 Nichtmetallische Elektrolyse		Gewinnung von Wasserstoff und Sauerstoff, Chlor, Ätzalkalien, Hypochloriten und Chloraten, Wasserstoffsperoxyd, organische Elektrochemie
B 14 Elektroosmotische (kataphoretische) Verfahren .		Elektroosmotische Wasserreinigung, Torfentwässerung, Gerbung, Abscheidung von Gummi, Kunststoffen usw. auf Metallen
B 2 In geschmolzenen Elektrolyten		
B 21 Elektrometallurgische Verfahren		Gewinnung (und Raffination) von Aluminium, Magnesium, Natrium, Calcium, Beryllium usw.
B 22 Andere Schmelzflußelektrolysen		Galvanotechnische Verfahren im Schmelzfluß, Herstellung von Metallpulvern
B 3 Elektrothermische Verfahren		
B 31 Metallische Produkte		Ferrolegerungen, Elektrostahl, Silicium, Zink, Magnesium usw.
B 32 Andere Produkte		Calciumcarbid, Siliciumcarbid, Phosphor, Graphit, Schwefelkohlenstoff usw.
B 4 Elektrochemische Gasreaktionen		Ozon, Stickstoffbindung, Gleichrichter usw.

Grundlagenforschung der kathodischen Metallabscheidung

Die kathodische Abscheidung der Metalle besitzt zwei große technische Anwendungsgebiete (Tabelle 1, B 11, B 12, B 2), nämlich die elektrometallurgischen und die galvanotechnischen Verfahren. Das Wesen des kathodischen Abscheidungs Vorganges ist bei beiden Verfahren im Prinzip das gleiche. Der praktische Unterschied besteht u. a. darin, daß man in der Galvanotechnik auf dünne, porenfreie bzw. möglichst porenarme Niederschläge großer Haftfestigkeit und für den Verwendungszweck möglichst günstiger Oberflächenstruktur hinarbeitet, während es sich in der Elektrometallurgie meist um die Gewinnung starker, leicht vom Grundmetall abziehbarer Überzüge handelt. Daraus ergeben sich Verschiedenheiten der Abscheidungsbedingungen in ihrer Abhängigkeit von Elektrolytzusammensetzung, Vorbehandlung des Grundmetalls, Stromdichte und mancher anderer Faktoren.

Der kathodische Grundvorgang der Metallabscheidung erscheint auf den ersten Blick überaus einfach,

wenn man etwa die Abscheidung eines Kupferions an der Kathode schematisch nach:



betrachtet. In Wirklichkeit sind unsere Kenntnisse über den inneren Mechanismus der Kathodenvorgänge trotz sehr vieler Untersuchungen noch sehr lückenhaft. Wir können noch keinen sicheren Aufschluß geben über die Teilprozesse, die sich auf dem Weg abspielen, den das in der Lösung hydratisiert anwesende Metallion auf seinem Weg bis zum endgültigen Einbau in das Metallgitter der Kathode zurücklegt. Das abgeschiedene Metall besteht ja ebenfalls aus Ionen (und Elektronen), die nur zum Unterschied zu denen der Lösung nicht mehr frei beweglich sind und vorher noch dehydratisiert werden müssen.

Man hat sich in den letzten Jahrzehnten im wesentlichen zwei Vorstellungen über den Mechanismus der kathodischen Metallabscheidung gemacht²: nach der älteren, besonders von KOHLSCHÜTTER entwickelten Ansicht werden die Kationen in der Grenzschicht Ka-

² FR. MÜLLER, Z. Elektrochem. 43, 812 (1937).

thode/Elektrolyt durch Zufuhr von Elektronen direkt in «Atome» übergeführt, die weitere Abscheidung wird dann mit einem Kristallisationsprozeß in Parallele gesetzt, bei dem das Geschwindigkeitsverhältnis der sich folgenden Teilvorgänge der Bildung der ersten Keime und deren Weiterwachstum von maßgeblicher Bedeutung insbesondere für die Struktur der abgeschiedenen Metalle ist. Nach der anderen insbesondere auf die Arbeiten VOLMERS zurückgehenden Anschauungen werden die hydratisierten Metallionen als solche in die «Doppelschicht» eingelagert. Bei weiterem Anstieg der Polarisation erfolgen Dehydratation und Einordnung in das Metallgitter der Kathode gleichzeitig. Bestimmend für die Geschwindigkeit und damit auch für das Kathodenpotential sind nach dieser Ansicht die mit der Einordnung in das Gitter verknüpften Hemmungerscheinungen. Schließlich sind in neuerer Zeit vor allem durch GURNEY durch Anwendung quanten- und wellenmechanischer Betrachtungen Versuche zur Deutung des Mechanismus der kathodischen Metallabscheidung unternommen worden, bei denen neben der Hydratationsenergie das Ionisierungspotential bzw. die Austrittsenergie usw. mehr als bisher berücksichtigt werden.

Um den inneren Mechanismus der kathodischen Metallabscheidung weiter aufzuklären, ist es unbedingt erforderlich, einen tieferen Einblick in den Bau der «Doppelschicht» an der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt zu gewinnen. Nicht nur auf der Metallseite dieser Schicht sind noch viele Fragen zu klären, die z. B. mit der Einordnung der dehydratisierten Metallionen in das Gitter des Grundmetalles in Abhängigkeit von dessen chemischer Beschaffenheit, physikalischen Oberflächenstruktur und vielen anderen Faktoren zusammenhängen, sondern vor allem auf der Flüssigkeitsseite, in dem sog. «Kathodenfilm», der dünnen der Kathode anliegenden Flüssigkeitsschicht, aus der allein sich der Übertritt der Ionen in das Metallgitter vollzieht, und deren Zusammensetzung vor allem bei höheren Stromdichten von derjenigen des Hauptelektrolyten erheblich verschieden sein kann. Da die technische Auswertung der hier zu gewinnenden Erkenntnisse für alle Verfahren der Galvanotechnik und Elektrometallurgie — aber auch für viele andere elektrochemische Prozesse — von außerordentlichem Nutzen ist, soll auf einige damit zusammenhängende Fragen und Arbeiten etwas näher eingegangen werden.

Das Abscheidungspotential E eines Metalles an der Kathode aus einer Lösung der Metallionenkonzentration $c_{M..}$ (die wir hier der Einfachheit halber in genügend niedriger Konzentration mit der Aktivität $a_{M..}$ gleichsetzen wollen) ist bekanntlich nach NERNST bei 25 ° C gegeben durch

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log c_{M..} + \eta_M$$

wo E^0 das Normalpotential des Metalles in der Spannungsreihe, n seine Wertigkeit und η die «Überspannung», d. i. die Differenz zwischen dem reversiblen Potential ohne Stromdurchgang und dem dynamischen bei Belastung, also Stromdurchgang, bedeuten. Dabei ist — was häufig übersehen wird — $c_{M..}$ die in der unmittelbar an der Kathode anliegenden Elektrolytschicht, eben dem Kathodenfilm, herrschende Metallionenkonzentration, die während der Elektrolyse um so mehr von derjenigen des Gesamtelektrolyten abweicht, je höher die Stromdichte, je niedriger die Gesamtkonzentration, die Temperatur und die Bewegung des Elektrolyten sind. Die durch die Abscheidung an der Kathode verbrauchten Metallionen werden — lösliche Anoden vorausgesetzt — durch elektrische Überführung (Wanderung), Diffusion und Konvektion wieder ersetzt. Hält diese Ergänzung mit dem laufenden Verbrauch an der Kathode nicht Schritt, so muß aus der Verarmung, also Verringerung von $c_{M..}$, nach der obigen Formel allein schon ein Negativerwerden des Abscheidungspotentials erfolgen. Die darauf zurückzuführende Differenz gegenüber dem ursprünglichen Potentialwert bezeichnet man als «Konzentrationspolarisation». Eine solche Verarmung kann in ruhenden Elektrolyten bei niedriger Temperatur und höheren Stromdichten auch bei edlen Metallen wie Kupfer das Kathodenpotential sehr bald so weit erniedrigen (negativer machen), daß nunmehr statt der Kupferionen Wasserstoffionen abgeschieden werden. Damit sinkt im extremen Fall die kathodische Stromausbeute auf Null, bei auch nur geringer Wasserstoffentwicklung kann die Struktur des abzuschiedenden Metalles ungünstig beeinflusst werden. Eine wichtige Rolle für das Ineinandergreifen der beiden Potentialbereiche spielt dabei der p_H -Wert — wiederum im Kathodenfilm! — und die Überspannung des Wasserstoffes η_H an dem betreffenden Kathodenmetall.

Da es nun für die praktische Anwendung der Metallabscheidung — in Galvanotechnik, Elektrometallurgie, auch in der Elektroanalyse — stets erwünscht ist, einerseits die Abscheidungszeit abzukürzen, d. h. bei möglichst hohen Stromdichten zu arbeiten, andererseits auch noch Lösungen geringer Metallionenkonzentration mit guten Abscheidungsbedingungen auszuelektrolysieren (z. B. zur wirtschaftlichen Aufarbeitung von Abfällen, Beizabwässern, Haldenrückständen usw.), so wird man nach dem Gesagten bestrebt sein müssen, dem Negativerwerden des Kathodenpotentials durch genügend rasche Zufuhr von Metallionen in den Kathodenfilm (und weiterhin auch dem Ansteigen der Metallüberspannung η_M) entgegenzuarbeiten. Dazu dienen seit langer Zeit Maßnahmen, welche die Zuwanderungsgeschwindigkeit und die Diffusion erhöhen, wie vor allem Temperaturerhöhung (Verringerung der Viskosität), ferner geeignete Bewegung des Elektrolyten oder der Ka-

thode oder beider. Von grundlegender Bedeutung ist es dabei, die Dicke des Kathodenfilms so weitgehend wie nur möglich zu verringern, worauf noch zurückzukommen sein wird.

Eine besondere Rolle spielen diese Verhältnisse bei solchen Metallen, die auf Grund ihrer Abscheidungspotentiale von vornherein unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung abgeschieden werden, wie z. B. Nickel, Chrom, Eisen, auch Zink. Durch die bei der Entladung der Wasserstoffionen zurückbleibenden OH^- -Ionen steigt der pH -Wert der Lösung an der Kathode an. Während der Gesamtelektrolyt noch stark sauer ist, kann oberhalb gewisser Stromdichten im Kathodenfilm bereits eine alkalische Reaktion herrschen oder aber der pH -Wert wenigstens soweit angestiegen sein, daß das entsprechende Metallhydroxyd oder ein basisches Salz ausfällt. Diese Tatsache ist von großer Bedeutung, weil solche, makroskopisch oft gar nicht sichtbare Ausscheidungen als basische oder oxydische Einschlüsse in den Kathodenniederschlag aufgenommen werden können und dort Veränderungen in der Struktur, Haftfestigkeit und Härte verursachen, die man früher ausschließlich auf den mit in den Niederschlag eingehenden Wasserstoff zurückgeführt hat. Interessante Untersuchungen darüber finden sich vor allem bei der Abscheidung von Nickel³ und Eisen⁴.

Erst in den letzten Jahren hat man versucht, die Zusammensetzung des Kathodenfilms näher zu erforschen, eine im Hinblick auf dessen schwierige Erfassung bzw. Trennung vom Hauptelektrolyten nicht einfache Aufgabe, die äußerst wichtig, aber noch nicht einwandfrei gelöst ist. Zu erwähnen sind hier besonders die Arbeiten von READ und GRAHAM⁵. Diese saugten in Kupferbädern durch eine enge Öffnung in der Kathode mit angesetzter Kapillare die der Kathode anliegende Flüssigkeitsschicht vorsichtig ab und ermittelten in ihr die Kupferionen- und Wasserstoffionenkonzentration (da unter den angewandten Versuchsbedingungen kein Wasserstoff abgeschieden wurde, war hier im Kathodenfilm infolge der Zuwanderung die Wasserstoffionenkonzentration höher als im Hauptelektrolyten, im Gegensatz zu entsprechenden Untersuchungen bei der Nickelabscheidung). BRENNER⁶ verwendet als Kathode einen innengekühlten Zylinder, an dessen Außenseite die anliegende Flüssigkeitsschicht ausfror und nach dem Herausnehmen in einzelnen Schalen abgedreht und

analysiert wurde. In einer mit QUIRIN⁷ durchgeführten Arbeit des Verfassers wurden diese amerikanischen Versuche, vor allem die von READ und GRAHAM in teilweise abgeänderter und verbesserter Apparatur — z. B. mehrere kleine Öffnungen in der Kathode, pH -Messung mit Glaselektrode und Elektrometer-Röhrenpotentiometer usw. — wiederholt und erweitert. Auch dabei zeigte sich wie in den letzten amerikanischen Untersuchungen, daß zur Erzielung quantitativer reproduzierbarer Ergebnisse noch wesentliche Arbeit geleistet werden muß, qualitativ sich aber schon wertvolle Aufschlüsse ergeben. Diese lassen sich übrigens schon mit einer auch von uns geprüften sehr einfachen Methode erhalten, auf die vor langer Zeit schon HARING⁸ hinwies. Man zieht dabei einfach die Kathode aus der Lösung, läßt den Hauptteil des Elektrolyten abtropfen und untersucht den dann noch anhaftenden Film. HENRICKS⁹ umhüllte in einem Nickelbad vom $\text{pH} = 3,5$ die Kathode mit Filtrierpapier und prüfte mit Indikatoren nach einer Stunde Elektrolysedauer den pH -Wert der der Kathode anliegenden Filtrierpapierseite, der in dieser Zeit auf einen Wert von 7 angestiegen war. Natürlich arbeitet diese Methode wegen einer gewissen Diaphragmenwirkung des Filterpapiers und anderer Umstände nur sehr roh, liefert aber ebenfalls qualitativ wertvolle Anhaltspunkte.

Für die praktische Anwendung ist es, wie schon erwähnt, von größter Bedeutung, die Dicke des Kathodenfilms, den die Ionen vor der Abscheidung durch Wanderung und Diffusion durchdringen müssen, weitgehend zu verringern und seine Metallionenkonzentration immer entsprechend der jeweiligen Stromdichte genügend hoch zu halten. Eines der wirksamsten Mittel dazu ist die Verwendung schnell bewegter bzw. rotierender Kathoden. Man kann dadurch bei gegebener Elektrolytenkonzentration wesentlich höhere Stromdichten als in ruhenden oder schwach bewegten Elektrolyten anwenden bzw. bei einer vorgegebenen Stromdichte mit niedrigeren Konzentrationen noch gute Abscheidungsbedingungen erzielen. Der maßgebliche Geschwindigkeitsunterschied zwischen Kathode und Lösung wird durch bewegte Kathoden viel wirksamer als durch Strömen des Elektrolyten erreicht. Eine bekannte Anwendung dieses Prinzips ist die Verzinkung von Eisendrähten. Diese werden mit großer Geschwindigkeit durch die Bäder gezogen, wofür in erster Linie das bewährte TANTON-Verfahren (bethanizing-process)¹⁰ (mit un-

³ MACNAUGHTON und HAMMOND, *Trans. Far. Soc.* **27**, 633 (1931); MACNAUGHTON, HAMMOND und GARDEN, *Trans. Far. Soc.* **29**, 729, 759 (1933).

⁴ FR. MÜLLER, HEUER und WITNES, *Z. Elektrochem.* **47**, 135 (1941), dort weitere Literatur.

⁵ READ und GRAHAM, *Trans. Electrochem. Soc.* **78**, 279 (1940); **80**, 329 (1941); GRAHAM, HEIMAN und READ, *Proc. 27. Ann. Conv., Am. Electroplat. Soc.* **1939**, 95.

⁶ BRENNER, *Chem. Abstr.* **1940**, 7183; *Proc. Am. Electroplat. Soc.* **29**, 28 (1941).

⁷ QUIRIN, Dissertation TH Dresden (1945), infolge der Kriegereignisse noch nicht eingereicht und publiziert.

⁸ HARING, *Trans. Electrochem. Soc.* **41**, 351 (1922).

⁹ HENRICKS, *Trans. Electrochem. Soc.* **82**, 123 (1942).

¹⁰ TANTON, *Mining and Met.* **16**, 8 (1935); *J. Am. Zinc Inst.* **18**, 42 (1937); TANTON und BOSQUI, *Trans. Electrochem. Soc.* **57**, 241 (1930); ROEBUCK und BRIERLEY, *Metal Industry* **69**, 50 (1946).

löslichen Anoden aus mit 1% Silber legiertem Blei, stark saurer Zinksulfatlösung, die aus abgerösteten Zinkerzen durch Auslaugen gewonnen wird, Vorreinigung der Eisendrähte durch kathodische Behandlung in geschmolzenem Ätznatron), neuerdings auch der MEAKER-Prozeß¹¹ (lösliche reine Zinkanoden) in Frage kommen. Die Stromdichten sind außergewöhnlich hoch und betragen bis 200 A/dm² (20 000 A/m²) und mehr. Die Niederschläge sind sehr korrosionsbeständig, von gleichförmiger Beschaffenheit, duktil, von großer Haftfestigkeit und können auch in viel größerer Schichtdicke (bis zu 0,12 g/cm²) abgeschieden werden als beim Feuerverzinken (max. 0,037 g/cm²). Bekanntlich bildet sich beim Feuerverzinken auch aus Reinstzinkschmelzen eine spröde Eisen-Zink-Legierung. Eine große amerikanische Elektrolytverzinkungsanlage mit einer Stromaufnahme von 360 000 A kann in 24 Stunden 9 t Zink auf Eisendrähten abscheiden. In den Kriegsjahren hat sich in den Vereinigten Staaten dieses Verfahren mit außerordentlichem Erfolg so erweitern und ausbauen lassen, daß man nunmehr auch Stahlbänder bis zu 90 cm Breite — mit Durchzugsgeschwindigkeiten durch die Bäder von 100 bis zu 300 m/min mit hohen Stromdichten verzinken kann, ebenso vernickeln, verkupfern, vermessen und verzinnen,¹² wiederum mit sehr gleichmäßiger Qualität und in einem großen Schichtdickenbereich. Aus den so galvanisierten Stahlblechen kann man dann wirtschaftlich ohne kostspielige Nachbehandlung viele Gegenstände herstellen.

Rotierende Kathoden zur Ermöglichung hoher Stromdichten haben übrigens schon vor sehr langer Zeit bei der Herstellung nahtloser Kupferrohre nach ELMORE und COWPER-COLES Verwendung gefunden.¹³ BENNETT¹⁴ konnte schon vor 25 Jahren mit rotierenden Aluminiumkathoden bei sehr hohen Stromdichten festhaftende Niederschläge erzielen.

In letzter Zeit ergaben nähere Untersuchungen, daß oberhalb einer gewissen kritischen Rotationsgeschwindigkeit besonders große Stromdichtesteigerungen möglich sind, was u. a. vielleicht mit einem Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung am Film zusammenhängt. Der Durchmesser und die Zusammensetzung des Kathodenfilms werden bei extrem hohen Rotationsgeschwindigkeiten (bzw. bei den allein maßgeblichen Umfangsgeschwindigkeiten) besonders stark beeinflußt. Darüber sind insbesondere von COLIN G. FINK¹⁵ wertvolle und für die weitere Erforschung der kathodischen Metallabschei-

dung sehr wichtige Arbeiten durchgeführt worden, bei denen sich durch Verringerung der Kathodenfilmdicke und entsprechender Änderung des pH-Wertes je nach der angewandten Stromdichte z. T. völlig andere Abscheidungsbedingungen ergaben. Dies ist von besonderer Bedeutung auch für die elektrolytische Abscheidung von Legierungen. FINK untersuchte z. B. in einer Lösung von Kupfer- und Kobaltsulfat (mit Borsäure- und Kochsalzzusatz) an einer rotierenden Kupferkathode von 3,5 cm Durchmesser den Einfluß der Rotationsgeschwindigkeit (bis zu extrem hohen Tourenzahlen) und Stromdichte. Er fand, daß bei erhöhter Rotationsgeschwindigkeit und damit abnehmender Kathodenfilmdicke und sinkendem pH-Wert im Film die Zusammensetzung des Kathodenniederschlags von Kupfer zu Kobalt wechselte. Dies hängt damit zusammen, daß Kobalhydroxyd bei einem pH-Wert von 6,8, das Kupferhydroxyd bei einem solchen von 5,3 seinen Ausfällungspunkt erreicht. Wird also durch erhöhte Rotationsgeschwindigkeit der pH-Wert des Kathodenfilms unter 6,8 herabgesetzt, so wird die Kobaltabscheidung begünstigt, wenn die Kobaltionenkonzentration genügend hoch ist. Entsprechend erhält man bei gleichbleibender Rotationsgeschwindigkeit einen Übergang von Kupfer- zu Kobaltabscheidung, wenn man die Stromdichte soweit erhöht, daß ein ursprünglicher pH-Wert des Films unterhalb von 5,3 infolge Alkalischerwerden des Kathodenfilms diesen Wert bei höherer Stromdichte überschreitet. Auch die Temperatur beeinflußt natürlich den pH-Wert und Fällungspunkt im Kathodenfilm. Dieses Beispiel, welches weitere systematische Untersuchungen erfordert, zeigt jedenfalls deutlich, daß man für die Abscheidung von Metallen nicht nur, wie oft üblich, das Kathodenpotential aus dem Normalpotential und der Metallionenkonzentration des Gesamtelektrolyten berechnen und zugrunde legen kann, sondern daß die Abscheidungsbedingungen maßgeblich von der Zusammensetzung und Struktur des Kathodenfilms beeinflußt werden.

Auch für die Metallabscheidung aus sehr verdünnten Lösungen wurden von FINK verschiedene Arbeiten durchgeführt, wobei sich mit extrem schnell rotierenden Kathoden noch aus Lösungen mit 0,001 % Cu guthaftende Abscheidungen erzielen ließen. Ähnliche Ergebnisse konnten in bisher nicht publizierten Untersuchungen des Verfassers mit WAGNER erzielt werden. FINK studierte bei dieser Gelegenheit auch das alte Problem der Goldgewinnung aus hochverdünnten Lösungen, wie z. B. aus den Abwässern der Cyanidlaugerei und dem Meerwasser (was jedoch auf diesem Wege wegen des großen Energieaufwan-

¹¹ LYONS, Trans. Electrochem. Soc. **78**, 317 (1940).

¹² BLUM, BECKMAN und MEYER, Trans. Electrochem. Soc. **80**, 249 (1941); SWALHEIM, Trans. Electrochem. Soc. **86**, 395 (1944).

¹³ Z. Elektrochem. **9**, 99 (1903); Electrochem. and Metallurg. Ind. **6**, 412 (1908).

¹⁴ BENNETT, Trans. Electrochem. Soc. **21**, 245 (1912).

¹⁵ FINK und ROHRMANN, Trans. Electrochem. Soc. **58**, 406 (1930); FINK, Chem. Educat. **12**, 520 (1935); Chim. et

Ind. **35**, 1028 (1936); FINK und LINFORD, Trans. Electrochem. Soc. **72**, 461 (1937); FINK und HUTTON, Trans. Electrochem. Soc. **85**, 119 (1944); PIONTELLI, Trans. Electrochem. Soc. **77**, 267 (1940), für Verdrängungsreaktionen.

des für die hohen Rotationsgeschwindigkeiten unwirtschaftlich wäre). Es ist durchaus zu erwarten, daß weitere Forschungsarbeiten zur Beeinflussung des Kathodenfilmes wichtige, für die technische Anwendung sehr wertvolle Entwicklungsmöglichkeiten ergeben,¹⁶ besonders wenn es gelingt, die methodischen Schwierigkeiten der Messung des Kathodenpotentials an der schnell rotierenden Kathode bei hohen Stromdichten zu überwinden und dadurch auch näheren Einblick in die Beeinflussung des Kathodenpotentials durch die Elektrodenbewegung infolge des «motoelektrischen Effekts»¹⁷ zu erhalten. Oberflächenbeschaffenheit, Haftfestigkeit, Duktilität, Härte und andere Eigenschaften hängen, wie schon erwähnt, in erheblichem Maße von der Ausdehnung, Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften (zu denen auch die Viskosität und deren Beeinflussung durch absichtlich zugesetzte oder während der Abscheidung gebildete Fremdstoffe, wie anorganische Kolloide, Hydroxyde, basische Salze usw. gehören) des Kathodenfilms ab.¹⁸

In neuerer Zeit wurden vom Verfasser in Gemeinschaft mit KUSS¹⁹ zahlreiche Orientierungsversuche unternommen, um den Kathodenfilm durch Verwendung von Frequenzen einschließlich des Ultraschallbereichs zu beeinflussen. Diese Arbeiten, welche später gesondert publiziert werden sollen, ergaben sehr interessante Aufschlüsse. Bei den Versuchen wurden Frequenzen von 100 Hz (Magnetschwinger der AEG), 16 kHz (Magnetostruktionssender) und 320 kHz (Quarzschwinger) bei gleichzeitig schnell strömenden Elektrolyten verwendet. Die bisherigen Versuche krankten daran, daß bei der Übertragung des Ultraschalls auf den Elektrolyten eine beträchtliche Dämpfung der ohnehin schon recht geringen vom Sender abgestrahlten Energie stattfand. Wir befestigten deshalb bei unseren Versuchen mit dem 16-kHz-Sender die Kathode direkt auf der schallabstrahlenden Fläche des Senders und schieden unter Anbringung einer Silberjodid-Zwischenschicht die betreffenden Metalle auf ihr in abziehbaren Schichten ab, um ihre Eigenschaften untersuchen zu können. Es zeigte sich bei diesen Untersuchungen, daß mit senkrecht zur Anode schwingender Kathode die Kathodenniederschläge von Kupfer, Nickel, Chrom, Messing gegenüber unbeschallten Abscheidungen eine z. T. beträchtliche Verbesserung ihrer Oberflächenstruktur (Kornverfeinerung), der Härte und

der Zerreißfestigkeit aufwiesen, teilweise wurde auch die Stromausbeute der kathodischen Abscheidung erhöht. Abb. 1 zeigt vergleichsweise die Oberflächenstruktur eines aus stark strömenden Elektrolyten bei sehr hohen Stromdichten (140 A/dm²) abgeschiedenen Kupfers a) ohne, b) mit Beschallung (16 kHz) mit der starken Kornverfeinerung.

Auch Abscheidungen aus hochverdünnten Lösungen wurden untersucht, wobei aus einer Lösung von 0,0005 g Gold im Liter das Gold noch auf der schwingenden Kathode abgeschieden werden konnte.

Bei den Versuchen mit dem Quarzsender von 320 kHz zeigten sich die beschriebenen Effekte gleichfalls, doch in wesentlich schwächerem Maße, weil man hier den Schall nicht unmittelbar auf die Kathode, sondern erst durch den dämpfenden Elektrolyten übertragen konnte.

Abgesehen von der grundlagenmäßigen Bedeutung werden für bestimmte Zwecke ähnliche Untersuchungen für die praktische Auswertung von großem Nutzen sein, wenn es gelingt, Magnetostruktionssender mit großen abstrahlenden Flächen — und auch Magnetschwinger niedrigerer Frequenzen — mit hoher Energieabgabe und geringen Dämpfungsverlusten zu entwickeln.

Wesentliche Forschungsarbeiten sind noch zum Studium der Polarisationserscheinungen zu leisten, sowohl bei der Metallüberspannung²⁰ und ihrer Beeinflussung durch Variation der Versuchsbedingungen und durch Zusatzmittel («Inhibitoren») zur Verbesserung der Abscheidungsformen²¹ wie für das intensiv bearbeitete und trotzdem noch nicht eindeutig abgeklärte Gebiet der Wasserstoffüberspannung²². Der Mechanismus derselben ist zwar beim Übergang vom H⁺- bzw. (H₃O)⁺- Ion bis zum atomaren bzw. molekularen Wasserstoff von dem der Entladung der hydratisierten Metallionen und ihrem Einbau in das Kathodengitter verschieden, doch spielt die Überspannung des Wasserstoffes vor allem für die unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung abgeschiedenen Metalle schon allein wegen der erörterten Verhältnisse im Kathodenfilm eine große Rolle.

Wesentlich für das Studium der Polarisations-

²⁰ FR. MÜLLER, Z. Elektrochem. **43**, 812 (1937), dort weitere Literatur.

²¹ HENRICKS, Trans. Electrochem. Soc. **82**, 113 (1942); FISCHER, Z. Elektrochem. **47**, 879 (1941); **49**, 342, 376 (1943); Kolloid Z. **106**, 50 (1944); FR. MÜLLER, Kolloid Z. **100**, 159 (1942); SILMAN, J. Electrodep. Techn. Soc. **19**, 131 (1944).

²² BOWDEN und AGAR, Proc. Royal Soc. A **169**, 206 (1938); Ann. Rep. Progr. of Chem. **34**, 108 (1937); **35**, 90 (1938); WIRTZ, Z. Elektrochem. **44**, 303 (1938); EYRING, GLASSTONE und LAIDLER, J. Chem. Physics **7**, 1053 (1939); **9**, 91 (1941); Trans. Electrochem. Soc. **76**, 145 (1939); HICKLING, Trans. Far. Soc. **38**, 27, 474 (1942); FERGUSON und Mitarbeiter, Trans. Electrochem. Soc. **76**, 113 (1939); **81**, 273, 291; **82**, 307, 323 (1942); **83**, 271, 285 (1943); NEWBERY, Trans. Far. Soc. **43**, 127 (1947).

¹⁶ CULBERTSON und RUTKOWSKI, Trans. Electrochem. Soc. **81**, 185 (1942); CULBERTSON und TEACH, Trans. Electrochem. Soc. **81**, 191 (1942); SWALHEIM, Trans. Electrochem. Soc. **86**, 395 (1944) (mit interessanter Diskussion).

¹⁷ NEWBERY und SMITH, Trans. Electrochem. Soc. **67**, 213 (1935).

¹⁸ FR. MÜLLER, Z. angew. Chem. **54**, 97 (1941).

¹⁹ KUSS, Dissertation TH Dresden (1945).

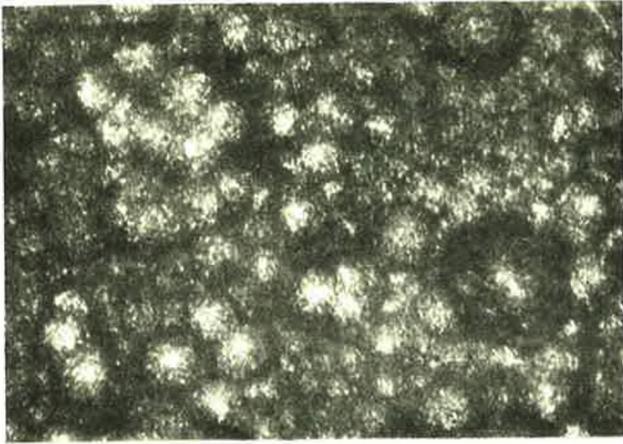


Abb. 1 a. Oberfläche von unbeschalltem Kupfer ($142,8 \text{ A/dm}^2$) aufgenommen mit Citophot, ca. 260fache Vergrößerung

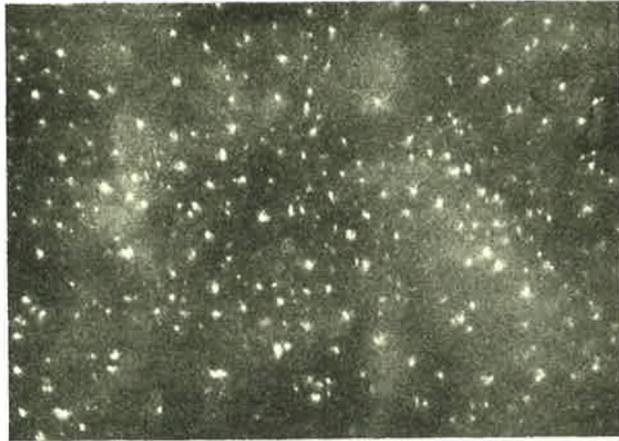


Abb. 1 b. Oberfläche von beschalltem Kupfer ($142,8 \text{ A/dm}^2$) aufgenommen mit Citophot, ca. 260fache Vergrößerung

erscheinungen ist die stetige Verbesserung und Verfeinerung der Meßmethodik. Dazu gehört in vielen Fällen auch die möglichst stromlose Messung von Einzelpotentialen mit Hilfe von Elektrometerrohren-Potentiometern. Mit diesen ist es heute möglich, auch in hochohmigen Kreisen bis zu 10^9 Ohm Potentiale auf $0,5 \text{ mV}$ genau zu bestimmen und dabei der Zelle keine größeren Ströme als 10^{-14} A zu entnehmen.²³

Solche Meßmethoden, die ursprünglich für p_{H} -Messungen mit hochohmigen Glaselektroden entwickelt wurden, erlangen steigende Bedeutung auch in der Erforschung der Korrosion²⁴. Die Ursachen der Metallkorrosion sind ja bekanntlich elektrochemischer Natur, und für den Ablauf der Korrosionsvorgänge spielen bei den sich ausbildenden Lokalelementen nicht die Ruhepotentiale der Einzel Elektroden, sondern die sich infolge anodischer und kathodischer Polarisierung einstellenden dynamischen Potentiale eine wesentliche Rolle. So besteht auch hier ein enger Zusammenhang mit den Grundlagen der kathodischen Abscheidung der Metalle und des Wasserstoffes und deren Überspannungen sowie mit den entsprechenden anodischen Vorgängen, und auch

hier kommt es sehr auf die den Korrosionsablauf entscheidend bestimmenden Einflüsse der Filmstruktur an den Anoden und Kathoden der Lokalelemente an.

Praktische Anwendungen in der Galvanotechnik

Im vorstehenden konnte nur ein Ausschnitt der mannigfachen Probleme, welche die auf den ersten Blick so einfach anmutende kathodische Metallabscheidung in sich birgt, angedeutet werden. Allein das geschilderte Beispiel der erfolgreichen Schnellgalvanisierung von breiten Stahlbändern mit vor wenigen Jahren noch für unmöglich erachteten hohen Stromdichten läßt die grundlegende Bedeutung weiterer Forschungs- und Entwicklungsarbeiten für die industrielle Auswertung erkennen. Z. T. bedingt durch die ungewöhnlichen Anforderungen und Rohstoffverknappungen der Kriegs- und schon der Vorkriegszeit haben solche Entwicklungsarbeiten im letzten Jahrzehnt einen außerordentlichen Umfang angenommen, die Ergebnisse sind aus naheliegenden Gründen nur teilweise veröffentlicht worden. Immerhin gewinnt man aus der Fachliteratur, insbesondere der amerikanischen, einen eindrucksvollen Überblick sowohl über die erzielten praktischen Ergebnisse wie auch über die Vielfalt der noch offenstehenden Fragen. Einiges davon auf dem Sektor der Galvanotechnik²⁵ soll im folgenden noch kurz skizziert werden.

²⁵ ELSSNER, Die Galvanotechnik (Handbuch der Techn. Elektrochemie, I, 3, Leipzig 1933); BILLITER, Prinzipien der Galvanotechnik (Wien 1934); PFANHAUSER, Galvanotechnik (Leipzig 1941, Neuauflage in Vorbereitung); MACHU, Metallische Überzüge (Leipzig 1943); FIELD, Principles of Electrodeposition (Pitman 1944); Sammelreferate und Fortschrittsberichte: Trans. Electrochem. Soc. **80**, 249 (1941); **82**, 37 (1942); BLUM, Trans. Electrochem. Soc. **86**, 1 (1944); CONNOR, Metal Industry **69**, 97, 140 (1946); COXON, Metal Industry **71**, 170 (1947); HOTHERSALL, Metal Industry **68**, 456 (1946); OLLARD (Galvanoplastik), Metal Industry **70**, 6, 51, 86, 126 (1947); HALL, Trans. Electrochem. Soc. **89**, 36 (1946).

²³ FR. MÜLLER und DÜRICHEN, Z. Elektrochem. **41**, 359 (1935); FR. MÜLLER, Korros. und Metallsch. **13**, 109 (1937); **20**, 82 (1944); SUTHERLIN und CHERRY, Trans. Electrochem. Soc. **78**, 11 (1940).

²⁴ EVANS, Metallic Corrosion, Passivity and Protection (London 1946); GATTY und SPOONER, Electrode Potential Behaviour of Corroding Metals in Aqueous Solutions (Oxford 1938); BAUER, KRÖHNKE und MASING, Die Korrosion metallischer Werkstoffe (Leipzig 1936—1940); Sammelreferate: Trans. Electrochem. Soc. **75**, 15, 19 (1939); **77**, 14 (1940); **79**, 11 (1941); **81**, 13 (1942); **83**, 17 (1943); **85**, 12 (1944); **87**, 10, 189—260 (1945); **89**, 41 (1946); FR. MÜLLER, Z. Ver. D. Ing. **82**, 841 (1938); Korros. und Metallsch. **20**, 65 (1944); Korrosionspotentialmessungen s. z. B.: FINK und KENNY, Trans. Electrochem. Soc. **60**, 235 (1931); MEARS und BROWN, Ind. Eng. Chem. **33**, 1001 (1941); FR. MÜLLER und HASNER, Korros. und Metallsch. **17**, 229 (1941); GOLUBEV und AKIMOV, C. r. acad. sci. UdSSR **52**, 143 (1946).

Über zahlreiche Arbeiten, die in den letzten Jahren über die kathodische Kupferabscheidung durchgeführt wurden, referiert BRANDES²⁶. Viel untersucht wurden Kalium-Natriumtartratbäder²⁷, Cyanidbäder²⁸, der Einfluß von Zusätzen zur Erzielung von duktilen Glanzniederschlägen²⁹, Fluoboratbäder³⁰ usw.³¹ Ein wichtiges Anwendungsgebiet der Kupferabscheidung ist auch die elektrolytische Herstellung von Kupferpulver für Sintermetalle³² geworden. 1944 wurden in den USA monatlich 450 t Metallpulver für die Sintermetallherstellung erzeugt, davon 75 % Kupfer. Das Elektrolytkupfer ist für diesen Zweck wegen seiner Reinheit und der Möglichkeit, seine Teilchengröße durch Variation der Abscheidungsbedingungen weitgehend beeinflussen zu können, besonders geeignet. Es findet dann als solches wie auch in Form von Gemischen in der Pulvermetallurgie vielfache Anwendung, auch in Starterbürsten bei Motoren als Cu/C-Mischung mit gegenüber Kohlebürsten erhöhter Leitfähigkeit und Lebensdauer, ferner zu porösen Bronzelagern, evtl. mit geringem Graphitzusatz mit großer Ölabsorptionskapazität. Vielfach lassen sich Stahlteile durch Sinter-Fe/Cu-Mischungen ersetzen, wodurch an Material, Kosten und Arbeitszeit bei der Herstellung eingespart wird. Weitere Anwendungen finden sich als Zusätze zu Kontakten, für hochporöse Filter usw. Übrigens lassen sich solche Kupfer- (vor allem aber Eisen-) Pulver auch durch Abscheidung aus schmelzflüssigem Elektrolyten herstellen.³³

Über die erheblichen Fortschritte der galvanischen Verzinkung war schon berichtet worden. Wegen der besonderen Bedeutung von verzinktem Eisen und Stahl für die Korrosionsverhütung ist man dauernd bestrebt, die Qualität der Niederschläge (Haftfestigkeit, Duktilität, mögliche Porenfreiheit usw.) durch Variation der Abscheidungsbedingungen zu verbessern. Gegenüber den wegen der höheren Strombelastbarkeit günstigeren sauren Bädern^{34, 35} besitzen die cyanidischen Elektrolyte den Vorzug

²⁶ BANDES, Trans. Electrochem. Soc. **88**, 263 (1945).

²⁷ GRAHAM und READ, Trans. Electrochem. Soc. **80**, 341 (1941).

²⁸ BENNER und WERNLUND, Trans. Electrochem. Soc. **80**, 355 (1941); THOMPSON, Trans. Electrochem. Soc. **79**, 417 (1941).

²⁹ GREENSPAN, Trans. Electrochem. Soc. **78**, 303 (1940).

³⁰ STRUYK und CARLSON, Metal Industry **69**, 348 (1946).

³¹ BUTTS und DE NORA, Trans. Electrochem. Soc. **79**, 163 (1941).

³² Metal Industry **69**, 57 (1946), **71**, 226 (1947); CORDIANO, Trans. Electrochem. Soc. **85**, 97 (1944); OSBORNE und TUWINER, Trans. Electrochem. Soc. **85**, 107 (1944); ROSSMANN, Trans. Electrochem. Soc. **85**, 169 (1944); HOTHERSALL und GARDAM, J. Electrodep. Techn. Soc. **20**, 61 (1945).

³³ Du Pont de Nemours & Co., Brit. P. 575394 (1946); KROLL, Metal Industry **67**, 214, 229 (1945).

³⁴ LYONS, Trans. Electrochem. Soc. **80**, 367 (1941).

³⁵ HULL und WERNLUND, Trans. Electrochem. Soc. **80**, 407 (1941).

einer größeren Streuwirkung³⁶ für profilierte Waren. Zur Erzielung glänzender Zinkabscheidungen wurden die verschiedensten Zusatzmittel untersucht,³⁷ obwohl beim Zink (und auch beim Cadmium) wegen der hier geringeren Beständigkeit der Glanzniederschläge an der Atmosphäre dieses Problem nicht so wichtig wie beim Chrom, Nickel usw. ist.

Die elektrolytische Vermessigung findet neuerdings steigende Verwendung für Metalloberflächen, die später gummiert werden sollen, weil Gummi an Messing besonders gut haftet. Ein Zusatz von Ammoniak zu den cyanalischen Bädern erzeugt Glanzniederschläge und erlaubt eine sicherere Kontrolle des Cu:Zn-Verhältnisses, welches für die gute Adhäsion des Gummiüberzuges sehr wichtig ist.³⁸

Über die galvanische Vernicklung³⁹ sind insbesondere in den Vereinigten Staaten zahlreiche Forschungsarbeiten durchgeführt worden, um die mechanischen Eigenschaften des Kathodenniederschlags zu verbessern, die Korrosionsbeständigkeit bei gleichzeitiger Herabsetzung der Schichtdicke zu erhöhen, die Abscheidung von Glanznickel⁴⁰ zu verbessern (wichtig zur Ersparnis von Polierarbeit und Kosten, vor allem bei Zwischenschichten für die Verchromung) usw. Im zweiten Weltkrieg gingen die Vereinigten Staaten dazu über, anstelle der massiven Nickelträger für die Wolframglühdrähte in Glühbirnen (wofür in den USA monatlich 22 t Ni verbraucht wurden!) zur Nickeleinsparung galvanisch in einer Schichtdicke von nur 0,005 mm vernickelte Stahlstränge zu verwenden.⁴¹ Wichtig ist die Erhöhung der Streukraft der Bäder.⁴² Auf gut vorge reinigten und entsprechend mechanisch behandelten Eisenoberflächen kann man heute Nickel in Schichtdicken von nur 2,5 μ praktisch porenfrei abscheiden. Neuerdings kommen Chlorid-Acetat-Bäder in Aufnahme.⁴³

Das große und wichtige Gebiet der elektrolytischen Verchromung⁴⁴ wurde stark bearbeitet, wobei

³⁶ MATHERS und GUEST, Trans. Electrochem. Soc. **78**, 339 (1940).

³⁷ HULL und WERNLUND, Trans. Electrochem. Soc. **80**, 407 (1941); BRAY und MORRELL, Trans. Electrochem. Soc. **78**, 309 (1940); RAUB und WULLENHORST, Z. Elektrochem. **48**, 342 (1942).

³⁸ COATS, Trans. Electrochem. Soc. **80**, 445 (1941); MONAWECK, Trans. Electrochem. Soc. **82**, 59 (1942).

³⁹ Sammelreferate: PINNER, SODERBERG, BAKER, Trans. Electrochem. Soc. **80**, 539 (1941).

⁴⁰ RAUB und WITUM, Z. Elektrochem. **46**, 71 (1941); BROCKINGTON, Metal Industry **69**, 467, 513 (1946); siehe auch: Metal Industry **67**, 269 (1945); FISCHER (allgemeine Grundlagen), Metalloberfläche **1**, 28 (1947).

⁴¹ CONOLLY und RIMBACH, Trans. Electrochem. Soc. **84**, 293 (1943). [(1942); **86**, 419 (1944)].

⁴² WESLEY und ROEHL, Trans. Electrochem. Soc. **82**, 37

⁴³ HOGABOOM, US P. 2351966 (1946).

⁴⁴ DUBPERNELL, Trans. Electrochem. Soc. **80**, 589 (1941); SAWIN, Metal Industry **66**, 202 (1945); WERNER, Werkstatt und Betrieb **79**, 62 (1946); GUTHIE und CLIFFON, Monthly Rev. Am. Electroplat. Soc. **34**, 140 (1947).

auch hier die Kriegserfordernisse einen starken Impuls gaben. Außer der Korrosionsbeständigkeit und Härte des Chroms besitzen sein niedriger Reibungskoeffizient und die hohe Abriebbeständigkeit besondere Bedeutung. Neben der Verbesserung der Hartchromverfahren⁴⁵ (auch zur Instandsetzung abgenutzter Geräte und Werkzeuge) ist auch die Durchbildung neuer Verfahren für poröses weiches und hartes Chrom weiter fortgeschritten,⁴⁶ z. B. für Kolbenringe, Lager usw. Man kann dazu beispielsweise das Chrom erst mit hohen Stromdichten etwas stärker abscheiden und dann durch Stromumkehr anodisch «auflockern». Es läßt sich auch, z. B. durch Zusatz von Eisensalzen, auf Eisen zunächst ein gut haftendes weiches Chrom und anschließend auf diesem Hartchrom abscheiden. Wesentliche Forschungsarbeit ist noch zu leisten, um die unbefriedigende Stromausbeute bei der Verchromung (bedingt durch die gleichzeitige starke Wasserstoffentwicklung) zu erhöhen und dadurch Material zu sparen, die Streufähigkeit der Bäder zu erhöhen und die Chromabscheidung aus dreiwertigen Chromverbindungen zu realisieren.^{46a}

Die elektrolytische Verzinnung wurde weiter vervollkommen,⁴⁷ um an dem im Krieg so kostbaren Zinn weiter zu sparen. Die zulässigen Schichtdicken wurden so weit herabgesetzt, daß so dünne und dabei noch genügend schützende Überzüge nur elektrolytisch, nicht aber durch Feuerverzinnung hergestellt werden konnten. Heute kann man mit einer bestimmten Zinnmenge dreimal soviel Waren verzinnen wie früher mit der Feuerverzinnung, wobei die zu verzinnenden Stahlbänder mit hohen Geschwindigkeiten bis zu 350 m/min bei hohen Stromdichten durch die Bäder gezogen werden, wodurch sich bisher unerreichte Tagesdurchsätze erreichen lassen.

Gegenüber den bisher besprochenen Metallen spielt die kathodische Abscheidung anderer Metalle eine wesentlich geringere Rolle in der Galvanotechnik. Die elektrolytische Verbleiung findet neuerdings mehr Anwendung,⁴⁸ vor allem zum Schutz von Metallen gegen schweflige Säure und Schwefelsäure. Die Feuerverbleiung besitzt den Nachteil, daß man

dem Blei zwecks besserer Haftung am Eisen noch Zinn zulegiert. In letzter Zeit hat man Blei elektrolytisch aus sulfaminsauren Bädern abgeschieden.⁴⁹ Die Korrosionsbeständigkeit des Bleies läßt sich erhöhen, wenn man noch Indium⁵⁰ auf ihm abscheidet und es anschließend durch thermische Nachbehandlung in das Blei eindiffundieren läßt. — Die elektrolytische Verkobaltung allein hat schon aus preislichen Gründen gegenüber der Vernicklung keine Bedeutung⁵¹, wohl aber bei Cobalt/Nickel-Legierungen, die wesentlich korrosionsbeständiger als die Metalle allein sind. — Von Cadmium⁵², das sich, vor allem aus cyanidischen Lösungen mit guter Streukraft, sehr feinkörnig und porenarm abscheiden läßt, wurden 1942 in den USA für galvanische Überzüge 1600 t verbraucht; die Mindestschichtdicke wurde aus Rohstoffgründen später von 13 μ auf 7,6 μ herabgesetzt. — Die elektrolytische Abscheidung von Eisen für Sonderzwecke ist weiter bearbeitet worden.⁵³ Eisenpulver für die Sintermetallurgie wird in steigendem Maße elektrolytisch hergestellt, wobei noch wichtige Entwicklungsarbeit zu leisten ist.

Die galvanische Versilberung⁵⁴ findet nicht nur in der Besteck- und Schmuckwarenindustrie, sondern auch für viele andere technische Zwecke — für Lager, Kontakte usw. — Anwendung. Häufig arbeitet man mit der sog. Bürstengalvanisierung («brush-plating»), bei der große Metallflächen als Kathoden mit einer die Anode enthaltenden Bürste, die mit dem Elektrolyten getränkt ist bzw. von ihm durchflossen wird, bestrichen werden,⁵⁵ wobei sich gleichzeitig der Kathodenfilm günstig beeinflussen läßt. Silber läßt sich auch leicht direkt glänzend abscheiden, wozu man meist Bäder mit einem Zusatz von Schwefelkohlenstoff verwendet.⁵⁶ — Die elektro-

⁴⁹ MATHERS und FORNEY, Trans. Electrochem. Soc. **76**, 371 (1939); s. auch PIONTELLI, Korros. und Metallsch. **19**, 110 (1943).

⁵⁰ Über Indiumabscheidung siehe: FINK und LESTER, Trans. Electrochem. Soc. **78**, 345 (1940); LINFORD, Trans. Electrochem. Soc. **79**, 143 (1941).

⁵¹ FEDOTOV, Trans. Electrochem. Soc. **87**, 547 (1945).

⁵² MATHERS und GUEST, Trans. Electrochem. Soc. **78**, 345 (1940); SODERBERG und WESTBROOK, Trans. Electrochem. Soc. **81**, 429 (1940).

⁵³ FR. MÜLLER, HEUER und WITNES, Z. Elektrochem. **47**, 135 (1941), dort weitere Literatur; THOMAS, Trans. Electrochem. Soc. **80**, 499 (1941); CONOLLY und RIMBACH, Trans. Electrochem. Soc. **84**, 293 (1943); STODDARD, Trans. Electrochem. Soc. **84**, 305 (1943); SCHAFFERT und GOMER, Trans. Electrochem. Soc. **84**, 319 (1943).

⁵⁴ ADDICKS, Silver in Industry (New York 1942).

⁵⁵ MATHERS und GILBERTSON, Trans. Electrochem. Soc. **76**, 383 (1939); CROSBY und GILBERTSON, Trans. Electrochem. Soc. **82**, 187 (1942).

⁵⁶ GLASSTONE und SANIGAR, Trans. Far. Soc. **27**, 309 (1931); PROMISEL und WOOD, Trans. Electrochem. Soc. **80**, 459 (1941); WEINER, Z. Elektrochem. **45**, 743, 757 (1939); FISCHER, Oberflächentechnik **16**, 78 (1939).

⁴⁵ BILFINGER, Das Hartverchromungsverfahren (Leipzig 1939).

⁴⁶ COYLE, Proc. Am. Electroplating Soc. **32**, 20, 136 (1944); GARDAM, Metal Industry **67**, 289 (1945); PEACH, Metal Industry **69**, 15 (1946).

^{46a} LLOYD, RAWLES und FREENEY, Trans. Am. Electrochem. Soc. **89**, 443 (1946).

⁴⁷ PINE, Trans. Electrochem. Soc. **80**, 631 (1941); MATHERS und JOHNSON, Trans. Electrochem. Soc. **81**, 267 (1942); STERNFELS und LOWENHEIM, Trans. Electrochem. Soc. **82**, 77 (1942); **84**, 195, 249 (1943); BRIGHTON, Trans. Electrochem. Soc. **84**, 227 (1943); ERBE, Westinghouse Engr. **2**, 117 (1942); WERNICK, Metal Industry **67**, 235 (1945).

⁴⁸ GRAY und BLUM, Trans. Electrochem. Soc. **80**, 645 (1941); WRIGHT, J. Electrodep. Techn. Soc. **20**, 1 (1945).

lytische Rhodinierung⁵⁷ hat sich für Sonderzwecke — z. B. als anlaufbeständiger Ersatz von Silber — und auch als sehr säurebeständig — bewährt. Große Scheinwerfer und Rhodiumspiegel sind elektrolytisch schon bis zu Durchmessern von 1,5 m hergestellt worden. — Für manche Zwecke läßt sich das Rhodium durch das 4-5mal billigere Palladium ersetzen.⁵⁸ — Auch Wolfram läßt sich elektrolytisch abscheiden⁵⁹.

In außerordentlicher Entwicklung begriffen ist die elektrolytische Abscheidung von Legierungen.⁶⁰ Eine besonders wichtige und sich ständig erweiternde Anwendung ist die elektrolytische Herstellung von Gleitlagern⁶¹, besonders in den Vereinigten Staaten, aber auch in England und Rußland. Der Anreiz dazu ergibt sich aus der Tatsache,⁶² daß man elektrolytisch leichter als durch Gußverfahren sehr dünne, gleichmäßige und feinkörnige Schichten abscheiden kann, und daß man — dazu noch bei normalen Temperaturen, also ohne thermische Beanspruchung des Grundmetalles — mit geringem Energie- und Werkstoffaufwand auch Legierungen herstellen kann, die sonst, z. B. wegen der weit auseinanderliegenden Schmelzpunkte ihrer Komponenten oder leichter Oxydierbarkeit derselben bei erhöhten Temperaturen nicht oder nur unter großen Schwierigkeiten und Kosten erschmolzen bzw. vergossen werden können. Mehrschichten-Verbundgleitlager in hochbeanspruchten Verbrennungskraftmaschinen haben sich sehr bewährt. Man kann z. B. auf einer Stahlstützschale Weißmetalle, Bleilagermetalle, Bleibronze und Silber aufbringen, welche nacheinander als Gleitmetalle und zur Wärmeableitung dienen. Da jedoch Bleibronzen und Silber die durch Abrieb entstehenden Fremdkörper schwer

in sich aufnehmen, schlechte Schmierbarkeit besitzen und lange Einlaufzeiten erfordern, überzieht man diese Metalle elektrolytisch mit Einlauf- bzw. Laufschichten aus Blei, Blei-Indium, Bleizinnlegierungen oder auch Cadmium. Bei Silber kann man durch elektrolytische Abscheidung und anschließende Rekristallisation Kornfeinheiten erreichen, die auf dem Schmelzweg nicht zu erhalten sind. Die für hohe Beanspruchungen ungenügende Bindung zwischen Stahl und Silber wird durch galvanisch aufgebrauchte dünne Zwischenschichten von Kupfer oder Nickel sehr verbessert. Eine besonders wichtige Rolle spielt der Zusatz von Indium, welches z. B. die Härte und Korrosionsbeständigkeit des Bleies wesentlich heraufsetzt.⁶³ Die Durchforschung der elektrolytischen Legierungsherstellung ist bei weitem noch nicht abgeschlossen und verspricht noch große Entwicklungsmöglichkeiten, z. B. auch zur Herstellung von rostfreien Stahlschichten.⁶⁴

Die Galvanisierung von Leichtmetallen und deren Legierungen, deren Hauptschwierigkeit in der entsprechenden Vorbehandlung der Grundmetalloberfläche begründet ist, wird ebenfalls weiter bearbeitet.⁶⁵

Ein interessantes Gebiet ist die galvanische Metallisierung von Kunststoffen.⁶⁶ Durch geeignete Kombination von Leitern und Nichtleitern z. B. in der Röhrentechnik, beim Fernsehen usw. ergeben sich mannigfache Anwendungsgebiete. Durch die Metallisierung können die mechanischen Eigenschaften und die Stabilität der Kunststoffe verbessert werden, was in den Fällen wichtig ist, wo diese Stoffe erhöhten Temperaturen, sehr feuchter Atmosphäre, Lösungsmitteldämpfen usw. ausgesetzt werden müssen. Die Korrosionsbeständigkeit der auf Kunststoffen niedergeschlagenen Metalle ist größer, als wenn sie auf metallischer Grundlage aufgebracht werden, weil sich bei porösen Überzügen hier keine Lokalelemente aus zwei Metallen ausbilden können. Das Leitendmachen der Kunststoffoberflächen vor der Galvanisierung geschieht entweder in üblicher Weise durch geeignete Graphitierung oder durch Aufbringen einer dünnen Silberschicht aus ammoniakalischer Silbernitratlösung.

Auch das umgekehrte Verfahren, nämlich die elek-

⁵⁷ Zum Teil auch durch Sn-Zusatz zu erreichen: s. LIDIARD, Metal Industry **71**, 264 (1947).

⁵⁸ NACHTMAN, US P. 2 402 834 (1946).

⁵⁹ TRAVERS, Trans. Electrochem. Soc. **75**, 201 (1939); Proc. Am. Electroplat. Soc. **1942**, 119; YATES, Monthly Rev. Am. Electroplat. Soc. **30**, 170, 275 (1943); WEST, Metal Industry **69**, 224, 264 (1946); BENGSTON, Metal Industry **68**, 206 (1946); Trans. Electrochem. Soc. **88**, 307 (1945); LOOSI, Trans. Electrochem. Soc. **81**, 213 (1942); BOWEN und GILBERTSON, Trans. Electrochem. Soc. **83**, 235 (1943).

⁶⁰ STUART, Petroleum **8**, 25 (1945); NARCUS, Trans. Electrochem. Soc. **88**, 371 (1945); POCOCK, Metal Industry **67**, 234 (1945); DICKINSON, Metal Finishing **65**, 81 (1947); BRAUNS, Iron Age **155**, 62 (1945); WEIN, Metal Finishing **43**, 10, 61, 103 (1945).

⁵⁷ ATKINSON und RAPER, J. Electrodep. Techn. Soc. **9**, 77 (1934); FINK und DEREN, Trans. Electrochem. Soc. **66**, 471 (1934); SCHUMPELT, Trans. Electrochem. Soc. **80**, 494 (1941).

⁵⁸ ATKINSON und RAPER, J. Electrodep. Techn. Soc. **8**, pap. 10 (1933).

⁵⁹ FINK und JONES, Trans. Electrochem. Soc. **59**, 461 (1931); HOLT und KAHLBERG, Metal Industry (N.Y.) **31**, 94 (1933).

⁶⁰ FAUST (Sammelreferate), Trans. Electrochem. Soc. **78**, 383 (1940); **80**, 301 (1941); ROSZOWSKI und Mitarbeiter, Trans. Electrochem. Soc. **80**, 235 (1941); GERNES und Mitarbeiter, Trans. Electrochem. Soc. **77**, 177 (1940); **81**, 231 (1942); YOUNG und STRUYK, Metal Industry **68**, 228 (1946); DIGGINS und KARDOS (Sammelreferate über Ni-Legierungen), Metal Finishing **44**, 429 (1946); WEISBERG (Co/Ni), Trans. Electrochem. Soc. **73**, 435 (1938); **77**, 223 (1940); VAALER und HOLT (Wo/Ni), Metal Industry **69**, 434 (1946); ANGLES und Mitarbeiter, Metal Industry **68**, 86, 126, 167 (1946); PIONTELLI, Metallurgia ital. **34**, 242, 245 (1942); HOGLUND und HOLT (Ni/Co/Wo), Trans. Electrochem. Soc. **88**, 359 (1945); HOLT und Mitarbeiter (Wo-Legierungen), Trans. Electrochem. Soc. **82**, 193, 205, 217 (1942).

⁶¹ SCHAEFER, Monthly Rev. Am. Electroplat. Soc. **33**, 1279, 1315 (1946); BOLLENRATH, Metalloberfläche **1**, 3 (1947).

⁶² FAUST und THOMAS, Trans. Electrochem. Soc. **75**, 185 (1939); BOLLENRATH, s. Nr. 61.

trophoretische Abscheidung von nicht-metallischen Stoffen, insbesondere Kunststoffen, auf Metallen (bekanntestes ältestes Beispiel die elektrophoretische Gummierung⁶⁷) aus wäßrigen und nichtwäßrigen Lösungen, ist theoretisch und praktisch in neuerer Zeit weiter untersucht worden.⁶⁸ Für den Korrosionsschutz von Metallen, elektrische Isolierungen, Herstellung dünner Kunststoff-Filme u. a. ergeben sich zukunftsreiche Anwendungen.

Für die Abscheidung einwandfreier galvanischer Niederschläge ist bekanntlich die sorgfältige mechanische und chemische Vorbereitung der Grundmetalloberfläche⁶⁹ eine unerläßliche Vorbedingung. Das für die Haftfestigkeit wichtige Beizen und Entfetten wird häufig ebenfalls elektrolytisch vorgenommen.⁷⁰ Für die Glättung der Oberfläche hat sich in den letzten Jahren das anodische Polieren, welches ursprünglich für metallographische Untersuchungen verwendet wurde, sehr vervollkommen und steht vor einer ausichtsreichen Weiterentwicklung.⁷¹ Die zu polierenden Werkstücke werden dabei in Bädern von geeigneten Elektrolyten, z. B. Phosphorsäure, Überchlorsäure, Schwefelsäure/Phosphorsäure, Schwefelsäure/Zitronensäure u. a., oft mit Zusätzen wie Glycerin, anodisch mit bestimmten Stromdichten belastet, wobei die vorragenden Unregelmäßigkeiten der Oberfläche abgetragen werden. Diese Methode besitzt gegenüber den mechanischen Methoden z. T. wesentliche Vorteile und ist zeitsparend. In vielen Fällen wird die mechanische Vorbehandlung ganz oder zum Teil ersetzt und damit deren Nachteile — z. B. das Hineinbringen von Spannungen und dadurch Störungen in der Struktur des Grundmetalls — vermieden. Für die Galvanisierung großer Spiegel braucht man nicht wie sonst mit großem Zeit- und Kostenaufwand die Oberfläche vorher völlig planzuschleifen, weil das Elektropolieren die letzten Unebenheiten entfernt. Das Verfahren wird heute technisch schon in großem Umfang durchgeführt und ist besonders wichtig für Stähle, auch rostfreie und Silber (auch für Bestecks usw),⁷² aber auch für viele

andere Metalle und Legierungen wie Cu, Ni, Zn, Al, Mg, Messing, Bronzen, Chromal, Monelmetall usw.

Die Verbesserung der Prüfmethoden sowohl der Grundmetalloberfläche wie der galvanischen Metallniederschläge — insbesondere deren Haftfestigkeit, Porosität, Härte (neu entwickelte Mikrohärteprüfer), Schichtdicke usw. in Abhängigkeit von den Abscheidungsbedingungen hat erhebliche Fortschritte gemacht und ist für die weitere Entwicklung von größter Bedeutung. Sie kann jedoch im Rahmen dieses Überblicks ebensowenig behandelt werden wie das umfangreiche Gebiet der anodischen Oxydation der Leichtmetalle.⁷³

Ausblick

Der vorstehende Überblick läßt erkennen, welche Fortschritte allein auf dem speziellen Gebiet der kathodischen Metallabscheidung aus wäßrigen Elektrolyten für die Anwendung in der Galvanotechnik in den letzten zehn Jahren gemacht worden sind. Er zeigt andererseits die Mannigfaltigkeit der noch zu klärenden Probleme auf, von denen nur ein Teil hier skizziert werden konnte. Das zukunftsreiche Gebiet der Abscheidung von Metallen aus nichtwäßriger Lösung (insbesondere von Leichtmetallen) befindet sich noch im ersten Anfangsstadium der wissenschaftlichen Durchforschung, und auch in der Schmelzflußelektrolyse haben noch zahlreiche Aufgaben theoretischer und praktischer Natur ihrer Lösung.

Allein durch die auf elektrolytischem Wege ermöglichte Erhöhung des Reinheitsgrades wichtiger Metalle — wodurch nicht nur wichtige Eigenschaften, wie Ermüdungsfestigkeit, Verformbarkeit, Leitfähigkeit, sondern auch die Korrosionsbeständigkeit in z. T. außergewöhnlichem Maße verbessert wurden, haben sich, volkswirtschaftlich gesehen, große Einsparungen ergeben. Es ist bezeichnend, daß gerade im rohstoffmäßig so begünstigten Amerika besondere Anstrengungen gemacht werden, kommenden Schwierigkeiten und Verknappungen durch eine intensive und planmäßige Forschungs- und Entwicklungsarbeit auf lange Sicht rechtzeitig zu begegnen — eine für rohstoffärmere Länder um so dringendere Forderung. Voraussetzung dazu ist wie immer eine sorgfältige Grundlagenforschung, enge gegenseitige Zusammenarbeit und Erfahrungsaustausch zwischen Wissenschaft und Technik und die rechtzeitige und gründliche Heranbildung eines qualifizierten Nachwuchses durch Hochschulen und Praxis.

(1942); IMBODEN und SIBLEY, Trans. Electrochem. Soc. **82**, 227 (1942); EVANS und LLOYD, Metal Industry **71**, 10, 51 (1947); ferner: Metal Industry **69**, 142 (1946), **71**, 128 (1947).

⁷³ JENNY, Anodische Oxydation des Aluminiums und seiner Legierungen (Dresden 1938); EDWARDS, Trans. Electrochem. Soc. **81**, 341 (1942); HERINGUEL und SEGOND, Metal Industry **70**, 3 (1947).

⁶⁷ SHEPPARD, Trans. Electrochem. Soc. **52**, 47 (1927).

⁶⁸ GEMANT, Ind. Eng. Chem. **31**, 1233 (1939); J. phys. Chem. **43**, 743 (1939); HAMAKER, Trans. Far. Soc. **36**, 279 (1940); KORBELAK, Trans. Electrochem. Soc. **87**, 303 (1945); BIDGOOD und KENT, Trans. Electrochem. Soc. **87**, 321 (1945); FEINLEIB, Trans. Electrochem. Soc. **88**, 11 (1945).

⁶⁹ S. auch LYONS, Trans. Electrochem. Soc. **67**, 418 (1945).

⁷⁰ LYONS, Trans. Electrochem. Soc. **80**, 367 (1941); MACHU, Korros. und Metallsch. **15**, 105 (1939); MACHU und UNGERSBÖCK, Arch. Eisenhüttenwes. **15**, 301 (1942).

⁷¹ Sammelreferate z. B.: Metal Industry **69**, 239, 263, 304, 366 (1946); WERNICK, J. Electrodep. Techn. Soc. **18**, 103 (1943); JACQUET, Metal Industry **67**, 377 (1945); FAUST, J. Electrodep. Techn. Soc. **21**, 184 (1946); Metal Industry **69**, 512 (1946).

⁷² UHLIG, Trans. Electrochem. Soc. **78**, 265 (1940); GILBERTSON und FORTNER, Trans. Electrochem. Soc. **81**, 199

Über den Feinbau des Zytoplasmas

Von A. Frey - Wyßling¹

Pflanzenphysiologisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

Unter *Zytoplasma* verstehen wir das von allen im Lichtmikroskop sichtbaren korpuskularen Einschlüssen (Kern, Plastiden, Mitochondrien, Lipidtröpfchen usw.) befreite Protoplasma. Die übrigbleibende homogene, hyaline und optisch leere Masse besteht neben Wasser zur Hauptsache aus Eiweißstoffen. MENKE² findet in der Zytoplasmasubstanz von Spinatblättern nur 0,5% und CHIBNALL³ beim selben Objekt 1,9% Lipide, neben 1,6% Asche, so daß 96,5% Eiweiß (Proteine und Proteide) vorhanden sind. Der Feinbau des Zytoplasmas hängt daher in erster Linie von der submikroskopischen Gestaltung der Eiweißmoleküle ab.

1. Globuläre und fibrilläre Eiweißstoffe

Wir kennen heute zwei extrem verschiedene Molekülformen der Proteine: einerseits kugelige Makromoleküle (globulärer Typus) und andererseits fadenförmige Makromoleküle (fibrillärer Typus). Beide Typen bestehen aus denselben Aminosäuren, so daß man keinen grundlegenden chemischen, sondern nur einen prinzipiellen morphologischen Unterschied feststellen kann. Die Kenntnis der Gestalt dieser Moleküle verdanken wir zum großen Teil ihrer Fähigkeit zu kristallisieren. Mit Hilfe von Röntgenuntersuchungen kann ihre Form aus dem Typus des Kristallgitters abgeleitet werden. Die globulären Eiweißstoffe bilden quellbare und färbare, meist isodiametrische Kristalle (z. B. rhomboedrisches oder kubisches System), die von den botanischen Zytologen als Kristalloide bezeichnet worden sind. Sie besitzen ein lose gebautes Lückengitter, aus dem Hydratationswasser sehr leicht entweicht. Schon das Trocknen der Kristalle genügt, um den inneren Kristallbau zusammenstürzen zu lassen⁴, wobei weitgehend amorphes Eiweiß entsteht. Im Gegensatz dazu kristallisiert fibrilläres Eiweiß in stark anisotropen Kettengittern, die eine mikroskopische Fibrillär-, Faser- oder Fadengestalt bedingen.

In der folgenden Tabelle sind einige Eigenschaften der beiden Eiweißtypen zusammengestellt; sie zeigt, wie sich globuläre und fibrilläre Eiweißstoffe in mancher Hinsicht gegensätzlich verhalten. Fragen wir uns, wo wir hier das Plasmaeiweiß einreihen sollen,

¹ Vortrag, gehalten vor der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft am 1. September 1947 in Genf.

² W. MENKE, Untersuchung der einzelnen Zellorgane in Spinatblättern auf Grund präparativ chemischer Methoden. Z. Bot. **32**, 273 (1938).

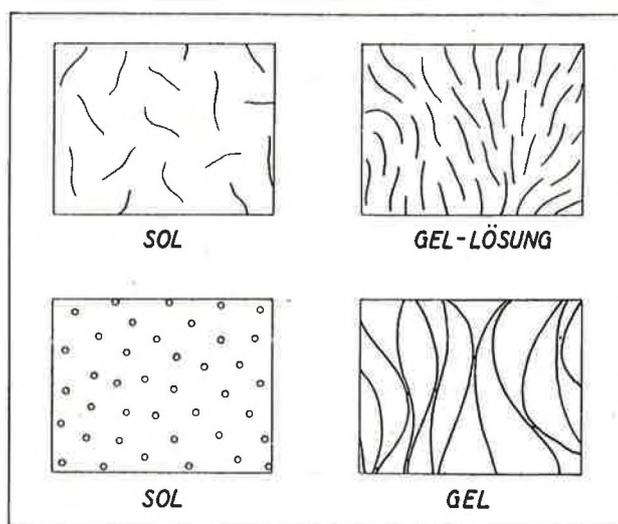
³ A. C. CHIBNALL, Protein Metabolism in the Plant, Oxford Univ. Press. London (1939).

⁴ D. CROWFOOT, Protein crystals. Proc. Roy. Soc. London A **170**, 74 (1939) und Chem. Rev. **28**, 215 (1941).

so stoßen wir auf große Schwierigkeiten, da es nicht kristallisationsfähig ist. Man darf wohl annehmen, daß die beiden geschilderten Molekültypen Extremformen vorstellen, die eine Kristallisation erlauben, daß aber dazwischen noch alle möglichen Zwischenformen denkbar sind. Solche Übergangsformen müssen tatsächlich existieren, denn es sind Vorgänge bekannt, die offenbar auf molekularen Formveränderungen der Eiweißmoleküle beruhen:

Kristallisierte Eiweißstoffe

	Globuläres Eiweiß	Fibrilläres Eiweiß
<i>Beispiele</i>	Reserveeiweiß (Excelsin, Lactoglobulin) Fermente (Pepsin, Chymotrypsin)	Gerüstweiß (Keratin, Kollagen) Fasereiweiß (Seidenfibroin)
<i>Kristalle</i>	± isodiametrische Kristalle, schwach anisotrop oder isotrop	Fibrillen, Fasern stark anisotrop
<i>Kristallgitter</i>	Lückengitter aus Kugelmolekülen große, intermolekulare Netzebenenabstände	Kettengitter aus Fadenmolekülen kleine, z. T. intramolekulare Netzebenenabstände
<i>Besondere Eigenschaften</i>	stark hydratisiert, labil leicht verdaulich	weitgehend dehydratisiert, stabil schwer verdaulich



A b b. 1

Kolloide Eiweißsysteme. Unten links: Lösung eines globulären Proteins (korpuskulär disperses Sol). Oben links: Lösung eines fibrillären Proteins (nur in sehr großer Verdünnung korpuskulär dispers). Oben rechts: Gellösung eines fibrillären Proteins. Unten rechts: Gel eines fibrillären Proteins (Haftpunkte!)

JNHALT: $\frac{4}{3} r^3 \pi$

Verhältnis der Oberflächen 1 : 100—1000
Verhältnis der Radien 1 : 10—33
 $h = 0,013 r$

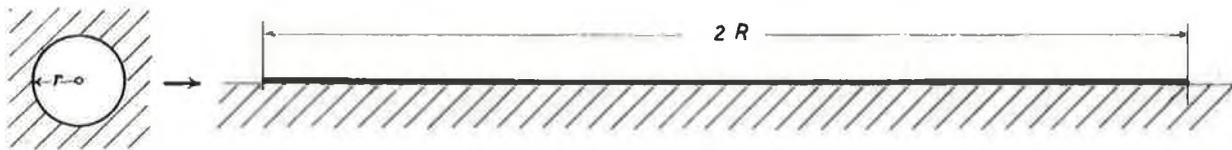
QUERSCHNITT: $r^2 \pi$

$h R^2 \pi$

Spreitung von Eiweißstoffen

Abb. 2: Denaturierung eines globulären Eiweißmoleküles bei der Spreitung auf einer Wasseroberfläche

$R^2 \pi$



einerseits die Kontraktilität von Proteinfadenmolekülen, wobei sich die Kette irgendwie auffaltet; die Möglichkeit dieser Formveränderung ist eine Grundeigenschaft des lebenden Zytoplasmaeiweißes. Andererseits können Proteinkugelmoleküle durch ungeeignete Dehydratisierung so verändert werden, daß im Röntgendiagramm anstelle der weiten intermolekularen Lückengitterabstände die Interferenzen der intramolekularen Faserperiode der fibrillären Eiweißstoffe erscheinen. Da bei diesem Vorgang die Verdaulichkeit der Reserveeiweißstoffe in irreversibler Weise weitgehend verlorengeht, wird er als *Denaturierung* der Proteine bezeichnet.

Die große Unlöslichkeit der Faserproteine wird verständlich, wenn wir von Eiweißlösungen ausgehen. Die globulären Eiweißstoffe bilden ein korpuskular disperses Sol (Abb. 1), wobei die Makromoleküle weitgehend hydratisiert sind und namentlich auch in ihrem Inneren Hydratationswasser enthalten. Dadurch sind sie dem Angriffe von Fermenten leicht zugänglich. Bei den fibrillären Eiweißstoffen ist ein Sol mit unabhängig beweglichen Teilchen nur bei viel geringerer Konzentration denkbar. Bei etwas höherer Konzentration entsteht eine Gellösung, die durch Nahordnung (Ordnung in kleinsten Bereichen) der sich gegenseitig richtenden Fadenmoleküle ausgezeichnet ist. Eine solche Lösung verhält sich verglichen mit idealen Flüssigkeiten anormal, indem sie schwach elastische Eigenschaften (Non-Newtonian liquid) und Strukturviskosität aufweist. Es ist leicht ersichtlich, daß ein solches System bei weiterer Steigerung der Konzentration oder bei Gegenwart von überlangen Fadenmolekülen leicht zu Gelbildung und eventuell zur Kristallisation neigt. Tritt Kristallisation ein, so entstehen Kettengitter, in welche sich die Fadenmoleküle im dehydratisierten Zustande einfügen.

Der Dispergierung oder Peptisierung von kristallisiertem Eiweiß geht ein Herausbrechen der Moleküle aus dem Kristallgitter voraus. Es ist verständlich, daß dies bei einem Kettengitter viel weniger leicht möglich ist als bei einem stark hydratisierten Lückengitter. Dazu kommt noch, daß sich die denaturierten Fadenmoleküle aus unbekanntem Gründen gar nicht mehr hydratisieren lassen und daher eigentlich nur im unlöslichen, schwer verdaulichen Zustand bekannt sind.

Wie leicht die Denaturierung zustande kommt, zeigt das Verhalten von globulären Eiweißstoffen (z. B. Albumine und Globuline) bei Spreitversuchen⁵ auf der Oberfläche von Wasser oder Salzlösungen. Die Kugelmoleküle nehmen in solchen Grenzfällen eine Oberfläche ein, die über 100mal größer ist als der Kugelquerschnitt (Abb. 2). Die Kugel denaturiert zu einer außerordentlich dünnen Scheibe. Man kann sich dies so erklären, daß alle hydrophilen Gruppen der Polypeptidketten mit dem Wasser in Kontakt bleiben und die hydrophoben Gruppen vom Wasser abgewendet werden. Das Unerwartete ist jedoch, daß dabei das intramolekulare Hydratationswasser verlorengeht, denn die auf der Oberfläche schwimmende Scholle ist nun zu einer unlöslichen Haut geworden. Diese «Denaturierung» kann nicht rückgängig gemacht werden.

Solche Feststellungen machen es wahrscheinlich, daß die Eiweißstoffe, die zusammen mit Lipoiden die semipermeable Grenzschicht des Zytoplasmas bilden, nicht kugelige, sondern fadenförmige Moleküle sind. Aber auch im Inneren des Zytoplasmas und namentlich im gelartigen Ektoplasma müssen fädige Eiweißelemente vorhanden sein (Fadenziehen bei Plasmolyse⁶, Doppelbrechung der Filipodien von Rhizopoden⁷ usw.). Dabei braucht man sich nicht extrem fibrilläre Proteine vorzustellen; wie bereits bemerkt, sind Zwischenformen zwischen den beiden extremen Eiweißtypen denkbar, die dann auch hinsichtlich ihrer Hydratation und Löslichkeit eine Mittelstellung einnehmen. Ferner besteht die Möglichkeit, daß das lebende Zytoplasma im Gegensatz zum Experiment *in vitro* die beiden Formen reversibel ineinander überführen kann. Jedenfalls dürfen wir uns aber in Plasmagel und Plasmafäden mehr oder weniger filiforme Eiweißmoleküle als Grundbausteine vorstellen. Die Bildung von Plasmafäden aus Kugelmolekülen, ähnlich einem Bündel von Perlenketten⁸, scheint mir unmöglich; auch in einer Perlenkette

⁵ N. K. ADAM, *The Physics and Chemistry of Surfaces*, Oxford (1930); H. B. BULL, *Spread Monolayers of Protein*. *Advances in Protein Chemistry* 3, 95 (1947).

⁶ R. CHODAT, *Principes de Botanique*, Genève (1907).

⁷ W. J. SCHMIDT, *Über den Feinbau der Filipodien*. *Protoplasma* 27, 587 (1937).

⁸ D. WRINCH, *Structure of Cytoplasm*. *Cold Spr. Harb. Symp. quant. Biol.* 9, 218 (1941).

braucht es als fibrilläres Element einen Faden, um die Perlenkugeln aufzureihen!

Fibrilläres Eiweiß ist ferner notwendig, um die Kontraktilität des Zytoplasmas und damit die Plasmaströmung zu verstehen. Soweit heute bekannt ist, beruht diese Grundeigenschaft der lebenden Substanz auf der Verkürzung von fadenförmigen Proteinmolekülen. Diese Verkürzung ist jedoch nicht eine Umkehrung der Denaturierung, die zu globulären, hydratisierten, löslichen Eiweißmolekülen und damit zu einer Dispergierung führen müßte, sondern es muß bei der Kontraktion im Gegenteil eine weitere gegenseitige Verknüpfung der Fadenmoleküle stattfinden, da sonst keine Formveränderung nach außen wirksam würde. Wird die Verkürzungstendenz nicht durch genügend große seitliche Bindekräfte (Haftpunkte) auf die Nachbarelemente übertragen, so kriechen diese aneinander vorbei und gleiten voneinander ab. Diese Fragen sollen am Beispiel der Plasmaströmung diskutiert werden.

2. Plasmaströmung

Die Plasmaströmung war von jeher das Hauptargument für die Postulierung eines solartig flüssigen Zustands des aktiven Zytoplasmas. In neuerer Zeit häufen sich jedoch die Anzeichen dafür, daß für die Unterhaltung der Strömung gleichzeitig gelartige Bezirke anwesend sein müssen. Die Kriechbewegung der Amöben verläuft nach LEWIS⁹ so, daß sich am hinteren Ende der Zelle festes Ektoplasma verflüssigt, während sich an der Spitze eines Pseudopodiums umgekehrt flüssiges Endoplasma in festes Ektoplasma umwandelt. Das Verschieben des verflüssigten Plasmas geschieht durch Kontraktion des gelartigen Ektoplasmas. Die Gel—Sol-Umwandlung wird durch Beobachtung der BROWNSchen Bewegung von Mikrosomen festgestellt (PEKAREK¹⁰). Erst erscheinen diese wie eingefroren, werden dann frei und wandern mit dem verflüssigten Plasma zur Spitze eines vorstoßenden Pseudopodiums, wo sie durch Sol—Gel-Umwandlung wieder immobilisiert werden.

Noch interessanter ist die Strömung in den Plasmasträngen des Schleimpilzes *Physarum*. SEIFRIZ¹¹ stellte durch kinematographische Zeitrafferaufnahmen fest, daß sie pulsierend hin und her pendelt. Seinem Schüler KAMIYA¹² ist es gelungen, die Strö-

⁹ W. H. LEWIS, The Relation of the Viscosity Changes of Protoplasm to Ameboid Locomotion and Cell division. In W. SEIFRIZ, The Structure of Protoplasm. Ames Iowa (1942).

¹⁰ J. PEKAREK, Absolute Viskositätsmessungen mit Hilfe der BROWNSchen Molekularbewegung. *Protoplasma* 10, 510 (1930).

¹¹ W. SEIFRIZ, Protoplasmic Streaming. *Bot. Rev.* 9, 49 (1943).

¹² N. KAMIYA, Physical Aspects of Protoplasmic Streaming. In W. SEIFRIZ, The Structure of Protoplasm, Ames, Iowa (1942).

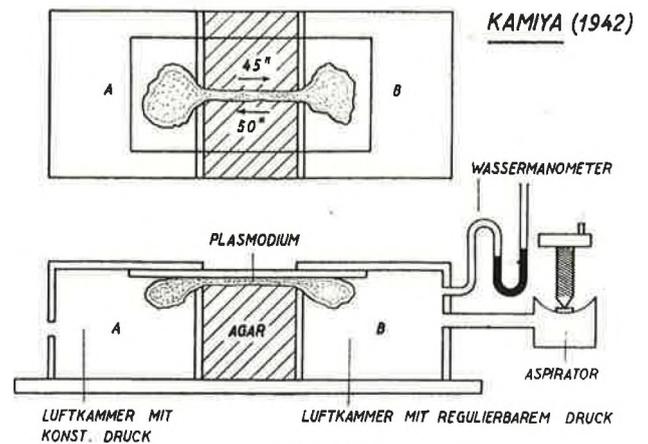


Abb. 3

Versuchsanordnung zur Messung des Kontraktionsdrucks des Ektoplasmas beim Schleimpilz *Physarum polycephalum* (nach KAMIYA). Oben: Grundriß des mikroskopischen Präparates. Unten: Aufriß der Druckkammer

mung durch hydrostatische Drucke von einigen Zentimetern Wassersäule zum Stillstand zu bringen und mit einer geeigneten Nullmethode den pulsierenden Druck laufend zu messen (Abb. 3). Es ergibt sich eine komplizierte Sinuskurve, die durch FOURRIER-Zerlegung in mehrere Rhythmen von verschiedener Periode und mit ganz verschiedenen Druckmaxima aufgeteilt werden kann. Es geht daraus hervor, daß einzelne Bezirke des Ektoplasmas sich autonom kontrahieren, und das Zusammenspiel aller dieser Pulsationen ergibt die beobachtete Strömung.

In den beiden erwähnten Fällen wird das flüssige Endoplasma passiv durch Kontraktionen des festen Ektoplasmas bewegt. Schwieriger sind dagegen jene Fälle zu deuten, wo das Endoplasma in schraubigen Bahnen über das unbewegte Ektoplasma hinkriecht, wie bei den *Charazeen*, oder wenn das gesamte Plasma strömt, wie bei der Rotation in den *Elodea*-Zellen oder bei der Zirkulation in den Zellen der *Tradescantia*-Staubfadenhaare.

Man darf auch hier annehmen, daß der Bewegung Kontraktionen von submikroskopischen Plasmafibrillen zugrunde liegen. Damit jedoch eine mikroskopisch sichtbare Bewegung entsteht, müssen die kontraktilen Elemente zur Zeit der Kontraktion gegenseitig gelartig verfestigt sein; sonst würde sich jedes Element für sich verkürzen, ohne daß eine mikroskopisch sichtbare Wirkung entstünde. Schwierigkeiten ergeben sich sodann für das Verständnis der Bewegungspolarität. Sie könnte so gedacht werden, daß in jeder kontraktilen Fibrille ein wellenartiges Fortschreiten der Kontraktion auftreten würde (peristaltische Bewegung). Die kontrahierten Stellen würden dann als allseitig verfestigte Gelbereiche Ankerstellen für das Anziehen des schlaffen und für das Vorprellen des sich streckenden Fibrillenteiles bilden. Die Fibrille würde also, um einen Vergleich aus der

makroskopischen Anatomie zu verwenden, gleichzeitig als Muskel und Sehne wirken.

Die Auffassung, kontrahierte Stellen submikroskopischer Plasmafibrillen als gelartig fest zu betrachten, kann sich auf die Untersuchungen von MEYER und PICKEN¹³ an Muskeln stützen. Thermoelastisch betragen sich kontrahierte Muskeln wie feste Körper (Gele), erschlafte dagegen eher flüssigkeitsartig mit verschiebbaren Elementen (einer Gellösung vergleichbar). Da somit die Kontraktion mit einer Gelbildung parallel geht, darf das Plasmagel als der Sitz für die Auslösung der Plasmaströmung bezeichnet werden. Man darf sagen, ohne verfestigende Gelbildung keine Plasmabewegung.

3. Zellorganisation

Die Zellen besitzen bestimmte Formen, und sofern diese im Widerspruch zu der durch die Grenzflächen-spannung bedingten minimalen Oberflächenentwicklung stehen, muß man annehmen, daß nicht flüssiges Plasmasol, sondern verfestigtes Plasmagel im Ektoplasma vorliegt. Nehmen wir als Beispiel die Plasmastränge der *Myxomyzeten*-Plasmodien; ihre Oberflächenschichten bestehen aus verfestigtem Zytoplasma. Man kann sich nun fragen, ist das oberflächliche Plasmagel mit definierten Lagebeziehungen der Bauelemente lebensnotwendig oder nicht? *Physarum* erlaubt eine Diskussion dieser Frage. Man kann nämlich das Plasmodium durch ein Filter von nur 50 m μ Porendurchmesser filtrieren lassen, ohne daß dabei die Lebensfähigkeit des Schleimpilzes gestört würde. Beim Kriechen durch solche Poren müssen alle größeren Strukturverbände aufgelöst werden, so daß sich das filtrierende Zytoplasma im Solzstande befindet. Man könnte daraus schließen, daß das Plasmasol allein lebenswichtig ist und daß die Gegenwart von Plasmagel nebensächlich sei. Preßt man jedoch *Physarum* durch 1000mal gröbere Filter von 50—250 m μ Porendurchmesser (MOORE¹⁴), so führt diese Druckfiltration zum Tode des Plasmodiums. Hieraus geht hervor, daß zwar die gesamte Zytoplasmamasse sukzessiv in den Solzustand übergehen und durch Feinfilter wandern kann, daß aber offenbar gleichzeitig submikroskopische Strukturbildungen (Plasmagel) vorhanden sein müssen, die bei der Druckfiltration zerstört werden, worauf der Plasmotod eintritt. Bei der Filtration ohne Druck darf man annehmen, daß nie alles Zytoplasma gleichzeitig verflüssigt ist, sondern daß sich die lebenswichtigen

Strukturen sofort nach der Filtration wieder zurückbilden. Hebt man dieses offenbar lebensnotwendige Nebeneinander von Plasmasol und Plasmagel durch Druckfiltration gewaltsam auf, so stirbt das Zytoplasma. Der Versuch zeigt, daß bei *Physarum* das verflüssigte Plasma imstande ist, die unerläßlichen Gelstrukturen sofort wieder aufzubauen. Trotz ihrer Notwendigkeit für die Lebenstätigkeit des Plasmodiums scheint es sich bei diesen Strukturen jedoch nicht um eine permanente submikroskopische Organisation zu handeln.

Bei höher spezialisierten Zellen, wie namentlich bei den Eizellen, muß man dagegen permanente Gelbezirke annehmen (Rinde der Echinodermeneier, Marginalring der Amphibieneier, s. LEHMANN¹⁵). Die Rinde der Seeigelleier besitzt eine Schicht, welche deren Polarität bestimmt; die unsichtbare Musterung der Eirinde kann durch Zentrifugalkräfte nicht verlagert werden. Ja selbst bei der Zellteilung bleibt die gegenseitige räumliche Anordnung der einzelnen Felder dieses Plasmagels erhalten; es wird bei der Furchung nicht in die Tiefe gezogen, sondern in unveränderter Lagebeziehung auf die Oberfläche der mehrzelligen Blastula verteilt. Die gegebene Struktur ist nach LEHMANN der Determinator, der durch Impulse vom flüssigen Plasma, dem sogenannten Realisator, aus zu sekundären Blastemfeldern und schließlich zu organogenetischen Arealen wird. Bei diesem hochkomplizierten Plasmagele kann man sich kaum eine vorübergehende Verflüssigung wie beim Filtrationsversuch von *Physarum* vorstellen, ohne daß nicht wesentliche Eigenschaften seiner Entwicklungsmöglichkeiten verlorengehen oder tiefgreifend modifiziert würden.

Eine Verallgemeinerung der grundlegenden Ergebnisse über pflanzliche Plasmaströmung und das Entwicklungsmuster tierischer Eier erlaubt folgenden Schluß: Die submikroskopische Organisation des Zytoplasmas ist durch gelartige Bezirke mit inhärenter Struktur gegeben. Sie bilden die Voraussetzung für die wichtigen Lebenserscheinungen der Plasmakontraktion und der Determination (Polarität, Morphogenese). Der Gelzustand kann zeitlich begrenzt sein und reversibel aufgehoben werden (Plasmaströmung) oder über längere Zeitabschnitte notwendige Lagebeziehungen im Zytoplasma fixieren (z. B. Formgestaltung, Entwicklungsmuster). Im letzten Falle kann das Plasmagel als das Substrat betrachtet werden, das von den Einschlüssen des flüssigen Plasmas aus (Zellkern und andere stoffliche Induktoren erzeugende Zellbestandteile) Impulse zu Umgestaltung (Formveränderung), Wachstum (Stoffeinlagerung) und Entwicklung erhält. Alle diese Vorgänge sind mit lokalen Verflüssigungen (Aufhebung oder Schwächung des Gelzustandes) verbunden; aber

¹³ MEYER and PICKEN, The Thermoelastic Properties of Muscle and their Molecular Interpretation, Proc. Roy. Soc. London B 124, 29 (1937).

¹⁴ A. R. MOORE, On the Cytoplasmic Framework of the Plasmodium, *Physarum polycephalum*. Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. 8, 189 (1933) (s. Fortschr. Bot. 7, 160 und 176, 1937).

¹⁵ F. E. LEHMANN, Einführung in die physiologische Embryologie, Basel (1945).

diese müssen streng koordiniert unter Erhaltung fester Gelbezirke erfolgen.

Im Binnenplasma des Seeigeleies können chromidientragende Plasmafibrillen¹⁶ von einer Plasmaflüchtigkeit, dem Enchylema, abzentrifugiert werden. Das Enchylema ist wohl ähnlich dem defibrinierten Blutplasma eine Lösung von globulären Eiweißstoffen. Die Plasmafibrillen vergegenwärtigen dagegen die fibrillären Proteine. Da sie sich gegenseitig gelartig

¹⁶ L. MONNE, Struktur und Funktionszusammenhang des Zytoplasmas. *Experientia* **2**, 153 (1946).

verfestigen können, zeigt sich deutlich, daß die fibrillären Proteine das strukturbildende Prinzip des Zytoplasmas vorstellen.

Damit kommen wir zur eingangs gestellten Frage nach der Form der Proteinmoleküle im lebenden Zytoplasma zurück. Während die fibrilläre Molekülgestalt im Gerüstweiß und die globulären Moleküle im Reserveweiß in stabiler, kristallisationsfähiger Form auftreten, besteht das Wesen des lebenden Plasmaeiweißes einerseits in der steten Formveränderung und andererseits im Strukturbildungsvermögen seiner labilen Moleküle.

Chronique Chronik Cronaca

Ehrungen. Anlässlich des XI. Internationalen Kongresses für Militärmedizin und -pharmazie, der im Juni 1947 in Basel stattfand, wurde am «Tag der Apotheker» (4. Juni) Prof. Dr. A. STOLL die Medaille der spanischen Akademie der Pharmazie überreicht. Am 4. November 1947 wurde der gleiche Forscher zum Ehrendoktor der pharmazeutischen Fakultät der Universität Warschau promoviert.

Prof. T. REICHSTEIN, der Ordinarius für organische Chemie und Leiter der pharmazeutischen Abteilung der Universität Basel, ist von der pharmazeutischen Fakultät der Sorbonne Paris zum Ehrendoktor ernannt worden.

Die Verwaltungskommission der MARCEL-BENOIST-Stiftung für die Förderung der wissenschaftlichen Forschung hat den Preis für das Jahr 1946 Prof. Dr. A. VON MURALT (Universität Bern) zugesprochen für sein Werk «Die Signalübermittlung im Nerven».

Kommissionen. Am Sitz Basel sind in die eidgenössische Medizinalprüfungskommission gewählt worden: als Ersatzmänner der Kommission für die naturwissenschaftlichen Prüfungen der Ärzte, Zahnärzte und Veterinäre P.-D. Dr. E. BALDINGER und Prof. Dr. R. WIZINGER, Ordinarius für Farbenchemie; als Mitglied der Kommission für die Ärzteprüfungen wurde Dr. K. BUCHER, Extraordinarius für Pharmakologie, gewählt.

Als Mitglieder der Aufsichtskommission des Technikums Winterthur werden Dr. A. MONSCH (Thalwil) und Dr. M. STAUB (Zürich) gewählt.

Prof. Dr. M. Planck †. Prof. Dr. MAX PLANCK ist fast 90jährig gestorben. Planck, der im April 1858 geboren war

und 1918 den Nobel-Preis erhielt, ist der Begründer der sogenannten «Quantentheorie», die eine grundlegende Bedeutung für die moderne Atomforschung gewann.

Prof. Dr. H. v. Halban †. Im Alter von 70 Jahren ist Dr. HANS VON HALBAN, ordentlicher Professor und Leiter des physikalisch-chemischen Instituts der Universität Zürich, gestorben. Prof. VON HALBAN hat sich einen Ruf erworben durch Aufklärung chemischer Probleme mit spektrographischen Methoden.

Schweizerischer milchwirtschaftlicher Verein. Die Delegiertenversammlung des Schweizerischen milchwirtschaftlichen Vereins ernannte Dr. G. KÖSTLER, der nach 23 Jahren seinen Rücktritt als Präsident erklärt hatte, zum Ehrenpräsidenten. Zum neuen Präsidenten wurde der bisherige erste Vizepräsident, Dr. W. THOMANN, Direktor der Molkereischule Rütli, gewählt.

Wiedererscheinen von Zeitschriften. Für sieben wissenschaftliche Zeitschriften erhielt der Leipziger Verlag Johann Ambrosius Barth die Genehmigung. Es sind das u. a. die *Annalen der Physik*, die *Zeitschrift für anorganische Chemie* und die *Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie*.

Nobel-Preis für Chemie

Sir ROBERT ROBINSON erhielt den Nobel-Preis für Chemie. Sir ROBERT ROBINSON ist 61 Jahre alt, Präsident der Royal Society of England und Chemieprofessor an der Universität Oxford. Der Preis wurde ihm für seine Forschungen von biologischer Bedeutung über Alkaloide verliehen.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes Communications de l'Association professionnelle suisse des Chimistes Comunicazioni dell'Associazione professionale svizzera dei Chimici

Neue Mitglieder

Babinski Adam, Dr., dipl. Ing.-Chem. ETH, Hintergasse, Lichtensteig
Blumer Walter, Chemiker, Thalstr. 20, Langenthal
Engelmann H. R., Gladbachstr. 98, Zürich
Heß Jean-Claude, stud. chem., Socinstr. 37, Basel
De Landerset R., Dr., Chimiste cantonal, Fribourg
Mühlethaler Bruno, Bahnhofstr. 27, Brugg
Müller R. T., Dr., Helvetiastr. 21, Bern

Ruzicka L., Prof. Dr., ETH, Zürich
Schütz E., Dr. Chem., Fabrikstr., Luterbach
Urwyler Heini, stud. chem., Pisoniweg 486, Zuchwil SO
Zingg Otto, Chemiker, Berneck SG

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 3 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des SCHV zu richten.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Fédération Internationale Pharmaceutique

12. Kongreß vom 25.—29. August 1947 in Zürich

Wir referieren nachstehend kurz über einen Teil der Vorträge. Eine In-extenso-Veröffentlichung sämtlicher Vorträge wird in dem in Winschoten (Holland) erscheinenden *Bulletin de la Fédération Internationale Pharmaceutique* erscheinen.

P. Casparis (Bern), *Die chemische Abwandlung der Alkaloide*

Bereits vor Jahren wurden Versuche gemacht, die Konstitution der bekannten natürlichen Alkaloide zu variieren, in der Absicht, ihre therapeutische Wirksamkeit zu steigern, unerwünschte Nebenwirkungen zu vermeiden und vor allen Dingen deren Toxizität herabzusetzen. Auf diese Weise wurden ganz neue künstliche Alkaloide gefunden.

Besonders erfolgreich waren derartige Versuche in den Gruppen des Morphins, des Codeins und des Thebains, welche zu Äthylmorphin, Diacetylmorphin, Dihydromorphin, Dihydrodesoxymorphin, Dehydrocodeinon, Dihydroxycodoinon, Acetyldimethoxydihydrothebain führte. Ein Derivat dieser Klasse ist der Methyl-ester des Codeins, und ganz kürzlich wurde in Amerika ein Methylhydromorphin unter der Bezeichnung Metopone herausgebracht. Ein weiteres bekanntes künstliches Alkaloid ist Apomorphin, welches aus Morphin hergestellt wird unter beträchtlichem Umbau der Konstitution. Perparin, Eupaverin und Octaverin leiten sich vom Papaverin ab, Cotronein vom Narcotin, und Hydrastinin ist ein ungewandeltes Hydrastin.

In der Tropicgruppe ist Homatropin, ein Homologes des Atropins, lange bekannt. Neu hinzugekommen sind: Atropinmethylbromid, Atropinmethylnitrat, Atrinal und Scopolaminmethylnitrat.

Weniger zahlreich sind die aus Chinin erhaltenen Produkte. Hier sind zu nennen: die Chininester Aristochinin und Euchinin sowie die hydrierten Cuprein-Derivate Optochin und Eucupin.

In den letzten Jahren wurde auch der Umbau der Mutterkornalkaloide erfolgreich durchgeführt. So erhielt man Methergin als Homologes des Basergins und hydrierte Basen wie Dihydroergotamin und Dihydroergocornin.

Viele Alkaloide enthalten Oxygruppen und sind daher befähigt, Glycoside zu bilden. Solche Glycoside kommen vereinzelt natürlich vor. Es war aber von den Alkaloidglycosiden bis jetzt noch ziemlich wenig bekannt. Dies veranlaßte den Vortragenden zu einer systematischen Untersuchung. Er stellte zunächst die bereits bekannten Morphin-3-Glycoside her. Darauf folgte eine Serie bisher unbekannter mit Gallactose, Lactose, Maltose und Cellobiose sowie das Acetylderivat des Morphin-3-Saccharides. Bei diesen 3-Sacchariden ist die analgetische Wirkung im Vergleich zu Morphin beträchtlich herabgesetzt, der Beginn der narkotischen Wirkung ist verzögert und die toxische Dosis liegt nur wenig oberhalb der analgetischen Dosis. Dabei scheint die Natur des Zuckers keine Rolle zu spielen, wenigstens ergaben die verschiedenen Glycoside, soweit sie geprüft wurden, qualitativ und quantitativ übereinstimmende Resultate.

Ganz anders verhielten sich ihre Isomeren, die 6-Glycoside. Diese standen in ihrer Wirkung dem Morphin viel näher. Das dürfte daran liegen, daß in diesem Falle das Phenolhydroxyl des Morphins nicht blockiert ist.

Dazu kamen das Glycosid, das Lactosid und das Cellobiosid des Codeins und ihre Äthylester bzw. Dihydro-

morphinoglycosid und Apomorphinglycosid. Die Untersuchung über die physiologischen Wirkungen dieser neuen Alkaloide ist noch nicht abgeschlossen.

J. Büchi (Zürich), *Neuere Untersuchungen über Lokalanästhetika*

Die wissenschaftliche Forschung auf dem Gebiete der Lokalanästhetika hat sich, soweit die pharmazeutische Chemie daran beteiligt ist, in zwei ganz verschiedenen Richtungen entwickelt. Die eine dieser Richtungen setzt sich zum Ziele, neue lokalanästhetisch wirksame Stoffe zu synthetisieren und diese in Zusammenarbeit mit Pharmakologen und Klinikern als verbesserte Arzneistoffe in die Therapie einzuführen. Die zweite Forschungsrichtung befaßt sich mit prinzipielleren Fragen, und zwar hauptsächlich mit den Zusammenhängen zwischen der chemischen Konstitution, den physikalisch-chemischen Eigenschaften und der pharmakologischen Wirkung. Am Pharmazeutischen Institut der ETH wird in dieser zweiten Richtung gearbeitet. Es wurde über den Stand dieser Untersuchungen berichtet.

Einleitend wurde ein Überblick über die heutigen Kenntnisse des Problems chemische Konstitution und physiologische Wirkung gegeben und auf die Bedeutung der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Wirkstoffe für das Zustandekommen der lokalanästhetischen Wirkung eingetreten. Anhand der verschiedenen, heute anerkannten Theorien von MEYER und OVERTON, TRAUBE, WARBURG, MEYERHOF und HÖBER und WINTERSTEIN über die Narkose muß dabei auf die mögliche Auswirkung

- der Lipidlöslichkeit,
- der Oberflächenaktivität,
- der Adsorption an Grenzflächen,
- der Verdrängungsadsorption,
- der Kolloidflockung und
- der Änderung der Permeabilität

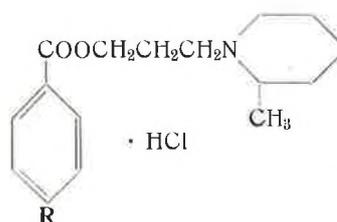
hingewiesen werden. Das Studium der Literatur läßt ferner erkennen, daß vor allem durch die sehr wichtigen Untersuchungen von MIESCHER und ROHMANN tatsächliche Beziehungen zwischen einigen physikalisch-chemischen Eigenschaften und der lokalanästhetischen Wirkung festgestellt werden konnten. Damit sind wir über die rein theoretischen Betrachtungen des uns interessierenden Problems hinausgekommen.

Da es sich aber darum handelt, das Vorhandensein solcher Beziehungen durch weiteres Tatsachenmaterial zu stützen, haben wir entsprechende Untersuchungsreihen angesetzt. Es mußte zuerst daran gegangen werden, einige neue Reihen homologer Verbindungen mit lokalanästhetischer Wirkung zu synthetisieren. Zu diesem Zwecke erwiesen sich folgende Stoffklassen als geeignet:

Übersicht der Synthesen

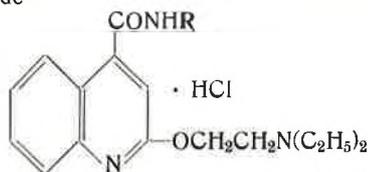
a) *Synthesen in der Metycain-Reihe:*

Substituierte Benzoesäureester des 2-Methylpiperidinopropanols

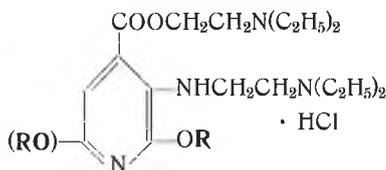


b) *Synthesen in der Percain-Reihe:*

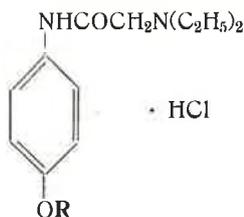
2-Diäthylaminoalkoxy-chinolin-4-carbonsäure-monoalkylamide

c) *Synthesen in der Pyridincarbonsäure-Reihe:*

Alkoxy-pyridin-4-carbonsäureester und -amide

d) *Synthesen in der Anilid-Reihe:*

Diäthylaminoacetamino-phenoläther



In einem zweiten Teil des Vortrages wurde die Synthese von Vertretern der angeführten Körperklassen und die wichtigsten Eigenschaften der hergestellten Verbindungen besprochen. In sämtlichen Körperklassen konnten lokalnästhetisch wirksame Stoffe festgestellt werden. Es wird sich nun nach Ermittlung der physikalisch-chemischen Eigenschaften darum handeln, die Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution, physikalisch-chemischen Eigenschaften und lokalnästhetischer Wirkung zu studieren.

F. W o k e s (Kings Langley, Großbritannien), *Typmuster zur Kontrolle des Vitamingehaltes pharmazeutischer Präparate*

Bei der Vitaminbestimmung ist man zuviel auf Routinemethoden angewiesen, und wenn einmal zwei Laboratorien feststellen, daß ihre Resultate schlecht übereinstimmen, so verlieren sie viel Zeit damit, jede Einzelheit ihrer Bestimmungsmethoden zu vergleichen. Durch Verwendung von allgemein anerkannten Typen würden besser vergleichbare Resultate erzielt, wie das bereits bei der Bestimmung von Hormonen und anderen aktiven Substanzen erreicht worden ist.

Die Typmuster brauchen nicht unbedingt ganz homogen zu sein. So bewahrt man Cerealien besser als Körner auf. In diesem Falle ist aber für jede Untersuchung die für jedes Material vorgeschriebene Menge zu entnehmen, z. B.

Reis	1 g
Gerste	1—2 g
Weizen	1—2 g
Hafer	3—5 g
Mais	5—10 g

Diese Mengen sind im ganzen fein zu mahlen und gut durchzumischen, um ein repräsentatives Durchschnittsmuster zu erhalten.

Ferner sind einige Vorsichtsmaßregeln erforderlich, um übermäßige Vitaminverluste beim Lagern zu vermeiden, so Lagern bei tiefer Temperatur (feste Produkte unter 0, Flüssigkeiten + 2—3° C), Lichtabschluß.

In manchen Fällen läßt sich die Lagerbeständigkeit der Typmuster verbessern durch Verminderung des Feuchtigkeitsgehaltes auf weniger als 2%. Manche flüssige Präparate kann man im Vakuum bei niedriger Temperatur trocknen. Es ist aber zu beachten, daß so behandelte Muster hygroskopisch sind. Sie sind also vor Feuchtigkeit zu bewahren und von Zeit zu Zeit auf ihren Wassergehalt zu prüfen.

Es gibt Präparate, welche man bei Luftabschluß in N- oder CO₂-Atmosphäre aufbewahren muß.

Trotz aller Vorsicht muß man aber mit einer allmählichen Abnahme des Vitamingehaltes rechnen. Hierüber gab eine Tabelle Aufschluß. Die jährlichen Verluste hielten sich im allgemeinen in der Größenordnung von 1—2% und blieben in den ungünstigsten Fällen unter 5%. Es wird also notwendig sein, die Typen periodisch durch neue zu ersetzen.

R. R u y s s e n (Genf), *Beiträge zur Kenntnis der Saponine und ihre Bestimmung*

Die Oberflächenspannung und andere physikalisch-chemische Eigenschaften von Saponinlösungen wurden bestimmt, auch in bezug auf die Möglichkeit von Micellenbildung und auf die hämolytische Wirkung.

Man kann zwei Hauptgruppen von Saponinen unterscheiden, die steroidischen und die triterpenischen oder sauren Saponine. Bei letzteren läßt sich das Molekulargewicht durch azidimetrische Titration der elektrodialysierten Substanz bestimmen.

Bei quantitativen Untersuchungen sind folgende Faktoren zu beachten:

- die Identität und Reinheit der Muster,
- die Meßmethode,
- die Herstellung der Lösungen und die Adsorption an den Gefäßwänden
- das Lösungsgleichgewicht,
- das Oberflächengleichgewicht unter Berücksichtigung der Zeit,
- der Einfluß der Luftkohensäure und von Elektrolyten.

Während die Oberflächenspannung von Digitonin fast unabhängig vom pH-Wert ist, ist die Oberflächenspannung von Senegin, Sapoalbin und Blihiin sehr abhängig vom pH-Wert und nimmt mit steigendem pH zu.

Die Grenzflächenspannung von Saponinlösungen gegen Benzol wurde ebenfalls studiert, ebenso die Ausbreitung des Senegins zu einem monomolekularen Film im LANGMUIR-Trog. Betrachtet man die Oberflächenspannung als Funktion der bedeckten Oberfläche, so läßt sich die Dicke des monomolekularen Films und auch die jedem Molekül zukommende Fläche berechnen. Dabei ergab es sich, daß die Saponinmoleküle in allen drei Dimensionen ziemlich gleich sind.

Auch Leitfähigkeit, Gefrierpunktserniedrigung und Viskositätsbestimmungen bestätigen, daß Saponinlösungen selbst bei hoher Konzentration molekulardispers sind.

Andererseits aber ist die GIBBSsche Formel für Oberflächenspannung/Konzentration im sauren Medium nicht anwendbar. Dies könnte auf eine Micellenbildung hindeuten, ähnlich wie man sie bei Seifen und synthetischen Waschmitteln annimmt.

Eine Bestimmungsmethode für Saponine beruht auf der Zerstörung von roten Blutkörperchen. Dabei wird das Cholesterinhäutchen, welches das Hämoglobin zusammenhält, durchfressen. Eine ähnliche Erscheinung kann man auch an künstlichen Cholesterinhäutchen beobachten, wenn man eine verdünnte Lysinlösung darunter spritzt.

Bei dieser Probe werden die konstantesten Resultate mit Menschenblut erhalten. Die Versuche werden vergleichend gemacht gegen einen Standard. Als solcher ist gereinigtes Saponin aus *Saponaria Alba* vorgeschlagen. Zu beachten

ist die Anzahl der Blutkörperchen ($2,4 \cdot 10^8$ Zellen in 4 cm^3 Lösung) und der pH-Wert (7,4).

Die Methode eignet sich für gereinigte Saponine, scheint aber noch nicht zuverlässig genug für die Bewertung saponinhaltiger Drogen, deren Nebenbestandteile das Resultat beeinflussen können. Auf jeden Fall sollten die Drogen vor dem Versuch mit organischen Lösungsmitteln extrahiert werden, um Polysterole usw. zu entfernen.

Eine Bestimmung von Saponinen auf Grund ihres Schaumvermögens ist nur in sehr verdünnten Lösungen möglich. Auch die Fluoreszenz der Saponine könnte eventuell zur Bestimmung herangezogen werden.

Fast reines Senegin gibt mit Vanillin und Schwefelsäure eine Farbreaktion, welche zur kolorimetrischen Bestimmung dienen kann.

Sapoalbin kann mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck quantitativ gespalten werden. Es entsteht Sapogenin, welches sich gravimetrisch oder titrimetrisch bestimmen läßt.

Für die Saponinbestimmung in Drogen sind die biologischen Methoden, trotz ihrer beschränkten Genauigkeit, immer noch das beste.

A. Girardet (Lausanne), *Trockene, wasserlösliche Extrakte von aromatischen Drogen*

Extrakte aromatischer Drogen, wie Kamillen, sind schon früher gemacht worden, sie enthielten die wirksamen Substanzen, doch ging ein beträchtlicher Teil der für den Geschmack und Geruch maßgebenden flüchtigen Aromastoffe verloren. Nach einem neuen Verfahren werden aus den getrockneten Drogen, oder sogar aus den frischen Pflanzen, zunächst die Aromastoffe durch Wasserdampfdestillation gewonnen. Sodann werden die wasserlöslichen Anteile mit Wasser extrahiert, vorsichtig eingedampft und mit einem leichtlöslichen Kohlehydrat als Füllmittel versetzt. Dies hat den Zweck, den Trockenrückstand gut pulverisieren zu können. Zum Schluß werden Wasserextrakt und Aromastoffe im richtigen Verhältnis wie in der ursprünglichen Droge wieder vereiniget.

Schließlich wurde der Rückstand der Wasserextraktion noch mit Alkohol extrahiert. Man erhielt auf diese Weise relativ kleine Mengen eines bräunlichen Extraktes, von welchem es zurzeit noch unentschieden ist, ob man ihn pulverisieren und dem Präparat beimischen soll oder ob es sich um einen unwirksamen oder gar schädlichen Ballast handle.

Die erhaltenen Extrakte sind weiße Pulver, die auch zu Tabletten verarbeitet werden können und die durch Lösen im Wasser eine klare gebrauchsfähige Lösung ergeben.

H. Baggesard Rasmussen (Hellerup, Dänemark), *Die Bestimmung von Morphin in Lösung in Gegenwart von anderen Mohnalkaloiden*

Im Laufe einer Arbeit über die Verteilung des Morphins in der Mohnkapsel und in anderen Teilen der Mohnpflanze war es notwendig, Analysenverfahren auszuarbeiten, welche die Bestimmung sehr kleiner Mengen Morphin in Gegenwart der minderen Mohnalkaloide gestatteten.

Das kolorimetrische Verfahren nach WIELAND und KAPPELMEIER, welches auf der gelbbraunen Färbung des 2-Nitrosomorphins beruht, erwies sich als ungeeignet, weil das Resultat zu leicht durch das Auftreten anderer brauner Produkte gefälscht werden kann. Dagegen erwies sich das 2-Nitrosomorphin als geeignet zur polarographischen Bestimmung, da die übrigen Mohnalkaloide entweder keine Nitroverbindungen liefern oder in so geringen Mengen im Mohn vorkommen, daß sie vernachlässigt werden dürfen.

Es mußte allerdings mit der Tatsache gerechnet werden, daß Morphin mit Nitrit und Säure auch in anderer Weise reagieren kann und daß sich das gebildete 2-Nitrosomorphin in Gegenwart von Nitrit und Salzsäure zersetzt, allerdings so langsam, daß man bis zu drei Stunden Spielraum hat. Es waren daher umfangreiche Vorarbeiten notwendig, um die verschiedenen Fehlerquellen aufzuspüren.

Die definitiv gewählte Methode war folgende:

Von der zu untersuchenden Lösung, die zwischen 5 und 100 mg wasserfreies Morphin in 100 cm^3 normaler Salzsäure enthalten soll, werden 5 cm^3 verwendet. Hierzu kommen 2 cm^3 normales Natriumnitrit. Man läßt genau 5 Minuten einwirken. Temperatur etwa 20°C . Sodann gibt man 3 cm^3 Kaliumhydroxyd (20 %) zu und 1 cm^3 Methylcellulose (2 %). Die so erhaltene Lösung ist sofort zu polarographieren.

Vor dem Versuch ist die Empfindlichkeit des Polarographen zu regulieren und eine Vergleichskurve mit bekanntem Material aufzunehmen.

Sollte es sich ergeben, daß die Lösung mehr als 100 mg Morphin in 100 cm^3 enthält, so ist sie mit Normalsalzsäure so weit zu verdünnen, daß der Morphingehalt zwischen 20 und 50 mg pro 100 cm^3 liegt.

In Bereiche zwischen 5 und 100 mg Morphin in 100 cm^3 beträgt die Genauigkeit $\pm 3 \%$, bei ca. 1 mg noch $\pm 10 \%$.

Ein weiteres Problem war nun die Gewinnung der für diese Untersuchung nötigen Morphinlösungen aus der Droge. Das schließlich vorgezogene Verfahren war: Anfeuchten der Droge mit Ethanol, Hinzuführen einer Natriumcarbonatlösung, Verdünnen und Bestimmung des pH mittels einer Glaselektrode. Extrahieren mit kochendem Chloroform. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand in normaler Salzsäure gelöst. In dieser Lösung wird das Morphin in üblicher Weise polarographisch bestimmt.

E. Herzog

Extraits Referate Relazioni

Analytische Chemie / Chimie analytique

Vorschlag zu einem System zur Prüfung und Bewertung der Echtheitseigenschaften von Farbstoffen bzw. Färbungen. E. W. THOMMEN, Textil-Rdsch. 2, 323—30 (1947). — In der koloristischen Abteilung der J. R. Geigy AG. wurde eine Apparatur geschaffen, welche einen der Handarbeit möglichst nahekommenden Mechanismus aufweist, d. h. einwandfrei wäscht und walkt. Sie benötigt keine besonderen Kenntnisse für ihre Bedienung, enthält keine zerbrechlichen oder dem Verschleiß ausgesetzten Teile und arbeitet zuverlässig und billig. Für die Beurteilung der erzielten Resultate wurden Farbskalen für das «Bluten»

(Wasser- oder Waschechtheitsprüfung), das «Egalisieren» und die Farbtonänderungen aufgestellt. Ch. Schweizer

Erkennung von Farbstoffen, insbesondere Acetatseidenfarbstoffe auf Nylon. J. LANZNER, Textil-Rdsch. 2, 252—4 (1947). — Für das Färben und Drucken der synthetischen Nylonfaser, die in ihrer Konstitution den tierischen Fasern nahesteht, werden Farbstoffe gebraucht, die sowohl tierische als auch Pflanzenfaseru (z. B. Naphtholfarbstoffe) färben. Hauptsächlich aber kommen Acetatseidenfarbstoffe in Betracht, die bisher nur für Acetatseide gebraucht wurden. Es wird ein Schema für die Untersuchung von Farbstoffen auf Nylonfasern gegeben. Ch. Schweizer

Verbindungen von Cadmiumjodid mit stickstoffhaltigen heterozyklischen Basen. P. DUQUENOIS, Anal. Chim. Acta **1**, 50—8 (1947). — CdI_2 reagiert mit verschiedenen starken N-haltigen heterozyklischen Basen, wie Antipyrin, 1-Chinchonin, 1-Chinin, Narcotin, Morphin, Codein, Strychnin, Brucin, Nicotin, Stovain, Cocain und Novocain. Es bilden sich Komplexe vom Typus $\text{AH}[\text{CdI}_3]$ und $(\text{AH})_2[\text{CdI}_4]$, wobei A das Alkaloid bedeutet und Cd im Anion gefunden wird. Beim Antipyrin und Pyramidon werden Komplexe vom Typus $(\text{CdPy})_2$ bzw. $(\text{CdPy})_3$ gebildet, wobei Py die Base bedeutet und Cd im Kation gefunden wird. Die Komplexe sind weiß bis gelb. Sie sind nur wenig löslich in H_2O , C_6H_6 , CCl_4 , Äther und Alkohol, jedoch leicht löslich in Propanon, Cyclohexanon, Diäthylenglycol, Dioxan, Pyridin und Estern. H. Forster

Kapillare Absorptionszellen in der Spektrophotometrie. P. L. KIRK, R. S. ROSENFELD, D. J. HANAHAN, Anal. Chem. **19**, 355—7 (1947). — Es werden kapillare Absorptionszellen aus Teflon (einem Fluorkohlenwasserstoff) für die Verwendung im BECKMANN-Spektrophotometer beschrieben, welche es gestatten, noch Mengen von einigen Tausendstel γ recht genau zu bestimmen (es wurden Versuche mit Fe, Cr, Mn, Phosphaten, Kieselsäure ausgeführt). Es dürften dies weitaus die kleinsten Mengen der obenerwähnten Stoffe sein, die je mit so großer Genauigkeit bestimmt werden konnten. H. Forster

Bereitung von Cyclohexan für spektroskopische Zwecke. S. A. ASHMORE, Analyst **72**, 206—7 (1947). — Üblicherweise wird das bei der Verwendung von C_6H_{12} als Lösungsmittel störende C_6H_6 durch Sulfonierung entfernt. Auf viel einfachere Weise läßt man das benzolhaltige Cyclohexan durch ein 100 cm langes Rohr fließen, dessen innerer Durchmesser ca. 10 mm beträgt und das mit pulverisiertem Silicagel gefüllt ist. Es wird empfohlen, pro Füllung je 100 g durchfließen zu lassen. Die Durchflußzeit beträgt einige Stunden. Die Prozedur wird daher am besten über Nacht ausgeführt. Das Silicagel kann evtl. leicht wieder regeneriert werden. H. Forster

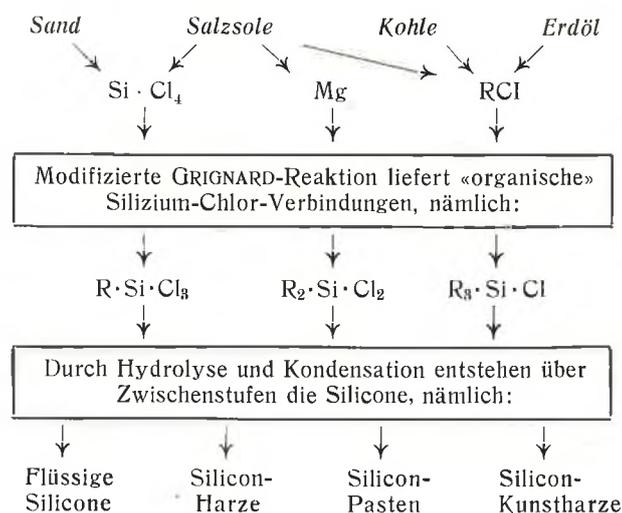
Quarz-Mikrogramm-Waage. P. L. KIRK, R. CRAIG, J. E. GULLBERG, R. Q. BOYER, Anal. Chem. **19**, 427—9 (1947). — Es wird eine Quarz-Torsionswaage beschrieben, die es gestattet, bis 300 γ schwere Proben zu wägen. Das Ladegewicht beträgt 0,1—0,2 g und die Empfindlichkeit mindestens eine Bogenminute für 0,005 γ . Das Instrument ist bedeutend rascher und die erhaltenen Werte reproduzierbarer als bei einer mikrochemischen Waage. Es ist frei von Vibrationserscheinungen. H. Forster

Kautschuk und Kunststoffe Caoutchouc et autres matières plastiques

«Silicones», neue Stoffe zwischen der organischen und der anorganischen Chemie. A. STAEGER, Neue Zürcher Zeitung, Beilage Technik, Nr. 89, 15. I. 1947. — Die «Silicone», über deren Konstitution bereits auf S. 67 dieser Zeitschrift berichtet wurde, werden ausgehend von freiem Si, das durch Reduktion von SiO_2 mit Mg-pulver erhalten wird, hergestellt. Das Si wird chloriert und dann einer GRIGNARD-Reaktion unterworfen:



Durch Hydrolyse und Kondensation gelangt man über Zwischenstufen zu den gewünschten «Siliconen». Folgende stark schematisierte Übersichtstafel zeigt die Hauptstufen der Silicone-Fabrikation von den Rohstoffen bis zu den Fertigprodukten.



Es werden die zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten dieser von der Dow Corning Company in Midland (Michigan, USA) hergestellten Produkte besprochen. Ihrer ausgedehnten Verwendung steht vorläufig noch der hohe Preis entgegen. Ch. Schweizer

Gewinnung von Rohkautschuk. E. B. NEWTON, W. D. STEWART, E. A. WILLSON, Ind. Eng. Chem. **39**, 978—84 (1947). Ursprünglich wurde der Heveamilchsaft durch Räuchern zum Gerinnen gebracht. Seit man erkannt hat, daß der wesentliche Bestandteil des Rauches die Essigsäure ist, geschieht das Koagulieren in weniger abgelegenen Gegenden durch Ansäuern auf pH 4,5—4,9 mit Essigsäure. Während bis zur gewünschten Koagulumbildung 1—6 Stunden vergehen, kann diese Zeit durch Zusätze bis auf etwa 1 Minute abgekürzt werden. Diese beschleunigende Wirkung kommt gesättigten Fettsäuren mit gerader Kette (namentlich solche mit 10—14 C), gewissen Phenolen und einigen höheren Fettalkoholen zu. Läßt man Latex und Gerinnungsflüssigkeit kontinuierlich zusammenfließen, so können auf diese Weise Rohkautschukfolien in kontinuierlicher Weise erhalten werden. Ch. Schweizer

Vulkanisieren von Kautschuk mit Schwefel. I. WILLIAMS, Ind. Eng. Chem. **39**, 901—6 (1947). — Man nimmt heute vielfach an, daß beim Erhitzen des Rohgummis mit S (Vulkanisieren) die Fadenmoleküle des Kautschuks durch S-Brücken miteinander verbunden werden. Da mit zunehmendem S-zusatz das erhaltene Produkt härter wird, nimmt man auch an, daß das Härterwerden auf eine zunehmende Anzahl von S-Brücken zurückzuführen sei, welche das Verschieben der Fadenmoleküle und somit die Elastizität herabsetzen. Ein Stück vulkanisierten Kautschuks würde also ein mehr oder weniger weitmaschiges Netzwerk, je nach dem Vulkanisationsgrad oder der Anzahl der S-Brücken, darstellen. Trotz aller Hypothesen und Versuche ist aber das Problem noch nicht abgeklärt. Es könnten auch andere Bindungen stattfinden. Ch. Schweizer

Arzneimittel, Gifte, Kosmetika und Riechstoffe Produits pharmaceutiques, substances toxiques, produits cosmétiques et parfums

Über Curare. W. HÜGIN, Schweiz. med. Wschr. **77**, 791—6 (1947). — Das von südamerikanischen Indianern schon seit alten Zeiten verwendete Pfeilgift Curare (Syn.: Ourari, Avara, Wurali, Borore usw.) enthält eine in geringsten Mengen mächtig wirksame Substanz mit der hauptsächlichlichen Eigenschaft, willkürliche Muskeln zu lähmen. Die am Amazonenstrom, am Orinoco und in Guayana wachsenden Arten und Unterarten der Menispermaceae und Logania-

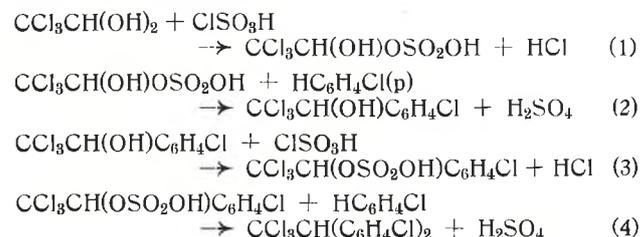
ceae, zu denen auch die *Strychnos nux vomica* gehört, liefern ein Gemenge von Extraktivstoffen. Je nach Art des Versands wird dieses als Tubocurare (in Bambusrohrbehältern von etwa 26 cm Länge, mit rund 10% Tubocurarin aus verschiedenen *Strychnos*arten), Topficurare (Amazonasgebiet, vorwiegend aus *Strychnos Castalnei*) oder Calebassencurare (Orinocogebiet, hauptsächlich aus *Strychnos toxifera*) bezeichnet. Die Rohsubstanz enthält als wirksamen Bestandteil das Curarin, daneben die Curine als Nebengifte. Unter dem Namen Intocostrin hat die Firma Squibb & Sons, Neuyork, ein Curare-Präparat hergestellt, dem keine unerwünschten Nebenwirkungen mehr anhaften. Unter Respektierung der Gefahren läßt sich mit ihm in individueller Dosierung eine ideale Muskeler schlaffung erzielen und dadurch das Operieren erleichtern. Mit Intocostrin lassen sich lange und schwere Operationen in leichten Narkosen durchführen.

Ch. Schweizer

Über Curare-Alkaloide aus Calebassen. 2. Mitt., H. SCHMID, P. KARRER, *Helv. Chim. Acta* **30**, 1162—71 (1947). — Nachdem in der ersten Arbeit (*Helv. Chim. Acta* **29**, 1853, 1946) neben den beiden Hauptalkaloiden C-Curarin I und Calebassin in sehr geringen Mengen die Curare-Alkaloide A und B in kristallisiertem Zustand erhalten wurden, konnten noch etwa 15 mg eines fünften Alkaloides isoliert werden, das sich durch besonders große Giftigkeit auszeichnet. Es ist wahrscheinlich mit Toxiferin I aus der Rinde von *Strychnos toxifera* identisch. Während bisher das Aconitin mit einer letalen Dosis von 0,1 mg/kg Ratte (intraperitoneal injiziert) und etwa 12 mg beim Menschen das giftigste Alkaloid war, wurde schon mit 0,008—0,012 mg/kg Kaninchen (subkutan injiziert) des aus Calebassen isolierten Alkaloids tödliche Wirkung erzielt; es ist also etwa zehnmal giftiger als Aconitin. Eine ähnlich hohe Toxizität zeigte beim Kaninchen auch das Curare-Alkaloid B mit einer letalen Dosis von 0,005—0,01 mg/kg, während es im Froschtest mit einer Grenzdosis von 0,03—0,05 mg/kg sechs- bis zehnmal schwächer wirksam war als das jetzt isolierte C-Toxiferin I. Die letale Dosis von C-Curarin I (Curare-Wirkung am Frosch 0,1 mg/kg) betrug 0,03 mg/kg Kaninchen.

Ch. Schweizer

DDT-Synthese mit Chlorsulfonsäure als Kondensationsmittel. W. A. COOK, K. H. COOK, W. H. C. DUEGGER, *Ind. Eng. Chem.* **39**, 868—70 (1947). — Die Synthese von DDT aus Chloralhydrat und Chlorbenzol in Gegenwart von Chlorsulfonsäure (*Ind. Eng. Chem.* **38**, 211, 1946) verläuft nach folgendem Schema:



Während beim ursprünglichen Verfahren diese vier Reaktionen nacheinander verlaufen und mit einem großen Überschuß von Kondensationsmittel 70—75% Ausbeute erzielt wird, wird nun ein Verfahren beschrieben, nach welchem diese Reaktionen gleichzeitig verlaufen und mit stöchiometrischen Mengen eine Ausbeute von 67—69% reinem DDT erhalten wird. Diese Methode soll auch leichter ausführ- und kontrollierbar sein.

Ch. Schweizer

Ein neuentdeckter Wirkstoff (Vitamin-T-Komplex). W. GOETSCH, *Experientia* **3**, 326—7 (1947). — Aus Wuchshafen und verschiedenen Askomyzeten wurde ein neuer Wirkstoff, Vitamin T, erhalten. Er scheint nicht unbedingt

zum Leben notwendig zu sein. In Gegenwart von genügend Eiweißstoffen wird aber bei Wirbeltieren eine Körpervergrößerung oder eine Gewichtszunahme von etwa 10—20% erzielt, ohne daß der Nahrungsbedarf höher wäre. Auch bei Schwächezuständen des Menschen infolge Krankheit oder Unterernährung kam es in zwei bis drei Wochen trotz gleichbleibender Nahrungsration zu Gewichtszunahmen von 1,5—3,5 kg. Wie bei allen Tierversuchen (Mäuse, Hühner, Amphibien, Fische) ergab sich auch beim Menschen ein besseres Allgemeinbefinden und eine größere Lebhaftigkeit. Schließlich begünstigt Vitamin T auch die Heilung von Wunden.

Ch. Schweizer

Über die Chemie des Enniatins. PL. A. PLATNER, U. NAGER, *Experientia* **3**, 325—6 (1947). — Das kürzlich aus einem *Fusarium* isolierte Enniatin (*Experientia* **3**, 202—3, 1947) scheint mit dem von A. H. COOK und Mitarbeitern (*Nature* **160**, 31—2, 1947) aus andern *Fusarien* isolierten Lateritiin-I identisch zu sein. Ebenfalls aus *Fusarien* wurden noch das Enniatin B und C erhalten. Sie besitzen beide die Bruttoformel $\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{O}_6\text{N}_2$ und sind etwa ein Viertel so wirksam wie das früher gefundene Enniatin. Enniatin B schmilzt aber bei 174—176°, während Enniatin C einen Smp. von 152—153° hat.

Ch. Schweizer

Versuche zum Löslichmachen und Entgiften von Thyrothricin. J. LEURQUIN, *Experientia* **3**, 198—9 (1947). — Das von Dubos (*Trans. a. Stud. College Phys. Philadelphia*, Ser. 4, **10**, 11, 1942) aus *Bacillus brevis* extrahierte Thyrothricin ist ein Antibiotikum, das auf gram-positive Mikroorganismen wirkt. Die Wirkungsweise scheint eher die eines Giftes als die eines Enzyms zu sein. Thyrothricin ist ein Gemisch von Gramicidin und Thyrocidin, welche auch einzeln wirksam sind und kristallin erhalten werden können. Da Thyrothricin nicht wasserlöslich ist und in kolloidaler Lösung auch eine giftige Wirkung für polymorphnukleare Blutzellen zeigt, wurde versucht, es löslich und ungiftig zu machen. Dies scheint am besten durch eine Behandlung mit Formaldehyd erreicht zu werden.

Ch. Schweizer

Chemische Zusammensetzung und physiologische Wirkung von Zahnpasten. C. F. CABRERA, *Ion* **6**, 481—3 (1946), *Ref. Chem. Abstr.* **41**, 2855 (1947). — Es wurden etwa hundert Zahnreinigungsmittel untersucht. Es ließen sich folgende Bestandteile unterscheiden: Substanzen mit chemischer Wirkung (Saccharose, Honig, Glycerin, J.NaBO_3), Substanzen mit stark mechanischer Wirkung (Tintenfischlein, Holzkohle, Kieselerde, Bimsstein), starke Alkalien (Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, K_2CO_3 , Calciumperoxyd), Säuren (Phenol, Zitronen-, Benzoe-, Bor- und Salizylsäure), ätherische Öle, Riechstoffe, adstringierende Mittel, harmlose Mittel einschließlich milde Alkalien (NaHCO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, MgO , neutrale Seifen), Antiseptika (H_2O_2 , Magnesiumperoxyd, Menthol, Thymol, Salol, β -Naphthol, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Natriumbenzoat, KClO_3 , HCHO), Schleifmittel (Kalk, MgO , MgCO_3 , Kieselgur, $\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2$, Stärke, Na_2SiO_3) und geschmackverbessernde Mittel (Menthol, Thymol, Anethol, Vanillin, Saccharin, Laktose). Die schädliche Wirkung von NaBO_3 wird hervorgehoben. Es wird eine Zusammensetzung mit folgenden Gewichtsteilen empfohlen: 15 NaCl, 35 NaHCO_3 , 50 Schlemmkreide, 0,3 Saccharin und 0,2 kristallisiertes Menthol.

D. D. Lee / Ch. Schweizer

Landwirtschaft, Gärungsgewerbe, Lebensmittel und Hygiene

La machine à beurre CO_2 . D. STUSSI, *Ind. agricoles et alimentaires* **64**, 21—5 (1947). — Si l'on tient compte de ce que représente le maniement de la crème tel que pasteurisation, maturation moyennant des cultures de bactéries produisant l'acide lactique suivi du maniement de la crème mûrie, dans des tonneaux ou des barattes, puis le manie-

ment des granules de beurre, leur lavage et leur pétrissage, suivi du modelage et de l'emballage de petites pièces, on constate que cela représente un travail de 24 heures. Après que G. WIEGNER (Zurich) eut prouvé que la formation du beurre est en somme une coagulation et que le CO_2 a une influence favorable du fait qu'il active et perfectionne le procédé, J. SENN (Berne) créa une méthode au CO_2 dans laquelle l'acide lactique est remplacé par CO_2 . Ceci permet de travailler de la crème fraîche. Toutefois, pour ne pas éliminer complètement l'arôme du beurre exigé pour les beurres de marques, le procédé CO_2 permet de produire également du beurre provenant de crème mûrie. Grâce à la construction d'une machine à beurre CO_2 et à un manie-ment mécanique intensif sous pression de CO_2 , la séparation des granules de beurre de la crème se fait dans l'espace de 1 minute à 1 minute et demie. 5 minutes après l'entrée de la crème dans cette nouvelle machine à beurre, les pièces de 100 ou de 200 g emballées sortent sur un ruban transporteur. Ces machines sont construites par Escher Wyss S.A. à Zurich, en relation avec Kustner Frères et Cie S.A. à Genève.

Ch. Schweizer

Procédés nouveaux et matériel moderne en féculerie. E. SZEGÖ, Ind. agricoles et alimentaires **64**, 71—9 (1947). — Le problème de la fabrication de la fécule consiste à ouvrir autant que possible après un rigoureux nettoyage toutes les cellules des tubercules de pomme de terre et de séparer soigneusement la fécule des autres composants solubles et insolubles. Il faut que cette séparation soit aussi complète que possible. Il faut enlever les débris celluloseux épuisés par tamisage et lavages successifs. Il est également indispensable que la séparation de la fécule soit extrêmement rapide, l'eau de végétation des tubercules ayant une tendance prononcée à se colorer très rapidement au contact de l'air et possédant en outre la particularité désagréable d'adhérer aux grains de fécule et de les ternir. De plus, un des composants de l'eau de végétation, les protéines, flocculent très vite, adhèrent aux grains, les couvrent d'une pellicule qu'il est difficile et dans certains cas impossible d'enlever. Cette pellicule prive les grains de leur brillant éclat blanc et leur donne une couleur grise, qui diminue sensiblement la valeur de la marchandise. L'auteur trace le programme que doit suivre la féculerie pour atteindre les meilleurs résultats.

Ch. Schweizer

La fabrication industrielle des pâtes alimentaires. CH. RENAUDIN, Ind. agricoles et alimentaires **64**, 37—46 (1947). — On sait que par pâte alimentaire on entend le produit obtenu par le pétrissage, soit à froid, soit à chaud, d'un mélange fait de semoule de blé dur (en France, on emploie depuis la guerre la farine de blé tendre) et d'eau, sans sel et en dehors de toute fermentation, les proportions de ce mélange étant de l'ordre de 1 à 2 parties d'eau, pour 6 parties de matière première. Il peut être adjoint au dit mélange certaines substances pour en modifier l'aspect (colorant) ou la composition et le goût (œufs, gluten, etc.). Nous savons également que la fabrication des pâtes alimentaires comporte trois opérations bien distinctes: 1^o l'empâtement de la matière avec de l'eau; 2^o le malaxage ou pétrissage proprement dit; 3^o la mise en forme, sous l'influence de la pressée (tréfilage) ou le raffinage (laminage). Ces opérations peuvent être réalisées soit séparément, sur un groupe de 3 machines (disposées de préférence en cascade), soit en une seule phase continue, sur un seul appareil. Dans cet appareil, nommé presse continue, les 3 opérations s'effectuent sans période d'arrêt entre chacune d'elles, depuis l'arrivée de la matière première et de l'eau (arrosage), jusqu'à l'obtention de la pâte formée, à la sortie de la filière. Pour une même matière première, du fait de la parfaite régularité de fonctionnement et de la simplicité de sa

conduite, on a toute chance d'obtenir un meilleur résultat qu'avec le groupe des 3 machines. La surveillance est beaucoup simplifiée et les gros nettoyages ne se font qu'après l'arrêt, en fin de semaine, tandis qu'avec le procédé discontinu ce nettoyage doit se faire après chaque opération. De plus, les déchets de pâte qui restent dans l'appareil, sont insignifiants comparativement à ceux produits par le groupe à 3 machines. Enfin, la presse continue présente une sécurité contre les accidents corporels bien plus grandes que le système discontinu.

Ch. Schweizer

Vergiftungen durch den Kunstdünger Kalkstickstoff (Calciumcyanamid). A. JORDI, Schweiz. med. Wschr. **77**, 805—6 (1947). — CaCN_2 wird bekanntlich allein oder mit andern Düngern (z. B. Thomasmehl, Kalisalz und Knochenmehl, nicht aber Superphosphat) zusammen verwendet, auch ist es ein Bestandteil der zur Herstellung von Kompost dienenden Hilfsdünger («Composto Lonza», «Adco»). In großen Mengen eingeatmet, kann nun CaCN_2 Vergiftungserscheinungen (namentlich Gedunsenheit des Kopfes, neben Unwohlsein und Hautreizungen) erzeugen. Nach Alkoholgenuß (schon Most genügt) ist die Wirkung auf das Dreißigfache gesteigert, so daß dann beim Menschen die tödlich wirksame Dosis nur noch 0,35 g betragen soll. Das CaCN_2 scheint an der SH-Gruppe des im Glutathion enthaltenen Cystins anzugreifen. Die Giftwirkung hält an, bis das Cystin wieder regeneriert ist, auch kann sie durch subkutane oder intramuskuläre Injektion von Cystein hydrochloric «Roche» oder «Siegfried» behoben werden. Für die Prophylaxe gelten folgende Regeln: 1. Mischen in geschlossenen Anlagen; 2. Dünger nicht gegen den Wind streuen; 3. Stiefel und eng-anliegende Anzüge tragen, unbedeckte Haut mit Öl oder Vaseline einreiben, nach der Arbeit sofort gründlich waschen; 4. kein Alkoholgenuß unmittelbar vor, während und nach der Arbeit.

Ch. Schweizer

Verwendung von Lignin in der Landwirtschaft. ST. DUNN, J. SEIBERLICH, Mech. Eng. **69**, 197—8, 212 (1947). — Da ein großer Teil des Humus sich aus Lignin bildet, wird vorgeschlagen, Lignin dem Boden zuzusetzen.

Ch. Schweizer

Der Nährwert von Konserven. Einfluß der technischen Konservierungsverfahren auf den Ascorbinsäure-, Thiamin-, Riboflavin- und Niacingehalt von Gemüsekonserven. J. R. WAGNER, F. M. STRONG, C. A. ELVEHJEM, Ind. Eng. Chem. **39**, 985—90 (1947). — Beim Blanchieren und Sterilisieren von Spargeln, Erbsen, grünen Bohnen und Einerbohnen konnten im ganzen 39—121 % Ascorbinsäure, 31—88 % Thiamin, 63—103 % Riboflavin und 77—100 % Niacin erhalten bleiben. Mit Ausnahme des Thiamins fand die Abnahme bei den übrigen drei wasserlöslichen Vitaminen ausschließlich beim Blanchieren statt.

Ch. Schweizer

Der Nährwert von Konserven. Einfluß des Blanchierens auf den Ascorbinsäure-, Thiamin- und Niacingehalt von Gemüsekonserven. J. R. WAGNER, F. M. STRONG, C. A. ELVEHJEM, Ind. Eng. Chem. **39**, 990—3 (1947). — Blanchieren während kurzer Zeit bei hoher Temperatur erhält im allgemeinen die im Titel erwähnten wasserlöslichen Vitamine besser als Blanchieren während langer Zeit bei hoher oder niedriger Temperatur. Ein besonders großer Verlust an Ascorbinsäure wurde bei grünen Bohnen festgestellt, die bei 160 ° F (71,11 ° C) blanchiert worden waren. Nicht blanchierte Einzelbohnen enthielten noch viel Vitamine, erreichten aber geschmacklich die blanchierten nicht.

Ch. Schweizer

Der Nährwert von Konserven. Einfluß von Dauer und Temperatur der Lagerung (von zwölf Monaten) auf den Vitamingehalt von technischen Frucht- und Fruchtsaftkonserven. D. S. MOSCHETTE, W. F. HINMAN, E. G. HALLIDAY, Ind. Eng. Chem. **39**, 994—9 (1947). — Bei einer konstanten

Temperatur von 50° F (10° C) wurde kein wesentlicher Verlust an Ascorbinsäure, Thiamin und Karotin festgestellt. Unabhängig von der Temperatur hatte der Niacingehalt von Tomaten schon nach acht Monaten deutlich abgenommen. Im allgemeinen blieben die Vitamine noch bei 65° F (18,33° C) gut erhalten. Sehr deutliche Verluste an Ascorbinsäure und Thiamin waren bei 80° F (26,67° C) festzustellen.
Ch. Schweizer

Der Nährwert von Konserven. Einfluß von Dauer und Temperatur des Blanchierens auf den Vitamingehalt von Gemüsen. N. B. GUERRANT, M. G. VAVICH, O. B. FARDIG, H. A. ELLENBERGER, Ind. Eng. Chem. **39**, 1000—7 (1947). — Es wird bestätigt, daß kurzes Blanchieren bei hoher Temperatur dem langen Blanchieren bei niedriger Temperatur

vorzuziehen ist. Blanchieren mit Dampf schädigte dementsprechend den Vitamingehalt weniger als Blanchieren mit Wasser.
Ch. Schweizer

Der Nährwert von Konserven. Einfluß von Dauer und Temperatur des Blanchierens auf die unmittelbare und mineralische Zusammensetzung gewisser Gemüse. A. KRAMER, M. H. SMITH, Ind. Eng. Chem. **39**, 1007—9 (1947). — Blanchieren mit Dampf erzeugte bei Erbsen und Bohnen keine nennenswerte Veränderung der Zusammensetzung. Nur bei Spinat traten geringe Verluste an Kohlehydraten, Asche und Phosphor ein, während andererseits der Ca-Gehalt leicht anstieg. Größer waren die Verluste bei der Behandlung mit Wasser. In diesem Falle spielte die Dauer die größere Rolle als die Temperatur.
Ch. Schweizer

Economie Wirtschaft Economia

Leichtmetallwirtschaft

Nach J. L. HEAD (Engineering and Mining J., **148**, Nr. 2, S. 89—91, Februar 1947) sind in den USA trotz dem derzeitigen Mißverhältnis von Angebot und Nachfrage die Leichtmetallpreise unverändert: 1.41 Fr./kg für Al, und 1.92 für Mg. Die Verarbeitung von geringwertigem Bauxit ist zu kostspielig, und neue Anlagen zur Aufarbeitung von Rotschlamm werden nicht mehr fertiggestellt. Die Versuche zur Verarbeitung von Kaolin sollen in beschränktem Umfang weitergeführt werden. Das Programm der Alcoa für den Abbau von Laterit in den Staaten Washington und Oregon wird weitergeführt. In Kanada ist die Al-Produktion gekürzt worden auf 300 000 t jährlich. Die Verhältnisse im Ausland sind zurzeit nicht klar zu überblicken. Verschiedene europäische Staaten kaufen Al und Tonerde von Kanada. Auf dem Mg-Gebiet ist — mindestens vorläufig — die Dow als einziger Produzent übriggeblieben und erzeugt in der Anlage von Freeport rund 18 000 t Hüften-Mg.

Wie A. ZULAUF in der Neuen Zürcher Zeitung (Nr. 1476, 30. 6. 1947) berichtet, haben Werkstoffe aus Magnesiumlegierungen während des vergangenen Krieges eine bedeutende Rolle gespielt. Die Produktion dieses leichtesten aller technisch verwendbaren Metalle hat sich in den letzten fünf Jahren verzehnfacht und erreichte im Jahr 1943 etwa 300 000 t pro Jahr. Schon diese Mengenzahlen deuten darauf hin, daß es sich um Werkstoffe handelt, deren Verwendungsmöglichkeiten bei härtesten praktischen Bedingungen unter Beweis gestellt wurden. Allgemein kann festgestellt werden, daß die Bewährungsproben, sofern die diesen Materialien besonderen Eigenschaften berücksichtigt wurden, fast restlos positiv ausfielen. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen setzte die Forschung speziell in Amerika energisch ein, um dem bisher in der Kriegswirtschaft nur einseitig verwendeten Werkstoff auch in der Friedenswirtschaft den ihm gebührenden Platz zu sichern.

Die neuen Magnesiumlegierungen basieren auf bis anhin nicht gebräuchlichen Legierungselementen, von denen speziell das *Zirkonium* zu erwähnen ist. Praktische Versuche in amerikanischen und englischen Werken bestätigen die in Laboratorien erreichten Werte, und es wird allgemein angenommen, daß in allernächster Zukunft im Leichtbau, speziell für Flugzeuge, Fahrzeuge aller Art, Textilmaschinen und auch im allgemeinen Maschinen- und Apparatebau, die bisher gebräuchlichen Leichtmetalllegierungen weitgehend durch diese neuen Werkstoffe verdrängt werden. Bedeutende Gewichtseinsparungen bei gleichen oder

bessern Festigkeiten sind beispielsweise im Flugzeugbau an hochbeanspruchten Konstruktionsteilen praktisch erzielt worden.

Aus den wenigen bisher bekannten Daten ist der Unterschied zwischen den heutigen englisch-amerikanischen Forschungszielen und den kontinentalen Tendenzen ersichtlich. Jene arbeiten auf hohe Zugfestigkeit und Streckgrenze bei mittleren Dehnungswerten hin, während unsere Forschung auf gute Zugfestigkeit und Dehnung bei mittleren Streckgrenzwerten abzielen.
Ch. Schweizer

Kunststoffproduktion und -preise in den USA

Wie J. V. SHERMAN in Materials and Methodes **25**, Nr. 4, S. 79—83 (April 1947) berichtet, hat die Fabrikation von Kunststoffen in den letzten Jahren ganz bedeutend zugenommen und erreichte 1946 allein in den USA über 320 000 t. Produktion und Absatz werden begrenzt teils durch die Rohstoffversorgungslage (insbesondere bei Phenoplasten), teils durch die z. T. recht hohen Preise von meist 3—8 Fr./kg, mit den Grenzwerten von 1.40 für Bakelit und 15.— für Nylon.

Wie die United States Industrial Chemicals Inc. in ihrer Juni-Mitteilung erwähnt, hat sie ihre Preise für praktisch alle von ihr erzeugten Kunstharze um 10 % herabgesetzt, trotzdem die produzierte Menge hinter der von den Abnehmern verlangten zurücksteht. Es ist dies die zweite Preisreduktion, welche die U.S.I. vornimmt, seit die Preiskontrolle aufgehoben worden ist. Diese Reduktionen wurden durch Herabsetzung der Kosten und Verbesserung der Erzeugungsmethoden ermöglicht.
Ch. Schweizer

Ausbau der chemischen Industrie Indiens

Nach der Times Rev. Ind. **1**, Nr. 7, 60 (1947) beabsichtigt Indien seine Industrie im allgemeinen auszubauen. Da verschiedene Industrien Schwerchemikalien und elektrochemische Produkte benötigen, soll auch die chemische Industrie entwickelt werden. Auf der von der Regierung aufgestellten Liste werden H₂SO₄, S, Alkalien, HCl, HNO₃, NH₃, Düngemittel und technische Gase aufgeführt. Da in Indien keine S-Vorkommen bekannt sind, wird an die Gewinnung von H₂SO₄ und S aus Gips gedacht. Privatkapital wird sich für diesen Plan kaum interessieren, so daß die Errichtung einer Fabrik durch die Regierung für eine Tagesproduktion von 35 t H₂SO₄ und 12 t S vorgesehen ist. Große Gipslager befinden sich im Punjab und Rajputana.

Von den elektrochemischen Produkten ist namentlich Al von Interesse, da Indien über große Bauxitlager verfügt. Der Bedarf an CaC_2 ist nicht sehr groß, da keine dieses Produkt verarbeitende Industrien bestehen. In dem erwähnten Plan werden ferner Vorschläge für die Fabrika-

tion von CS_2 , künstlichen Schleifmitteln, Karborundum, geschmolzener Tonerde, Borkarbid und künstlichem Graphit gemacht. Es wird auch betont, daß die Selbstfabrikation der sich stets Verbrauchenden Elektroden ins Auge gefaßt werden sollte.
Ch. Schweizer

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

(Nach den Mitteilungen des eidgenössischen Amtes für geistiges Eigentum)

Erste Hälfte Juni 1947 (Fortsetzung)

Kl. 36 o, Nr. 249115. 10. I. 44. Verfahren zur Herstellung eines neuen Oxyhydrophenanthrencarbonsäure-Derivates. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 36 o, Nr. 249116. 19. V. 45. Verfahren zur Herstellung von α -Oxy- β , β -dimethyl- γ -butyrolacton. American Cyanamid Company, New York. Priorität: Ver. St. v. A., 12. II. 44.

Kl. 36 o, Nr. 249117. 19. X. 45. Verfahren zur Herstellung von p-Chlorphenol-dichlorvinyläther. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Cl. 36 o, n° 249118. 31. X. 45. Procédé de préparation de l'acide céto-gulonique. Nederlandsche Centrale Organisatie voor toegepast-natuurwetenschappelijk onderzoek, La Haye. Priorität: Pays-Bas, 9. XI. 43.

Kl. 36 o, Nr. 249119. 12. XII. 45. Verfahren zur Herstellung von Chloranlagerungsprodukten von aromatischen Verbindungen. J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 36 o, Nr. 249120. 6. VI. 46. Verfahren zur Herstellung von feinverteilter Cellulose aus cellulosehaltigen Produkten. Alfred Schneider, Techniker, Stettlen bei Bern.

Kl. 36 p, Nr. 249121. 5. II. 42. Verfahren zur Herstellung von hoch verätherten Aminotriazin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 36 p, Nr. 249122. 3. V. 46. Verfahren zur Herstellung von β -Picolin. N.V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag. Priorität: Niederlande, 23. II. 44.

Kl. 37 b, Nr. 249123. 28. VII. 45. Verfahren zur Herstellung eines beständigen wasserlöslichen Leucoschwefelsäureestersalzes eines Küpenfarbstoffes der Anthrachinonreihe. Durand & Huguenin, AG., Basel.

Kl. 37 f, Nr. 249124. 30. III. 44. Verfahren zum Anfärbarmachen von Aluminiumpulver. Sandoz AG., Basel.

Kl. 37 f, Nr. 249125. 29. XI. 45. Verfahren zur Gewinnung von Gasruß aus Methan und methanhaltigen Gasen. Reinhold von Becker, Luzern.

Kl. 38 d, Nr. 249126. 22. V. 45. Verfahren zum Spalten von Fetten und Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens. Dr. Egon Böhm, Ing. Chemiker, und Jacques Zucker, dipl. Ing. ETH, beide in Zürich.

Kl. 41, Nr. 249127. 15. XII. 45. Für X-Strahlen undurchlässiges Material und Verfahren zu dessen Herstellung. Portland Plastics Limited, London W 1. Prioritäten: Großbritannien, 15. XII. 44 und 22. II. 45.

Kl. 44 d, Nr. 249128. 17. V. 44. Verfahren zum Färben von Aluminiumpulver. Entrostungs- und Sandstrahl G.m.b.H., Lausanne.

Cl. 67, n° 249161. 6. IV. 44. Appareil pour la détection de gaz qui forment avec l'air des mélanges explosifs. Ralph Poole, Londres. Priorität: Grande-Bretagne, 26. II. 43.

Kl. 75 b, Nr. 249170. 29. XII. 45. Verfahren zur Behandlung des Einsatzes in elektrischen, in Betrieb befindlichen Schmelzöfen. Det norske Aktieselskab for Elektrokemisk Industrie, Oslo. Priorität: Norwegen, 9. V. 39.

Cl. 81, n° 249189. 21. X. 44. Procedimento per la fab-

bricazione di oggetti cavi elastici mediante resine sintetiche. Società Paravinil, Milano.

Cl. 81, n° 249190. 4. XI. 44. Procedimento per rappezzare articoli di materiali plastici a base di resine sintetiche presentanti fori o strappi e segnatamente fogli, a base di cloruro di polivinile e suoi copolimeri. Società Paravinil, Milano.

Kl. 88, Nr. 249200. 17. XII. 43. Vorrichtung zum Trennen von Stoffen. Escher Wyß Maschinenfabriken Aktiengesellschaft, Zürich.

Kl. 96 e, Nr. 249215. 23. I. 46. Thermischer Isolierkörper für Rohrleitungen. Willi Geißmann, Basel.

Kl. 108 c, Nr. 249231. 17. VIII. 44. Kühlanlage. Applications Electriques S.A. Frigidaire, Zürich.

Kl. 108 c, Nr. 249232. 29. I. 45. Behälter mit Kühleinrichtung. Albert Walz, Techniker, Kreuzlingen.

Kl. 108 c, Nr. 249233. 20. II. 46. Schnellgefrieranlage. Escher Wyß Maschinenfabriken Aktiengesellschaft, Zürich.

Kl. 108 e, Nr. 249234. 3. IV. 46. Verfahren zur Herstellung eines aus flachen Rippenröhren zusammengesetzten Kühlers und nach diesem Verfahren hergestellter Kühler. Orion-Werke, Zürich.

Kl. 108 e, Nr. 249235. 6. V. 46. Anlage zum Kühlen von Flüssigkeiten. Paul Käsermann, Fabrikant, Bern.

Kl. 109, Nr. 249236. 23. V. 45. Akkumulatorenplatte für Bleiakumulatoren. Josef Unterreiner, Elektroingenieur, Zürich.

Kl. 114 c, Nr. 249248. 1. III. 46. Sicherheitsgasbrenner. Ernst Schmid, Mechaniker, Liebfeld bei Bern.

Kl. 114 c, Nr. 249249. 7. VI. 46. Anlage zum Fördern von brennbarem Gas durch einen Verdichter. Escher Wyß Maschinenfabriken Aktiengesellschaft, Zürich.

Kl. 116 h, Nr. 249252. 22. XII. 45. Verfahren zur Herstellung eines Chinazolinderivates. Imperial Chemical Industries Limited, London. Priorität: Großbritannien, 5. IX. 44.

Kl. 116 h, Nr. 249253. 19. II. 46. Bade-Zusatz. Georg Roempler, chem. Laboratorium, Locarno-Muralto.

Kl. 116 h, Nr. 249254. 17. IV. 46. Verfahren zur Herstellung eines Pyridinderivates. F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel. Prioritäten: Großbritannien, 9. III. 42, 30. IV. und 30. X. 45.

Kl. 125 b, Nr. 249269. 17. I. 47. Nachfüllbare Tube. Otto Frick, Luzern.

Zusatzpatent

Kl. 37 a, Nrn. 249288 bis 249290 (243334). 24. VIII. 44. Verfahren zur Herstellung eines kupferhaltigen Azofarbstoffes. Sandoz AG., Basel.

Zweite Hälfte Juni 1947

Kl. 2 e, Nr. 249300. 2. VI. 45. Elektrischer Erdsterilisierapparat. Max Boßhart, Kaufmann, Bern.

Kl. 3 c, Nr. 249304. 7. XII. 45. Verfahren zur Herstellung eines Derivates des Trichloräthans. J. R. Geigy AG., Basel. Priorität: Großbritannien, 8. XII. 44.

Kl. 11 a, Nr. 249321. 12. V. 44. Appareil pour la fabrication de fibres, notamment de fibres de verre. Société Anonyme des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny et Cirey, Paris 8. Priorités: France, 20. V. et 4. VI. 43.

Kl. 24 a, Nr. 249341. 26. X. 42. Haltbares Produkt zum Transparentieren von Textilien. Heberlin & Co. AG., Wattwil.

Kl. 27 a, Nr. 249352. 9. XII. 44. Procedimento per la fabbricazione di suole per scarpe, mediante resine poliviniliche. Società Paravinil, Milano.

Kl. 29 d, Nr. 249360. 2. I. 46. Vorrichtung mit mindestens einem Fliehkraftabscheider zum Abscheiden von Partikeln aus einem Luftstrom. W. & O. Gericke, dipl. Ing., Zürich 5.

Kl. 34 d, Nr. 249361. 5. XI. 45. Procédé de préparation de jus d'ail et jus d'ail obtenu. François Rochias, industriel. Billom (Puy-de-Dôme, France). Priorité: France, 12. X. 43.

Kl. 34 d, Nr. 249362. 22. V. 46. Verfahren zur Herstellung eines Nahrungsmittels aus stärkehaltigen Pflanzenknollen. Martin Carl Schaul, und Arthur Jack Klein, beide in London. Priorität: Großbritannien, 22. II. 43.

Kl. 36 a, Nr. 249363. 30. XI. 45. Procedimento per separare sotto vuoto un componente vaporizzabile da una miscela e impianto per la realizzazione di questo procedimento. Giuseppe Mazzoni, Milano. Priorità: Italia, 3. XI. 45.

Kl. 36 a, Nr. 249364. 28. III. 46. Vorrichtung zum Zerstäuben von Flüssigkeiten. Max Ehrenzweig, Luzern, und Adolf Suter, Rüslikon.

Kl. 36 d, Nr. 249365. 21. V. 46. Filter, insbesondere Ausschwenmfilter. Tissage Crin Steinmann S.A., La Chaux-de-Fonds.

Kl. 36 e, Nr. 249366. 26. IV. 46. Schaumbekämpfungsmittel. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 36 g, Nr. 249367. 11. I. 46. Verfahren zur Hydrierung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung organischer Verbindungen. Dr. Emir Luis d'Asteck Callery, Madrid. Priorität: Spanien, 1. VIII. 45.

Kl. 36 k, Nr. 249368. 22. IX. 45. Procédé de raffinage de chlorure de cyanogène brut. American Cyanamid Company, New-York. Priorité: E.-U. d'Am., 16. IX. 43.

Kl. 36 n, Nr. 249369. 9. V. 46. Verfahren zur Herstellung eines Uransalzes. Chemische Fabrik Uetikon, Uetikon am See.

Kl. 36 o, Nr. 249370. 26. III. 45. Procédé d'obtention de composés aliphatiques saturés α -sulfonés, de condensation en carbone égale ou supérieure à 6. Société Anonyme d'Innovations Chimiques: «Sinnova ou Sadic», Meaux-Beauval (Seine-et-Marne, France). Priorités: France, 28. IX. 43 et 27. VI. 1944.»

Kl. 36 o, Nr. 249371. 6. VII. 45. Verfahren zur Trennung stereoisomerer Hydrophenanthrencarbonsäuren. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 36 o, Nr. 249372. 29. XI. 45. Verfahren zur Herstellung eines Gemisches von flüssigen Kohlenwasserstoffen aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen. Reinhold von Becker, Luzern.

Kl. 36 p, Nr. 249373. 15. X. 45. Verfahren zur Darstellung eines neuen Abkömmlings des Pyridins. Cilag Aktiengesellschaft, Schaffhausen.

Kl. 36 p, Nr. 249374. 19. VI. 46. Verfahren zur Darstellung eines neuen Abkömmlings einer Carbonsäure. Cilag Aktiengesellschaft, Schaffhausen.

Kl. 36 q, Nr. 249375. 27. XI. 42. Verfahren zur Herstellung von epsilon-Aminocapronsäure. Bata AG., Zlin. Priorität: Deutsches Reich, 5. XII. 41.

Kl. 37 a, Nr. 249376. 28. VIII. 45. Verfahren zur Herstellung eines neuen Azofarbstoffes. Imperial Chemical Industries, Limited London. Priorität: Großbritannien, 28. VIII. 44.

Kl. 37 b, Nr. 249377. 27. VII. 45. Verfahren zur Herstellung eines Küpenfarbstoffes. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 37 b, Nr. 249378. 16. XI. 45. Verfahren zur Herstellung eines neuen Küpenfarbstoffes. Ciba Aktiengesellschaft Basel.

Kl. 37 i, Nr. 249379. 30. VI. 44. Verfahren zur Härtung von Kunstharzleimen. Prof. Dr. Alfred Schmid, Basel. Priorität: Deutsches Reich, 30. VI. 43.

Kl. 39 b, Nr. 249380. 22. IX. 45. Mélange explosif stable. American Cyanamid Company New-York. Priorité: E.-U. d'Am. 11. II. 44.

Kl. 41, Nr. 249381. 11. IV. 44. Procédé d'obtention d'une superpolyamide linéaire. Juan Baliló Ibañez, fabricant, Barcelone.

Kl. 41, Nr. 249382. 25. VI. 45. Procédé pour l'obtention de produits de charge colorés pour matières plastiques et produit obtenu. Mario Saïni, Arbois (Jura, France). Priorité: France, 25. IV. 44.

Kl. 41, Nr. 249383. 24. I. 45. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten unter Verwendung von Formen. Chemische Fabrik, Schönenwerd, H. Erzinger AG., Schönenwerd.

Kl. 44 d, Nr. 249384. 19. IX. 44. Procedimento per conferire agli oggetti in alluminio e sue leghe ossidati anodicamente colori che imitano la doratura. AGMA Aktiengesellschaft, Vaduz.

Kl. 49 a, Nr. 249391. 18. I. 46. Photographische Stereokamera mit kontinuierlich verstellbarer stereoskopischer Basis. Optikotechna, společnost s r.o., Přerov (Tschechoslowakei).

Kl. 49 c, Nr. 249392. 26. VI. 44. Einrichtung zur Naßbehandlung belichteter photographischer Bildschichtträger, insbesondere für Photographierautomaten. Curt Bähler, Zürich.

Kl. 58, Nr. 249401. 1. XI. 44. Verfahren zur zerstörungsfreien Bestimmung der Schichtdicke von Überzügen mit Hilfe von Röntgenstrahlen. Dräger Gesellschaft m. b. H., Wien.

Kl. 79 b, Nr. 249425. 6. I. 45. Vorrichtung zum Auftragen von Lot auf die Oberseite der Ränder von Leichtmetallblechen. Alexander Clavel, Bern.

Kl. 79 b, Nr. 249426. 4. XI. 46. Insbesondere zum Löten von Blechen und Folien aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen geeignetes Lot. Fred Strasser, Basel.

Kl. 80 h, Nr. 249440. 23. XII. 44. Verfahren und Vorrichtung zum Trocknen von Stückgütern, Escher Wyß Maschinenfabriken Aktiengesellschaft, Zürich.

Kl. 80 h, Nr. 249441. 8. V. 46. Verfahren zum Beizen von Holz. Fleischers Kjemiske Fabrikker A/S., Bergen. Priorität: Norwegen, 3. V. 44.

Kl. 101 c, Nr. 249479. 27. VII. 45. Appareil élévateur de liquides. Gresham & Craven Limited, Ordsall Works (Lancashire). Priorité: Grande-Bretagne, 4. VIII. 44.

Kl. 108 a, Nr. 249486. 17. IV. 46. Verfahren und Vorrichtung zur Kühlung von Gasen und Flüssigkeiten. László Heller, Budapest. Priorität: Ungarn, 3. VI. 44.

Kl. 112, Nr. 249501. 4. IV. 46. Quecksilberdampf-Entladungsgefäß. Sirco AG., Zürich.

Kl. 112, Nr. 249502. 11. VII. 46. Verfahren zur Heizung von Kathoden elektronen-optischer Einrichtungen. Gesellschaft zur Förderung der Forschung an der ETH, Zürich.

Kl. 115 a, Nr. 249504. 24. VI. 43. Anordnung zur Kühlung und Reinigung des Gasinhalts an geschlossenen elektrischen Lampen. Fanal Licht AG., Luzern.

Kl. 115 c, Nr. 249505. 15. XI. 43. Elektrische Entladungsröhre mit einem lumineszierenden Stoff. N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven. Priorität: Niederlande, 16. XI. 42.

Zusatzpatente

Kl. 37 a, Nrn. 249542 bis 249547 (244601). 27. II. 45. Verfahren zur Herstellung eines Trisazofarbstoffes. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 37 a, Nrn. 249548 bis 249555 (244602). 16. V. 45. Verfahren zur Herstellung eines Polyazofarbstoffes. J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 37 b, Nr. 249556 (244838). 5. XI. 42. Verfahren zur Herstellung eines Küpenfarbstoffes. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 37 h, Nr. 249557 (236392). 24. XII. 41. Verfahren zur Herstellung eines hochwertigen Dicköls. «Fides» Gesellschaft für die Verwaltung und Verwertung von gewerblichen Schutzrechten m. b. H., Berlin. Priorität: Deutsches Reich, 18. XII. 40.

Cl. 38 c, n° 249558 (245073). 4. II. 43. Procédé de fabrication d'huiles industrielles par polymérisation d'oléfines. Les Usines de Melle, Saint-Léger-lès-Melle (Deux-Sèvres, France). Priorité: France, 22. IV. 42.

Kl. 116 h, Nr. 249560 (243934). 3. IV. 45. Verfahren zur Herstellung von 6-(p-Amino-benzolsulfamido)-4-oxy-chinaldin. Aktiengesellschaft vormals B. Siegfried, Zofingen.

Erste Hälfte Juli 1947

Kl. 15 b, Nr. 249593. 4. III. 46. Vorrichtung zum Zerkleinern von Eis. Hermann Helfenberger, Zürich.

Kl. 24 b, Nr. 249619. 18. VIII. 45. Vorrichtung zum Schrumpfen von Textilstoffbalnen. Frank Robert Redman, Yardley (Pennsylvania, Ver. St. v. A.).

Kl. 36 a, Nr. 249629. 16. X. 44. Verfahren und Vorrichtung zur Destillation von gegen Wärmebehandlung empfindlichen Gemischen. Bata a. s., Zlin. Priorität: Deutsches Reich, 11. X. 43.

Kl. 36 d, Nr. 249630. 7. VI. 46. Filtervorrichtung. Orbis Aktiengesellschaft, Vaduz.

Kl. 36 h, Nr. 249631. 6. VI. 44. Verfahren zur Reinhaltung einer Flüssigkeit, die der Verunreinigung durch Elektrolyte ausgesetzt ist. Ludwig Seibold, Wien. Priorität: Deutsches Reich, 21. VI. 43.

Kl. 36 o, Nr. 249633. 26. X. 45. Verfahren zur Herstellung eines in Wasser und verdünnten Alkalien löslichen Erzeugnisses aus einem Reaktionsprodukt eines Naturproduktes von der Art des Kautschuks. N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag. Priorität: Niederlande, 8. IV. 43.

Kl. 36 o, Nr. 248633. 26. X. 45. Verfahren zur Herstellung einer neuen Stickstoffverbindung. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 36 p, Nr. 249634. 1. XII. 45. Verfahren zur Herstellung einer Pyrimidinverbindung. Imperial Chemical Industries Limited, London. Prioritäten: 4. II. und 3. VIII. 44.

Kl. 36 p, Nr. 249635. 25. III. 46. Verfahren zur Herstellung eines neuen Phthalocyaninderivats. Imperial Chemical Industries Limited, London. Priorität: Großbritannien, 26. III. 45.

Kl. 37 a, Nr. 249636. 16. IV. 45. Verfahren zur Herstellung eines neuen Monoazofarbstoffes. Imperial Chemical Industries Limited, London.

Cl. 37 g, n° 249637. 21. IX. 45. Procédé de fabrication d'une encre à déformer. Exploitation des Procédés Cellonite S. à r. l., Romans-sur-Isère (Drôme, France).

Kl. 41, Nr. 249638. 4. I. 46. Verfahren zur Herstellung künstlicher Gebilde aus Polyamiden. Baumann, Koelliker & Co. AG. für elektrotechnische Industrie, Zürich.

Kl. 41, Nr. 249639. 7. V. 46. Verfahren zur Herstellung kompakter Gebilde durch Verbinden von organischen Stoffen mittels wasserlöslicher Bindemittel. Naum Diamant, Techniker, Basel.

Kl. 79 c, Nr. 249669. 11. III. 46. Vorrichtung zur Anfertigung umhüllter Schweißstäbe. N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven. Priorität: Niederlande, 11. V. 44.

Kl. 79 n, Nr. 249675. 30. III. 46. Verfahren zum Zementieren und Härten von Werkstücken aus Eisen und Stahl. Aktiengesellschaft, Brown, Boveri & Cie., Baden.

Kl. 108 a, Nr. 249723. 10. X. 44. Hermetisch geschlossener Absorptionskälteapparat. Aktiebolaget Electrolux, Stockholm. Prioritäten: Schweden, 4. XI. 43 und 23. VI. 44.

Cl. 111 a, n° 249725. 16. V. 44. Produit fibreux semi-conducteur de l'électricité et procédé de fabrication de ce produit. Owens Corning Fiberglass Corporation, Toledo (Ohio, E.-U. d'Am.). Priorité: E.-U. d'Am., 6. XII. 40.

Cl. 116 h, n° 249744. 19. II. 45. Procédé de préparation de para-aminobenzènesulfamido-2-méthyl-4-pyrimidine. Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris. Priorité: France, 22. V. 44.

Kl. 116 h, Nr. 249745. 1. XII. 45. Verfahren zur Herstellung einer neuen Pyrimidinverbindung. Imperial Chemical Industries Limited, London. Prioritäten: Großbritannien, 29. IX. und 24. XII. 43, 31. III., 25. VII. und 3. VIII. 44.

Kl. 116 h, Nr. 249746. 2. II. 46. Verfahren zur Herstellung eines (p-Amino-phenyl-sulfonyl)-bernsteinsäurediamides. Dr. A. Wander AG., Bern.

Cl. 116 h, n° 249748. 19. II. 45. Procédé de préparation de para-aminobenzènesulfamido-2-méthyl-4-pyrimidine. Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris. Priorité: France, 22. V. 44.

Kl. 125 a, Nr. 249761. 30. XI. 44. Einrichtung zum Füllen von Gefäßen, insbesondere Tuben. Fibra AG., Glarus.

Cl. 125 b, n° 249762. 12. VI. 44. Procédé d'emballage de produits alimentaires, pharmaceutiques, etc., et emballage obtenu par ce procédé. Jacques F. Milliquet, Lausanne.

Cl. 125 b, n° 249763. 21. XI. 45. Dispositif de fermeture à bouchon, pour récipient. Jules Merguin, Genève.

Kl. 125 b, Nr. 249764. 6. XII. 45. Tubenverschluß. Ernst Pfeiffer-Neuweiler, Kilchberg (Zürich).

Zusatzpatente

Kl. 37 a, Nrn. 249778 bis 249784 (244603). 12. VII. 45. Verfahren zur Herstellung eines Azofarbstoffes. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 37 a, Nrn. 249785 bis 249795 (245067). 20. II. 45. Verfahren zur Herstellung eines substantiven Azofarbstoffes. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 42, Nr. 249796 (240229). 8. IX. 42. Verfahren zur Herstellung von Monocalciumphosphat unter gleichzeitiger Gewinnung von Calciumnitrat aus Rohphosphat und Salpetersäure in einem Kreislauf. De Directie van de Staatsmijnen in Limburg, handelende vor en namens den Staat der Niederlanden, Heerlen (Niederlande).

Cl. 42, n° 249797 (241213). 21. XII. 44. Procédé de fabrication d'engrais. Eduard Krebs & Co., Zurich. Priorité: France, 27. VII. 44. A. Ebert

Neue Verfahren auf dem Gebiet der Petroleumverarbeitung als moderne Grundlage der organischen Großindustrie Amerikas¹

Von Prof. Dr. Jos. Risi, Universität Laval, Québec, Canada

In den folgenden Ausführungen sollen einige Entwicklungen der Petroleumindustrie als Grundlage der organischen Großindustrie Amerikas behandelt werden. Wenn dieses Thema gewählt wurde, geschah dies in der Begründung, anhand dieses praktischen Beispiels zu zeigen, was der amerikanische Forschungsgeist, natürlich von unendlichen Summen Dollars unterstützt, in wenigen Monaten oder Jahren hervorzubringen imstande ist. Die deutsche Kohlenveredlungsindustrie, ein im Grunde analoger Fall, hat sich während Jahrzehnten durch langsame und mühevollen Untersuchungen allmählich auf den gegenwärtigen Stand hinaufgearbeitet. Die amerikanische Erdölindustrie hat diese Ergebnisse mitberücksichtigt; sie war besonders infolge der unerhörten Ansprüche des Luftkrieges an Hoch-Oktan-Motorbrennstoff gezwungen, sich sozusagen über Nacht zu einer ungeheuren Industrie zu entwickeln. Diese ist jetzt zur Basis nicht nur der chemischen Großtechnik, sondern der ganzen amerikanischen Nationalökonomie geworden. Erdöl ohne Amerika, aber kein Amerika ohne Erdöl!

Bevor wir mit Vorteil einige neuere Verfahren besprechen können, müssen wir uns zuerst fragen, was eigentlich amerikanisches Petroleum ist. Seine chemische Zusammensetzung ist bei weitem nicht so einfach, wie man es lange dachte, und sie ist auch ganz verschieden von der des russischen oder anderer Roherdöle und mehr oder weniger verschieden von einer Quelle zur andern im gleichen Lande. Zu meinen Studienzeiten hatte man das amerikanische Rohöl einfach als ein Gemisch homologer Kohlenwasserstoffe der Methanreihe definiert, während das russische Öl eher als ein Gemisch von Naphthenen, d. h. alizyklischen Kohlenwasserstoffen, betrachtet wurde. Solange man eben nur die fraktionierte Destillation zur Abtrennung einheitlicher Körper anwendete, war es infolge der nahen Siedepunkte vieler Verbindungen gär nicht möglich, eine gründliche Auskunft über die wirkliche Zusammensetzung zu erhalten. Seit Jahren ist nun das technische Personal des *U. S. Bureau of Standards* an der Arbeit, neue Trennungsmethoden auszuarbeiten und anzuwenden. So hat man mit Hilfe von verbesserten Kolonnen, welche die quantitative Abtrennung von Flüssigkeiten mit nur einem Grad Unterschied im Siedepunkt ermöglichen, und in Anwendung physikalischer Methoden, wie Molekulardestillation, azeotropischen Mischungen, neuer Extraktionsmittel, selektiver Adsorption und Verbesserung der Kältetechnik, bis jetzt schon das Vorhandensein von über 80 Kohlenwasserstoffen im Leichtöl nachgewiesen. Gegenwärtig kann man von der chemischen Zusammensetzung des wichtigen Pennsylvania-Leichtöls folgendes stark zusammengefaßte Bild geben:

1. *Gesättigte Kohlenwasserstoffe (KW) der C_nH_{2n+2} -Reihe*: im ganzen 27, wovon 10 mit normaler Kette (CH_4 bis $C_{10}H_{22}$) und 17 mit verzweigter Kette vom *i*-Butan zu den verschiedenen Methylnonan-Isomeren).

2. *Gesättigte KW der alizyklischen Reihe (Naphthene)*: im ganzen 14, worunter Cyclopentan, Cyclohexan und deren Alkyl-Homologe (sehr wenig im amerikanischen, aber bedeutend mehr im russischen Erdöl).

3. *Aromatische KW*: im ganzen 14, z. B. Benzol, Toluol, Cumol, Pseudocumol.

In der höher siedenden Leuchtölfraction (Kerosene) hat man auf gleiche Art folgende KW in reinem Zustande isoliert:

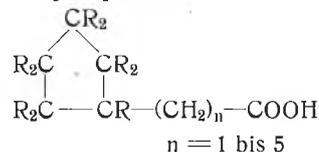
- 1 Paraffin, $C_{12}H_{26}$ (n-Dodekan)
- 3 Alkylderivate des Benzols
- 1 Naphthalin
- 2 Methylnaphthaline (α und β)
- 4 reduzierte Naphthaline (Tetralin und 3 Methyl-Homologe).

In den noch höher siedenden Schmierölfractionen hat man z. B. Paraffine bis zu C_{50} und mehr C gefunden.

4. *Ungesättigte KW*: eine Anzahl, aber gewöhnlich nur in Spuren, also unwichtig.

5. *Sauerstoffhaltige Verbindungen* (nur 0,1—3%): Gewöhnlich handelt es sich um Säuren, z. B.

- a) $C_nH_{2n}O_2$: Isoamylsäure, Palmitinsäure.
- b) Ungesättigte Säuren:
 $C_nH_{2n-2}O_2$, $C_nH_{2n-4}O_2$, $C_nH_{2n-6}O_2$,
 gewöhnlich Naphthensäuren genannt. Das sind meistens Cyclopentanderivate:



¹ Vortrag, gehalten vor der Vereinigung ehemaliger Chemiestudierender der Universität Basel am 28. August 1947 in Basel.

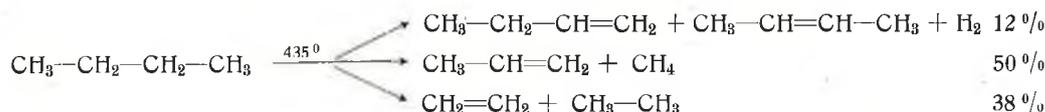
6. *Schwefelverbindungen* (0—1 %): Es handelt sich meistens um einfachere aliphatische Thioalkohole, Thioäther, Thiophene und Penthiophene.

7. *Stickstoffverbindungen* (Spuren): Einige davon sind basischer Natur (z. B. Chinolin).

Vom geschichtlichen Standpunkt aus hat sich die Petroleumindustrie bis vor dem letzten Krieg im Prinzip nur an die sich schnell entwickelnde Automobilindustrie angepaßt, d. h. es wurde durch neue Bohrungen immer mehr Rohöl produziert, welches durch fraktionierte Destillation in Leichtöl, worunter Motorbrennstoff, in Leuchtöl, in flüssige und feste Schmiermittel getrennt wurde. Da aber die Ausbeute an Motorbrennstoff in der direkten Destillation im Verhältnis zu den höher siedenden Fraktionen zu schwach ist, hat man schon während und nach dem ersten Weltkrieg versucht, die Ausbeute an Motorbrennstoff zu verbessern, was durch die Entwicklung der «Crack-Prozesse» erreicht werden konnte. Das «Cracking» (Krackverfahren) hat nicht nur den Erfolg, die langkettigen KW in niedriger siedende kurz-kettige KW aufzubrechen, sondern auch den Gehalt an schädlichen Schwefelverbindungen herabzudrücken und an neuen wertvollen ungesättigten und aromatischen KW anzureichern. Ohne auf Einzelheiten der Crack-Prozesse einzugehen — diesbezügliche Angaben können in der Literatur leicht gefunden werden — sei nur erwähnt, daß dieselben verschiedener Art sind:

1. *Pyrolytische Verfahren:*

- a) Kracken in Dampf-Phase (hohe Temperaturen, bis 700°, unter gewöhnlichem Druck).



- b) Kracken in flüssiger Phase (gleich hohe Temperaturen, aber unter Druck, 1200 p. s. i.).
c) Kracken in gemischter Phase (tiefere Temperaturen, bis 500°, aber sehr hoher Druck).

Die meisten Firmen wenden heute fast ausnahmslos die letzte Methode in besonders ausgebauten patentierten Variationen an, z. B. die Verfahren von DUBBS, CROSS, den TUBE- und -TANK-Prozeß u. a.).

2. *Katalytische Verfahren:*

- a) Verfahren MCAFEE, mit AlCl_3 als Katalysator, von 1913—1934.
b) Verfahren HOUDRY, mit gemischtem Katalysator (SiO_2 , 4 T., Al_2O_3 , 1 T., MnO_2 , 1 %). Dieses 1934 eingeführte Verfahren hat einen Nachteil: es ist unkontinuierlich, da der sich rasch vergiftende Katalysator oft regeneriert werden muß.
c) «Fluid Catalytic Process»; dieses während des letzten Krieges (1941) entwickelte Verfahren

arbeitet ganz kontinuierlich mit gleichzeitiger automatischer Regenerierung des Katalysators. Die Zusammensetzung des letzteren ist aber immer noch ein Fabrikgeheimnis.

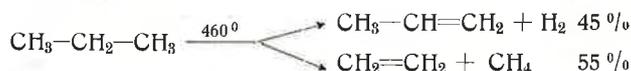
Großartige Untersuchungen über die chemische Natur der Crack-Reaktionen haben nicht nur erlaubt, den komplizierten Reaktionsgang zu erklären, sondern auch Nebenprodukte zu erhalten, die sich im Rohöl überhaupt nicht vorfinden. Ich möchte nun anhand einiger einfachst gewählter Beispiele zeigen, wie der Crack-Mechanismus verläuft.



aber nur bei Temperaturen über 1000°; CH_4 wird also nicht angegriffen im Crack-Vorgang. Andererseits erlaubt diese Reaktion die Herstellung von Ruß und Graphit aus Crack-Methan.

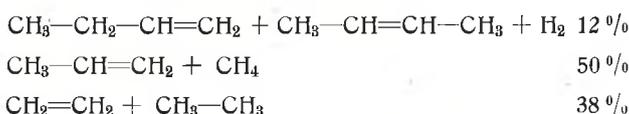


Diese Reaktion dient jetzt zur industriellen Großfabrikation von Äthylen. Alle höheren, mehr als 2 C enthaltenden KW werden beim Kracken teilweise in kleinere Moleküle aufgebrochen, teilweise durch Wasserstoffabspaltung in ungesättigte KW übergeführt, z. B.

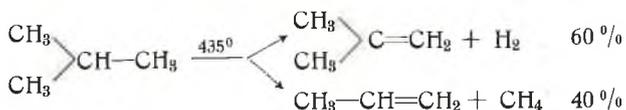


Propylen wird jetzt großtechnisch auf diese Weise gewonnen.

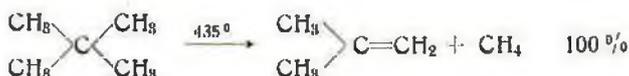
Je länger die Kette des Ausgangsmoleküls ist, um so mehr nimmt die Brechungsreaktion auf Kosten der Wasserstoffabspaltung zu, z. B.



Die verzweigten KW erleiden ebenfalls beide Reaktionen, bei den stark verzweigten ist aber der Kettenbruch die Hauptreaktion, z. B.

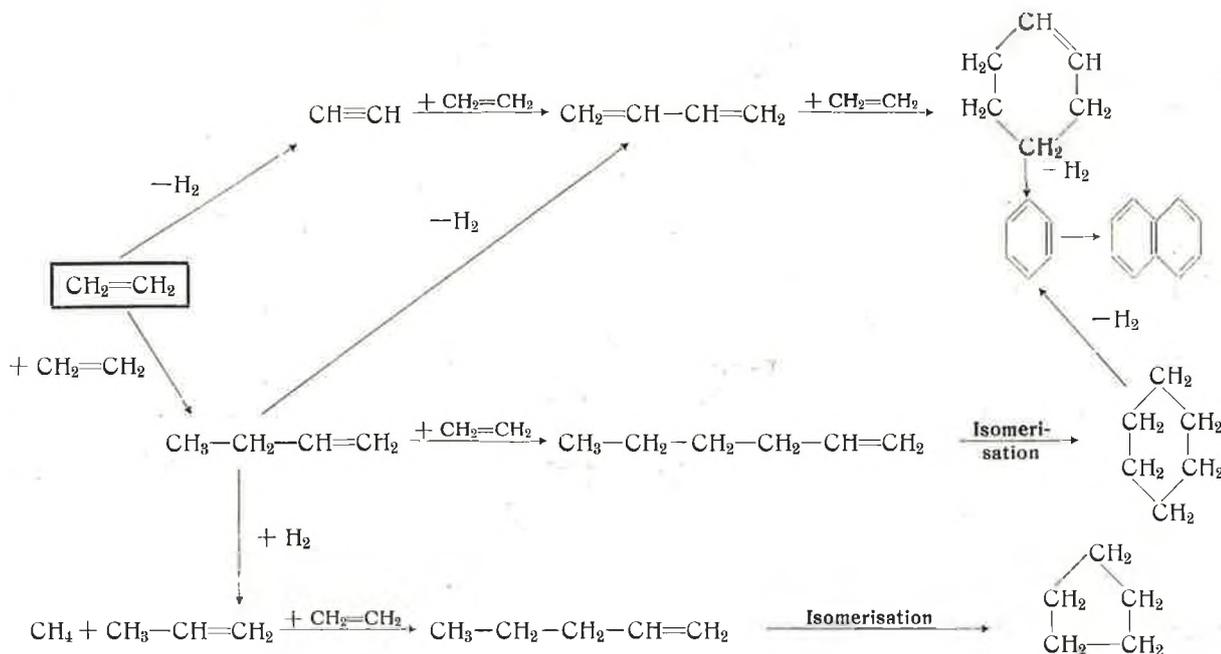


hingegen mit



also keine Wasserstoffabspaltung.

Die in diesen primären Reaktionen gebildeten Olefine sind in der Hitze im allgemeinen widerstandsfähiger als die gesättigten KW, ganz besonders solche, in denen das doppelte Elektronenpaar in der Molekülmitte ist. Diese Widerstandsfähigkeit nimmt aber rasch ab, wenn man die Kette verlängert oder verzweigt. Die Olefine erfahren bei der Pyrolyse recht komplizierte Reaktionen, denn außerhalb der



Verkrackung (C—C-Brechung) und Wasserstoffabspaltung (wie oben) erleiden sie gleichzeitig auch Polymerisations- und Isomerisations-Reaktionen. Was unter diesen Bedingungen z. B. dem einfachsten Olefin (dem Äthylen) geschieht, können wir aus dem oben dargestellten ebenfalls stark vereinfachten Schema ersehen.

Dieses Schema läßt uns sogar verstehen, wie sich die verhältnismäßig komplizierten KW der alizyklischen und aromatischen Reihe durch interne Pyrolyse der gesättigten KW der Methanreihe im primitiven Erdöl unter dem Einfluß der Zeit, des Erd-drückes und der Temperatur wahrscheinlicherweise bilden konnten. Es zeigt uns weiter, wie in diesen Crack-Verfahren ungeheure Quantitäten ungesättigter KW-Gase anfallen, die natürlich für die Produktion flüssiger Motorbrennstoffe in diesem Zustande wertlos sind, aber auf anderen Wegen billig umgearbeitet werden können.

Mit diesen neuen Ergebnissen mußten natürlich theoretische Untersuchungen über den Antiklopffwert solcher sekundär gebildeter KW parallel geschaltet werden. Man wußte schon lange, daß die Gegenwart einzelner KW den Motorbrennstoff zum Klopfen bringt, während andere einen mehr oder weniger hohen Antiklopffwert haben. Aber zu einem richtigen Verständnis der Klopferscheinung war man lange nicht gekommen. Erst die neueren Untersuchungen an bei der Verkrackung erhaltenen Verbindungen haben gezeigt, daß die Gegenwart der Olefine, der alizyklischen und aromatischen Derivate äußerst wünschenswert ist. So geben z. B. die folgenden Verbindungen bei Standard-Klopffversuchen im Einzylindermotor im Vergleich mit dem sehr klopfenden n-Heptan und dem nicht klopfenden iso-Oktan (2,2,4-Trimethylpentan) die folgenden Resultate:

{ n-Pentan	62	Äthylen	>100
{ i-Pentan	90	Propylen	>100
{ n-Hexan	26	Buten-2	83
{ 2-Methylpentan	71	Penten-2	80
{ 2,3-Dimethylbutan	93	Hexen-2	78
n-Heptan	0	Cyclopentan	85
{ n-Oktan	-20	Methylcyclopentan	77
{ 3-Methylheptan	24	Cyclohexan	77
{ 2,3-Dimethylhexan	79	Methylcyclohexan	71
2,2,4-Trimethylpentan	100	Benzol	>100
		Toluol	>100
		Äthylbenzol	98
n-Nonan	-34	n-Propylbenzol	99

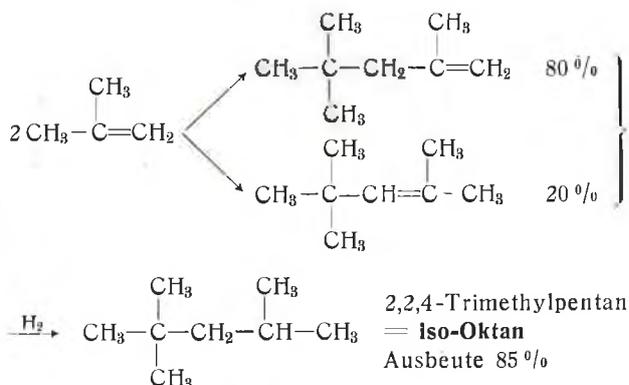
Solche systematische Untersuchungen haben nun die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Klopferscheinung erläutert. Man weiß jetzt genau, daß der Oktanwert in der Alkanreihe in indirektem Verhältnis zum Molekulargewicht der normalen KW steht und daß er bei den Isomeren mit dem Verzweigungsgrad der Kette steigt. Die Alkane klopfen weniger als die Alkane gleicher Kohlenstoffzahl, besonders solche mit der Doppelbindung in der Molekülmitte. Die Cycloalkane klopfen ebenso weniger als die entsprechenden Glieder der Methanreihe, aber die Gegenwart von Seitenketten erniedrigt den Oktanwert. Die aromatischen KW ergeben alle sehr starken Antiklopffeffekt.

Der Oktanwert eines gegebenen Motorbrennstoffs kann in bekannter Weise durch Zugabe von Antiklopffmitteln, z. B. Bleitetraäthyl, gesteigert werden. Dieser Zusatz ist aber nicht nur kostspielig, sondern die zu erhoffende Verbesserung ist durch eine mehr oder weniger große Bleiempfindlichkeit der verschiedenen KW begrenzt. Man kann wohl mit Bleitetraäthyl den Oktanwert einer gewöhnlichen Erdölfraktion um etwa 20 Einheiten höher bringen,

z. B. von 60 auf 80, und dies wird für die gegenwärtigen Automotoren als genügend angesehen. Es ist aber kaum möglich, auf diese Weise einen Flugmotorbrennstoff vom Oktanwert 100 oder mehr zu erhalten.

Nun hatte man bei dem genauen Studium der Crack-Vorgänge beobachtet, daß einzelne gesättigte oder ungesättigte aliphatische sowie alizyklische oder aromatische KW mit hohem Oktanwert sich unter speziellen Bedingungen besonders leicht bilden. Die technische Ausarbeitung und eine genaue Kontrolle dieser Prozesse erlaubt in der Tat seit etwa 1942, einen beinahe einheitlichen Motorbrennstoff zu erhalten, der relativ nur wenige Verbindungen im Gemisch enthält. Wie man sich bei seinem Schneider eine Kleidung auf Maß machen lassen kann, ist jetzt die moderne Petroleumindustrie imstande, sozusagen nach Maß einen synthetischen Brennstoff aus billigen Nebenprodukten des primären Crack-Prozesses herzustellen. Dieser bringt infolge seiner zum voraus berechneten Zusammensetzung und seines zum voraus bekannten Oktanwertes in einem Flugmotor gegebener Konstruktionsart eine bestimmte Kraftwirkung hervor. Man kennt heute schon sechs verschiedene Methoden, welche alle die Synthese einer besonderen Art Hoch-Oktan-Flugmotorbrennstoffe aus meist gasförmigen Crack-Produkten erlauben. Anhand einfacher Beispiele soll das Prinzip dieser Prozesse erläutert werden:

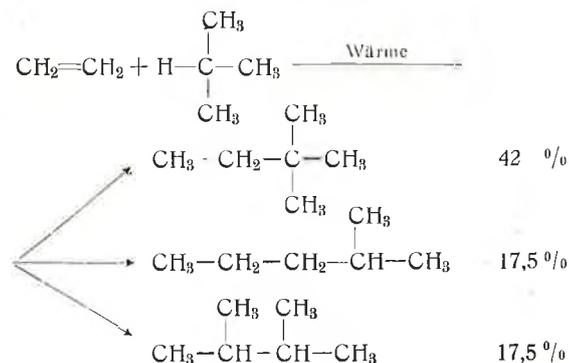
1. *Polymerisation.* Wenn man eine C_4 enthaltende Crackgasfraktion entweder unter Druck und Hitze oder bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von H_2SO_4 oder fester H_3PO_4 behandelt, bekommt man eine iso-Oktan-reiche Fraktion mit einem Oktanwert von 100. Die Ausgangsgase enthalten natürlich die gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit C_4 , aber trotzdem ist es möglich, bei Anwendung von 70prozentiger H_2SO_4 bei $20-35^\circ$ eine selektive Polymerisation zu erreichen, welche fast nur das i-Buten zur Reaktion bringt:



Eine ähnliche Reaktion, aber bei $75-100^\circ$ ausgeführt, erstreckt sich auf *alle* C_4 -Glieder des Ausgangsgases. Die Reaktion ist also weniger selektiv;

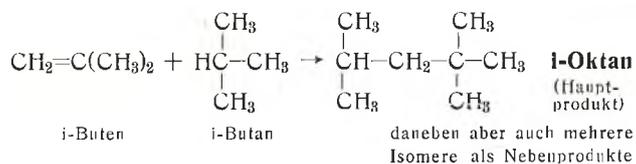
man erhält nebst obigen Additionsprodukten noch verschiedene Co-Polymere mit C_8 , deren Gemisch eine beinahe quantitative Ausbeute vorstellt, aber einen etwas schwächeren Oktanwert hat.

2. *Alkylation.* Schon 1935 hatte IPATIEFF beobachtet, daß Isoparaffine unter der katalytischen Wirkung von BF_3 mit Olefinen reagieren, um Produkte zu liefern, deren Molekulargewicht der Summe der Molekulargewichte der Ausgangsprodukte gleichkommt. Die Reaktion wurde deswegen Alkylation genannt. Man hat aber später gefunden, daß die gleiche Reaktion in Gegenwart von $AlCl_3$ auch mit Normal-Paraffinen stattfindet und sogar ohne Katalysatoren in der Hitze ausgeführt werden kann. Hier ein Beispiel:



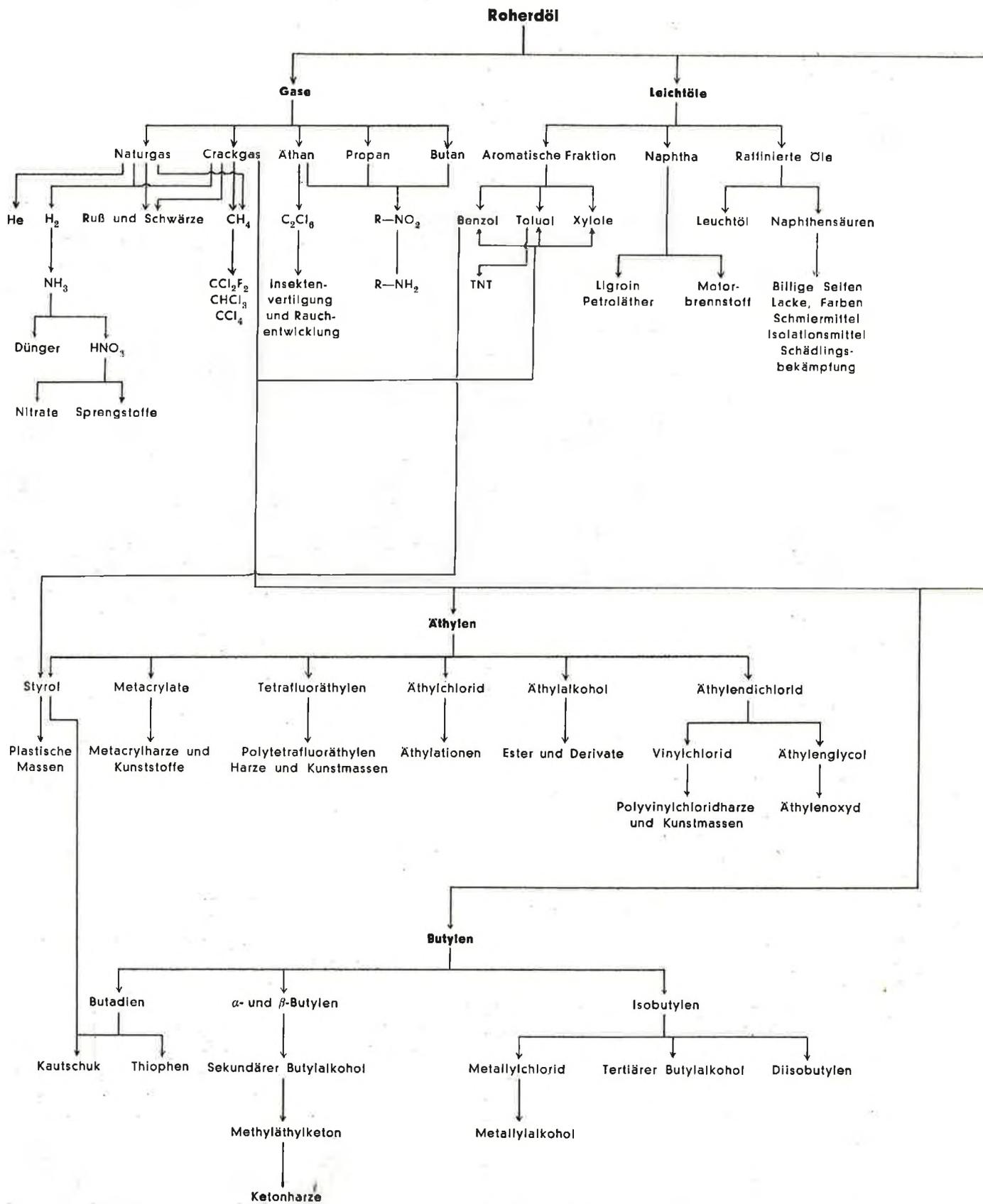
Die Ausbeuten zeigen, daß sich die Addition am leichtesten auf dem tertiären Kohlenstoffatom abspielt. Die erhaltene KW-Mischung hat ohne Bleitetraäthyl-Zusatz einen Oktanwert von 90.

Eine ganz analoge Reaktion wird schon seit 1939 technisch für die Herstellung von Flugmotorbrennstoff ausgebeutet, indem man die C_4 -Fraktion der Crackgase mit H_2SO_4 oder trockener HF bei -10 bis $+30^\circ$ behandelt:



Die Ausbeute ist nahezu quantitativ und der Oktanwert der Mischung liegt zwischen 92 und 93.

3. *Isomerisation.* Wie am vorgehenden Beispiel gezeigt wurde, ist das Iso-octan jetzt ein wichtiges Ausgangsprodukt für die Herstellung von Hoch-Oktan-Brennstoff geworden. Die letztgenannte Reaktion verlangt gleiche Volumen i-Buten und i-Butan. Unglücklicherweise findet man in den Crackgasen und auch im Naturgas viel mehr n-Butan und i-Buten als i-Butan, was man leicht anhand der folgenden Gleichgewichtsgleichung verstehen kann:



Roherdöl

Mittelöle

Gasöl
Absorptionsöle

Schweröle

Technische Öle
Schmieröle
Wachse

Höhere Fettsäuren

Höhere Olefine

Höhere Alkylsulfate

Erzflotationsmittel
Benetzungsmittel
Emulgierungsmittel

Rückstand

Paralatum
Heizöle
Paraffin
Asphalte
Koks

Pharmazeutische Produkte
Kerzen- und Zündholz-industrie
Straßen-teerung
Elektroden

Amylene

Amylenchloride

Amylalkohole

Amylester

Propylen

Isopropyläther

Allylchlorid

Isopropylalkohol

Dichlorhydrin

Trichlorpropan

Allylamin

Allylalkohol

Epichlorhydrin

Diallyl-äther

Diallyl-phthalat

Allyl-harze

Glycerin

Hexylen-glycol

Mesityl-oxyd

Methylisobutyl-keton

Methylisobutyl-carbinol

Acetylen

Vinylacetat

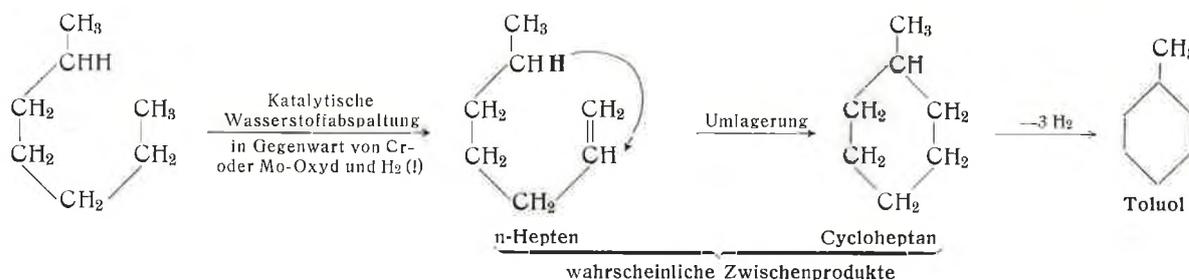
Acetaldehyd

Di-, Tri-, Tetra-chloracetylen

Polyvinylacetat-harze und Kunst-massen

Essigsäure

Ester, Salze andere Derivate



Praktisch kann aber bis jetzt kaum reines n-Heptan in Frage kommen. Man geht also von einer Erdölfraction aus, welche die verschiedenen C_6 -, C_7 - und C_8 -KW enthält, und man erhält dabei direkt ein an Benzol, Toluol und Xylol reiches Brennstoffgemisch, dessen Oktanwert um mindestens 40 Einheiten höher ist als derjenige ähnlich zusammengesetzter, aber nicht aromatisierter Fraktionen. Durch eine nachfolgende Destillation wird dann dieses Gemisch in drei Fraktionen getrennt: eine leichte, benzolreiche Fraktion, welche zur Anreicherung des Automobilbrennstoffs gebraucht wird, eine mittlere, toluolreiche Fraktion zur Herstellung von TNT und eine höhere, xylolreiche Fraktion, welche als Brennstoff mit einem Oktanwert von über 100 der amerikanischen Luftwaffe geliefert wurde.

Diese kurzen Angaben reichen aus, um die ungeheuren technischen Folgen solcher Ergebnisse erraten zu lassen. Die während beinahe hundert Jahren von den Deutschen langsam und mühevoll ausgebauten Steinkohlenteerindustrie wird nun von den Amerikanern in wenigen Jahren in viel einfacherer Weise und in größerem Maßstabe auf das Petrol übertragen. Man kann überzeugt sein, daß in kürzester Zukunft die ganze organisch-chemische Technologie Amerikas auf Petrol beruhen wird und daß die wichtigsten Brennstoffe, Lösungsmittel, plastischen Massen, Farbstoffe, pharmazeutischen Produkte und technischen Rohmaterialien aliphatischer und aromatischer Natur aus Petrol hergestellt werden. Steinkohle muß auf teurem Wege und mühevoll gefördert werden, und die Produktion hängt mit

Streiken und anderen Arbeiterfragen eng zusammen. Petrol ist so billig, so sauber, es wird gepumpt aus Bohrlöchern von über dreitausend Meter Tiefe, gepumpt durch alle Raffinerungsapparate und Cracktürme, gepumpt bis in das Reservoir der Automobile oder Flugzeuge. Kein Streik, nur untergeordnete Arbeiterfragen gibt es in dieser verhältnismäßig wenig Arbeit verlangenden Riesenindustrie. Alles ist kontinuierlich, alles geht automatisch, nur hie und da ein Mann in sauberen Kleidern, der von Zeit zu Zeit die Kontrollinstrumente überwacht oder einen Regulator bedient, und nach einigen Stunden in seinem eigenen Auto gemütlich nach Hause fährt!

Die Auswirkung dieser neuen Orientierung der Erdölindustrie macht sich schon jetzt auf vielen Gebieten der organischen Großtechnik fühlbar, und mehrere große Firmen sind heute schon vollkommen auf Ausgangsprodukte aus Petroleum eingestellt. Zum Schluß möchte ich anhand einer unvollständigen Tabelle (s. S. 244 und 245) einige Anhaltspunkte geben über die synthetischen Beziehungen der neuzeitlichen organischen Großindustrie zu den meistens aus Crack-Nebenprodukten bestehenden Ausgangsmaterialien.

Alle in dieser Tabelle angezeigten Wege und andere, die kaum Platz finden konnten, sind heute meistens schon großtechnisch verwirklicht. Jeder Organiker kann leicht einsehen, daß überhaupt die ganze organische Technik, mit Ausnahme vielleicht der Kohlenhydrate, auf Petrol eingestellt werden kann. Dies ist eines der wichtigsten Endziele der amerikanischen Petroleumindustrie.

Die Gefahr der Ätherperoxyde

Von Hans Eduard Fierz-David

Organisch-technisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

Obschon in verschiedenen Veröffentlichungen immer wieder auf die Gefährlichkeit der sogenannten Ätherperoxyde hingewiesen wird, ereignen sich in den Laboratorien immer wieder Unglücksfälle. Beim Abdampfen des Äthyläthers (auch Isopropyläther usw.), bleiben die Oxydationsprodukte zurück und können in konzentrierter Form zu heftigen Explosionen führen. Diese Explosionen gefährden in erster Linie die Augen des Praktikanten, denn die Detonationen sind so heftig, daß ungezählte Glas-

splitter herumfliegen. Es ist daher die wichtige Aufgabe des Unterrichtes, derartige Vorfälle wenn möglich zu verhindern, indem die nötigen Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden. Derartige Überlegungen haben mit der eigentlichen chemischen Forschung wenig zu tun, aber die Wissenschaft hat alles Interesse daran, ihren jungen Nachwuchs vor Schaden zu bewahren. Im folgenden sollen daher die wichtigsten Punkte klargestellt werden.

Die Chemie der Ätherperoxyde ist allgemein be-

kannt, so daß hier nichts darüber gesagt zu werden braucht. Dagegen ist es wichtig zu erfahren, wie man die Bildung der Peroxyde verhindert und wie man einmal gebildetes Peroxyd unschädlich macht.

Die Vorschläge zur Zerstörung der Ätherperoxyde sind wenig befriedigend, weil man dabei den trockenen Äther mit wässrigen Lösungen schütteln muß. BRANDT¹ empfiehlt z. B. eine wässrig schwefelsaure Ferrosulfatlösung, welche tatsächlich die Peroxyde momentan reduziert. Er findet auch, daß aktiviertes Aluminium sich dazu eignet, aber auch hier muß man Wasser zusetzen. Die katalytische Zersetzung der Peroxyde bewirkt, daß elementarer Sauerstoff entsteht, so daß auch diese Methode unbefriedigend ist. BRANDT gibt auch an, daß eine «Kupfer-Zink-Koppel» nicht befriedigende.

Demgegenüber finde ich, daß Kupfer-Zink sehr wohl befähigt ist, Ätherperoxyde zu reduzieren, nur dauert die Reduktion längere Zeit, aber nicht so lange, daß das ein Nachteil wäre. Wenn man peroxydhaltigen Äther mit zweckmäßig verkupferten Zink zusammenbringt, dann verschwindet das Peroxyd praktisch vollständig. Es sei noch erwähnt, daß angenommen wird, daß metallisches Kupfer die Ätherperoxydbildung verzögert, dagegen finde ich, daß Kupfer nicht befähigt ist, einmal gebildetes Peroxyd zu zerstören.

Ich möchte noch bemerken, daß auch von anderer Seite die Frage nach den Ätherperoxyden eingehend studiert wurde. In dieser Beziehung verweise ich auf den interessanten Artikel von W. G. BAILEY und A. ROY² "Danger of Explosion in Handling Ether". Diese Autoren haben eine ganze Reihe von Substanzen untersucht um festzustellen, welche zur Zerstörung der Ätherperoxyde geeignet sind. Äther über einer Kupferspirale, Äther über Quecksilber, Äther über Quecksilberkupfer, Äther über Zinkkupfer, über Natriumamalgam. Die beiden Autoren empfehlen besonders Natriumamalgam. Auch sie sind der Meinung, daß vorgängig jeder Destillation des Äthers jeweils eine qualitative Bestimmung vorgenommen werde, weil keine der untersuchten Substanzen völlige Sicherheit garantiere.

Es wurde ferner von REIMERS³ festgestellt, daß es Inhibitoren gibt, die, dem Äther in minimalen Mengen zugesetzt, eine Oxydation des Äthers durch den Luftsauerstoff verhindern.

Nachfolgend findet man einen Vorschlag, um peroxydhaltigen Äther zu reduzieren und ihn nachher nicht oxydabel zu machen. Ich betone ausdrücklich, daß dieser Vorschlag weitgehend variiert werden kann, und es wäre höchst erwünscht, wenn die Kollegen sich Zeit nähmen, um diese wichtige Frage gründlich abzuklären.

Versuche

Äthyläther, der etwa sechs Monate in einer halbvollen Glasflasche gestanden hatte, wurde vorerst auf seinen Peroxydgehalt qualitativ untersucht. 10 cm³ des Äthers wurden in ein Reagenzglas gebracht und darauf ein gutes Jodkaliumstärkepapier, welches mit 2n-Salzsäure befeuchtet war, in den Äther eingetaucht. Nach wenigen Sekunden färbte sich das Reagenzpapier braun und nach einer Minute dunkelviolet. Damit war der Nachweis der Peroxyde einwandfrei erbracht, weil peroxydfreier Äther keine Färbung von Jodkaliumstärkepapier (mit 2n-Salzsäure befeuchtet) gibt.

Reduktion der Peroxyde. Auf je einen Liter käuflichen, peroxydhaltigen Äther werden 10 g Zinkstaub zugegeben, der wie folgt vorbehandelt wird.

Man schlämmt 10 g Zinkstaub mit etwa 50 cm³ Wasser heiß an und gibt unter Umschwenken 5 cm³ 2n-Salzsäure hinzu. Nach etwa zwanzig Sekunden gießt man die wässrige Flüssigkeit ab und wäscht mit Wasser zweimal nach. Darauf gibt man zu dem Zinkstaub, der mit 50 cm³ Wasser bedeckt ist, 5 cm³ 5prozentige Kupfersulfatlösung und schwenkt einige Male um. Nun gießt man die Flüssigkeit ab und wäscht dreimal mit etwas Wasser nach und darauf dreimal mit 20 cm³ Alkohol und zweimal mit je 20 cm³ Äther. Das Auswaschen erfolgt, um Salze und Alkohol möglichst zu entfernen. Es wird eine Art Zink-Kupfer-Schwamm erhalten, den man zu dem zu reduzierenden Äther gibt. Die Flasche wird regelmäßig, z. B. immer nach einer Stunde, umgeschüttelt und im Dunkeln zwei Tage aufbewahrt. Die Reaktion auf Peroxyde ist nun praktisch verschwunden. Die Jodreaktion tritt aber auch mit peroxydfreiem Äther manchmal auf, aber man lasse sich dadurch nicht täuschen. Die Bildung der Peroxyde erfolgt so rasch, daß nach einiger Zeit, auch bei peroxydfreiem Äther eine schwache Jodreaktion auftreten kann, weil sich während der Prüfung geringe Mengen Peroxyd bilden können, wenn Luft hinzutritt.

Wenn die Reduktion beendet ist, gibt man zu dem Äther, ohne das Zinkkupfer zu entfernen, gemäß dem Vorschlage von REIMERS zwei Milligramm reines Diphenylamin hinzu. Ein so stabilisierter Äther ist wochenlang vor der Oxydation geschützt, besonders wenn man ihn im Dunkeln aufbewahrt. Im Zweifelsfalle muß man die Jodreaktion ausführen, was höchstens fünf Minuten dauert. Es sei noch gesagt, daß man den reduzierten Äther natürlich auch von Kupferzink abgießen und darauf das Diphenylamin zusetzen kann.

Bei sehr stark oxydiertem Äther muß man die Zink-Kupfermenge vergrößern und durch einen Versuch feststellen, ob die oben angegebene Menge genügt.

Die Frage, ob man an der Stelle von Diphenylamin nicht auch andere Inhibitoren verwenden kann, wurde

¹ Chem.-Z. 51, 981 (1927).

² W. G. BAILEY und A. ROY, J. Soc. Chem. Ind. 1946, 421.

³ Quart. J. Pharm. 19, 172—187 (1946).

bisher nicht studiert, weil es mir in erster Linie wichtig scheint, wenigstens eine Methode zu haben, welche es ermöglicht, peroxyfreien Äthyläther herzustellen. Natürlich handelt es sich hier nur um eine Laboratoriumsvorschrift. Ob man statt Diphenylamin Hydrochinon, 2-Phenyl-Naphthylamin usw. verwenden kann, muß noch geprüft werden. Derartige Inhibitoren spielen bekanntlich als *Antioxydiser* in der Kautschukindustrie eine große Rolle.

Die Gefahren, denen die Studierenden ausgesetzt sind, haben in den letzten Jahren stark zugenommen. Die Überfüllung der Laboratorien erschwert eine sorgfältige Kontrolle der Praktika ungemein. Der Student ist sich der Gefahren, denen er ausgesetzt ist, meist gar nicht bewußt. Sein jugendlicher Optimismus, den man nur fördern soll, verhindert ihn zu erkennen, daß sozusagen jede chemische Reaktion gegebenenfalls Gefahren in sich birgt. Mit bloßen Empfehlungen zur Vorsicht wird wenig erreicht. Wenn einmal ein Unglücksfall eintritt, dann wird dieser leicht vergessen, um so mehr, als immer neue, unerfahrene Studenten kommen. Sogar als verant-

wortlicher Leiter eines Institutes kann man gelegentlich übersehen, daß gewisse Vorsichtsmaßnahmen vernachlässigt werden.

Als bekanntes Beispiel sei erwähnt, daß in den Laboratorien an vielen Stellen angeschlagen ist: *«Tragen Sie bei der Arbeit Schutzbrillen!»* Das ist im Grunde genommen eine fragwürdige Maßnahme. Der Student liest diese Anschläge. Er denkt: «Mir kann nichts passieren», und arbeitet trotz der Warnung ohne Schutzbrille.

Ich schlage daher vor, daß man an jedem chemischen Institute kategorisch verlangt, *daß immer Schutzbrillen getragen werden*. Jeder Praktikant soll mit dem Arbeitsinventar eine gut konstruierte Schutzbrille aus Kunstglas erhalten, welche er immer beim Arbeiten tragen muß. Unterläßt er dieses, dann muß er gebüßt werden. Es ist die Sache der verantwortlichen Professoren, der oberen Behörden und der Versicherungsgesellschaften, dafür zu sorgen, daß dieser Vorschrift strikte nachgelebt wird. Durch regelmäßige Kontrollen muß diese Vorschrift rigoros durchgeführt werden.

Die spektrographische Betriebsanalyse von Aluminium und seinen Legierungen¹

Von G. Winkler, dipl. Ing.-Chem., Chippis

Die Erzeugung von Aluminium hat in den letzten Jahrzehnten eine allmähliche Steigerung, verbunden mit einer teilweisen Umlagerung von Reinmetall zu Leichtlegierungen, erfahren. Im Zusammenhang damit trat in allen Betriebslaboratorien der Aluminiumindustrie eine erhebliche Mehrbelastung für die chemische Kontrolle der Metallproduktion ein, welche dazu führte, immer mehr physikalische Analyseverfahren beizuziehen. Unter diesen spielt heute die Spektrographie, neben Kolorimetrie und anderen Verfahren, eine ganz besondere Rolle.

Die spektrographische Analyse wurde vor etwa sieben Jahren von den Betriebslaboratorien der Aluminium-Industrie AG., Neuhausen und Chippis, übernommen und in stetiger Entwicklung zu einem beachtenswerten Stand geführt. Abb. 1 zeigt den prozentualen Einsatz der Spektrographie für die Metallanalysen im Werk Chippis. Die erste Etappe von 1940 bis 1941 spiegelt die Anwendung der Spektrographie für die Analyse von Roh- und Reinmetall wider. Ab 1942 folgen schrittweise verschiedene Legierungen sowie Raffinal. Im Jahre 1946 bewältigte die Spektrographie im Laboratorium in Chippis 83,3 % aller Metallanalysen. Sie hat damit ein Ausmaß erreicht, welches mit den bestehenden Apparaten und Verfahren schwerlich überboten werden kann.

Für den Einsatz der Spektrographie im Betriebslaboratorium der Al-Hütte bestehen besonders günstige Vorbedingungen, nämlich:

¹ Referat, gehalten vor der Schweizerischen Arbeitsgemeinschaft für Spektralanalyse am 5. Mai 1947 in Thun.

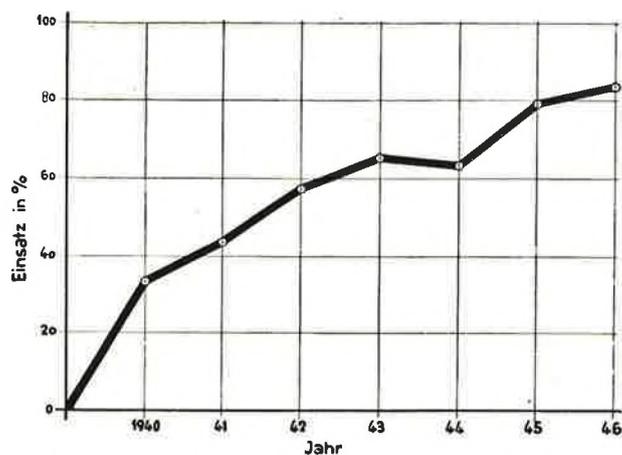


Abb. 1

1. Das linienarme Spektrum des Grundmetalles bildet eine wesentliche Erleichterung der Arbeitsmethode, speziell hinsichtlich Erfassung der Verunreinigungen im Rohmetall. Es ermöglicht auch die Anwendung einfacherer Apparate mit mäßiger Dispersion, wie z. B. des Zeiß-Spektrographen Mod. III.
2. Die Produktionsverhältnisse in der Aluminiumhütte bedingen einen regelmäßigen und großen Anfall von Rohmetall- und einfachen Legierungsproben, welche die wirtschaftliche Basis der spektrographischen Analyse sicherstellen. Leider existieren auch negative Argumente, so die Seigerungstendenz gewisser Legierungskomponenten-

ten, welche das hauptsächlichste Hindernis für die totale Anwendung der Spektrographie auf alle Leichtlegierungen bildet.

Aus technischen und organisatorischen Erwägungen haben sich in unseren Laboratorien im Laufe der letzten Jahre einige bevorzugte Arbeitsverfahren herausgebildet, welche nachstehend kurz skizziert werden sollen.²

Das Verfahren Nr. I dient für die Analyse von Roh- und Reinmetall üblicher Handelsqualität.³ Die Aufnahme erfolgt mit dem kondensierten Hochspannungsfunken, mit einem einzigen Spektrogramm je Analyse. Gleichzeitig wird die nachfolgende Analysenprobe auf dem Wechselstativ⁴ vorgefunkt. Quantitativ bestimmt werden die Hauptverunreinigungen Si und Fe zwischen 0,05—1,0 % sowie die Nebenelemente Cu-Mn-Ti-Ni-Cr-Mg-Zn-Pb-Sn zwischen etwa 0,02—0,25 %. Die Auswertung erfolgt nach dem Leitprobenverfahren oder aber leitprobenfrei, wenn Photoplatten mit bekannter Gradations- und Verfahrenseichung vorliegen. Das gleiche Verfahren gilt auch für die genaue Bestimmung von Cu, Mn und Ti im Rohmetall unterhalb 0,02 %, bis auf den Minimalwert von etwa 0,002 %, mit Verwendung spezieller Standardproben.

*Aufnahmedaten für Zeiß-Spektrographen
Mod. III oder Q 24*

Elektroden	N = 5 mm \varnothing , plan gedreht und abgekantet, Distanz = 2 mm
Zwischenabbildung	nach Zeiß für 2900 Å
Zwischenblende	nach Photoplatte, Spalt: 0,04/0,9 mm
Anregung	FF 3—4, C = 3000 cm, L = 800 000 cm, Rprim = 70 μ
Exposition	1 min; Vorfunklen: C = 7 500 cm L = 50 000 cm
Analysenlinien	Si 2882; Fe 2756; Cu 3248; Mn 2949; Ti 3349; Ni 3525; Cr 2836; Mg 2852; Zn 3346; Pb 2833; Sn 3262; alle gegen Al 2669
Photoplatten	Agfa-Phototechnisch B, Gevaert-Process, Ilford half-tone Agfa-Positivfilm, Gevaert normal, Ilford ordinary

Das Verfahren Nr. I wurde ebenfalls als Schnellanalyse ausgearbeitet⁵ unter Verwendung von Agfa-Positivfilm und mit leitprobenfreier Auswertung der Spektren. Die Verwendung von Filmen statt Platten ermöglicht eine wesentliche Beschleunigung der photographischen Operationen. Die Dauer einer Einzelanalyse kann derart auf etwa fünfzehn Minuten gesenkt werden.

² Die Arbeitsverfahren wurden in Neuhausen, im spektrographischen Laboratorium des Forschungsinstitutes der AIAG., ausgearbeitet.

³ A. v. ZEERLEDER u. F. ROHNER, Helv. Chim. Acta **23**, 1287 (1940).

⁴ A. v. ZEERLEDER u. F. ROHNER, Aluminium, Okt. 1940; Spectrochim. Acta I, 400 (1940).

⁵ F. ROHNER, Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. **11**, 10 (1945).

Das Verfahren Nr. II gilt für Anticorodal und ähnliche Cu-freie Legierungen. Die Aufnahme erfolgt ebenfalls mit dem Funken, aber in zwei sukzessiven Spektrogrammen je Analyse. Im Spektrum A werden Si und Fe sowie die Verunreinigungen bestimmt, im Spektrum B nur Mn und Mg. Das Wesentliche des Verfahrens liegt darin, daß die Funkdauer des Spektrums A als Vorfunkzeit für das Spektrum B gilt. Nach dem gleichen Verfahren werden zuweilen auf der gleichen Photoplatte einzelne Proben nur mit dem Spektrum A, also nur für die Si- und Fe-Bestimmung, gefunkt.

Aufnahmedaten: Apparate, Elektroden, Zwischenabbildung, Blende und Spalt wie Verfahren Nr. I

Anregung	C = 6000—8000 cm; L = 240 000 cm; Rprim = 50 μ
Exposition	Sp A = 2 min; Vorfunklen: C = 7 500 cm Sp B = 1 min; L = 50 000 cm
Analysenlinien	Si 2882; Fe 2756; Mn 2933; Mg 2791; Cu 3248; Ti 3349; alle gegen Al 3050
Photoplatten	Agfa-Autolith und Agfa-Phototechnisch B, Gevaert-Process, Ilford half-tone

Das Verfahren Nr. III wird für Avional und ähnliche Cu-haltige Legierungen angewendet. Es ist dem Verfahren Nr. II sehr ähnlich, arbeitet ebenfalls mit zwei Spektren, aber mit etwas veränderter Funkdauer sowie mit anderen Standardproben und härteren Photoplatten.

Aufnahmedaten: Apparate usw. wie oben

Anregung	C = 6000—8000 cm; L = 240 000 cm; Rprim = 50 μ
Exposition	Sp A = 2 m 20 s für Si + Fe } Vorfunklen Sp B = 40 s für Mn + Mg } wie oben
Analysenlinien	Si 2882; Fe 2756; Ti 3349, gegen Al 3050 Mn 2933; Mg 2791, gegen Al 3057
Photoplatten	Agfa-Autolith, Gevaert-Process Extra

Das Verfahren Nr. IV dient für die Analyse von Raffinal sowie für die Bestimmung geringster Verunreinigungen in Rohmetall und arbeitet mit dem Wechselstrom-Abreibbogen nach PFEILSTICKER. Wegen der verschiedenen Empfindlichkeit der Cu-, Si- und Fe-Linien wird entweder über ein Stufenfilter oder über zwei Spektren mit abgestufter Funkdauer aufgenommen.

Aufnahmedaten: Spektrograph Q 24, Elektroden, Zwischenabbildung, Blende und Spalt wie oben

Anregung	FF 3—4; C = 600—1000 cm; L = 0; Rprim = 70 μ für den Zündfunken; I = 2,5 A für den Bogen
Exposition	Sp A = 10 s für Cu } Vorbogen in Sp B = 50 s für Si + Fe } Serie m. Bogen
Analysenlinien	Si 2516; Fe 2483, gegen Al 2669, Cu 3248 gegen Al 3066
Photoplatten	Agfa-Phototechnisch B; Gevaert-Process

Mit diesen Verfahren wird heute alles Roh- und Reinmetall sowie Raffinal analysiert. Bei den Legierungen bestehen Schwierigkeiten für Si, Cu und Mg > 1 %. Die entsprechenden Bestimmungen in den handelsüblichen Legierungen, wie Anticorodal, Per-aluman und Avional, müssen chemisch oder kolorimetrisch erfolgen.

Die Genauigkeit der spektrographischen Betriebsanalyse beträgt:

für Si, Fe und übrige Verunreinigungen in Rohmetall und Legierungen: etwa 3—5 % des Wertes,
für Mn in Legierungen: etwa 2 % des Wertes,
für Mg in Legierungen: etwa 5—10 % des Wertes.

Als Photoplatten für die Aufnahme der Spektren verwendet man in der Regel gewöhnliche, graphische Platten des Handels, ohne UV-Sensibilisierung. Bei großem Analysenbereich, wie z. B. für Verfahren Nr. I, werden Platten mit normaler Gradation vorgezogen. Für engen Analysenbereich dagegen wählt man mit Vorliebe harte Photoplatten mit steiler Gradation. Eine Zwischenstellung nehmen die Platten mit mäßig steiler Gradation, wie Agfa-Phototechnisch B, ein, welche sich für verschiedene Verfahren eignen.

Für die richtige Beurteilung des Einsatzes der Spektrographie im Gegensatz zu den anderen Analysenverfahren müssen die wirtschaftlichen Kriterien aller Methoden berücksichtigt werden. Bei serienweiser Ausführung ist der Arbeitsaufwand für eine spektrographische Metallbestimmung etwa 6—8mal geringer als bei rein chemischer Ausführung und etwa 3—4mal geringer als für kolorimetrische Bestimmungen. Die Schlußfolgerung daraus ist für den Betriebschemiker eindeutig und zwingend im Sinne einer umfassenden Anwendung der Spektrographie, soweit die erreichbare Genauigkeit der spektrographischen Resultate befriedigt.

Neben den normalisierten Verfahren werden vereinzelt verschiedene andere spektrographische Methoden angewendet, so z. B. das Funken von Lösungen auf Kohle oder vorgefunktem Raffinal als Trägerelektrode; ferner das Funken von diversen Metallen als qualitative, orientierende Analyse, mit Kohle oder Raffinal als Gegenelektrode, sowie ausgesuchte Verfahren für die Bestimmung spezieller Verunreinigungen.⁶ Letztere Methoden bleiben meist außerhalb des Arbeitsgebietes der Betriebslaboratorien und sollen hier nicht näher erörtert werden.

Als Ergänzung der vorgehenden Übersicht über die spektrographische Analyse von Aluminium und Leichtlegierungen folgen einige Hinweise auf die weitere Entwicklung der spektrographischen Analysemethoden. Diese wird an zwei Punkten einsetzen, nämlich:

- a) bei der Anregung der Spektren,
- b) bei ihrer Registrierung und Auswertung.

⁶ F. ROHNER, Helv. Chim. Acta 27, 572 (1944).

Bisher wurden hauptsächlich zwei wesentlich verschiedene Anregungsarten angewendet: einerseits der kondensierte, mechanisch gesteuerte Hochspannungsfunken⁷, andererseits der Gleich- oder Wechselstrombogen, letzterer vornehmlich mit Hochfrequenzzündung nach PFEILSTICKER⁸. In den letzten Jahren sind verschiedene andere Anregungsarten bekanntgeworden, worunter ein amerikanischer Vorschlag, welches bereits kommerziell ausgebeutet wird, spezielles Interesse verdient. Es handelt sich um das *Multisource-Unit* von ARL-Dietert⁹, welches sowohl den ausgesprochenen Funken wie auch den Bogen erzeugt, dazu aber eine kontinuierliche Reihe von Übergangsstadien zwischen Funken und Bogen. Die elektrischen Dimensionen des Funkenaggregates, hauptsächlich Spannung und Kapazität, sind ganz andere als beim bisher üblichen FEUSSNER-Funken-generator. Der Funken ist viel kräftiger und intensiver und die Konstanz der Anregung wird dadurch wahrscheinlich verbessert. Der Apparat vereinigt alle Haupt- und Nebengeräte, Meßinstrumente und Schaltungen in einem einzigen Gehäuse und kostet gegenwärtig etwa 5000 Dollar.

Die Aufnahme der Spektren auf Photoplatten und ihre photometrische Auswertung war in den Betriebslaboratorien bisher allgemein üblich. Es fehlte allerdings nicht an Vorschlägen für eine direkte, photoelektrische Registrierung der Spektren¹⁰, welche aber nur vereinzelt angewendet wurde. Durch die amerikanischen Fachzeitschriften sind nach Kriegsende neue, automatisch registrierende Spektrometer bekanntgeworden, welche auf drei verschiedenen Konstruktionsprinzipien beruhen. Zwei Apparate existieren anscheinend nur als Prototypen, der dritte wird bereits im Handel angeboten.

Der Apparat nach SAUNDERSON¹¹ wurde von der *Dow Chemical* für die Serienanalyse von Mg-Legierungen gebaut und hat seine Leistungsprüfung anscheinend gut bestanden¹². Dieser Apparat wird neuerdings von der *Baird Associates* in den Handel gebracht. Sein Aufbau ist folgender:

Ein 2 m-Gitterspektroskop mit 8 Å/mm Dispersion trägt auf dem ROWLAND-Kreis zwölf Schlitze zur Ausblendung von elf Analysenlinien und einer Bezugslinie. Diese fallen direkt oder über Spiegel auf Photozellen. Der Photostrom lädt einen Kondensator auf, welcher sich nach beendeter Emission über einem Widerstand entlädt und bei Erreichung eines

⁷ H. KAISER u. H. WALLRATT, Ann. Physik 34, 297—339.

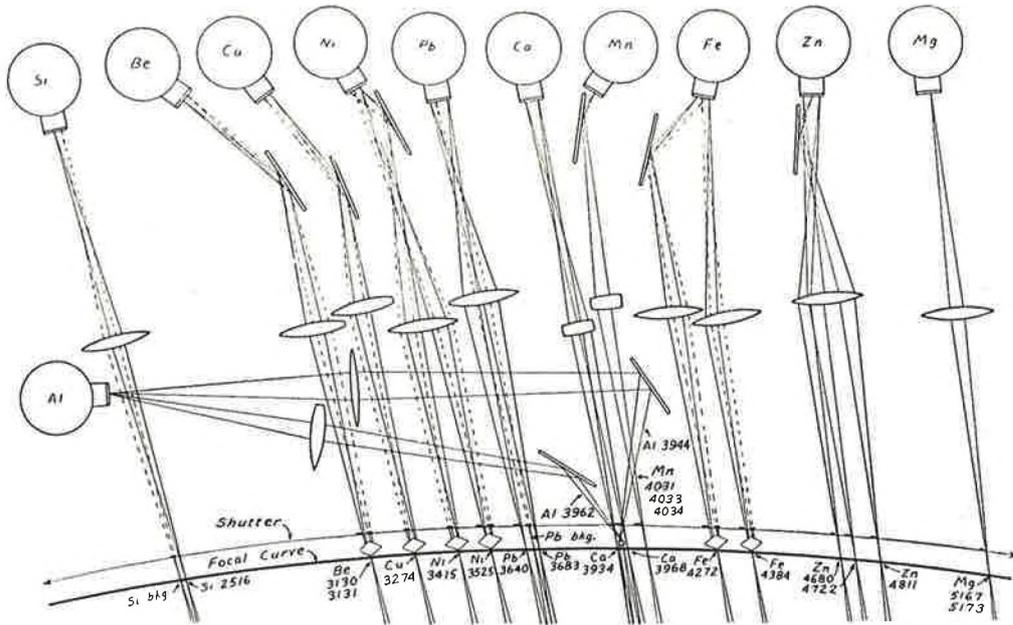
⁸ K. PFEILSTICKER, Z. Elektrochem. 43, 718 (1937).

⁹ M. F. HASLER u. H. W. DIETERT, J. Opt. Soc. Am. 33, 4 (1943).

¹⁰ G. THANHEISER u. J. HEYES, Spectrochim. Acta I, 3 (1939).

¹¹ J. L. SAUNDERSON, V. J. CALDECOURT u. E. W. PETERSON, J. Opt. Soc. Am. 35, 11 (1945).

¹² J. L. SAUNDERSON u. T. M. HEBS, Metal Progr., May 1946.



A b b. 2

bestimmten Potentials ein Öffnungs- oder Schließrelais betätigt. Der Schlußeffekt besteht darin, daß die Differenz der Entladezeit der Kondensatoren für Analysenlinie und Bezugslinie durch einen Strichschreiber registriert wird. Die Länge des aufgezeichneten Striches wird mit einer empirisch geeichten Skala in Prozenten des Zusatzmetalles gemessen.

Das Charakteristische an diesem Apparat besteht in der Auswahl von zwölf fixen Linien auf Grund spektrographischer Vorversuche. Eine Änderung der Analysenlinien kann nicht erfolgen und der Apparat ist nur für ein einziges Aufnahmeverfahren anwendbar. Das ist wohl der schwache Punkt dieser Konstruktion. Daneben gibt es interessante konstruktive Einzelheiten, so die Berücksichtigung des Untergrundes (Abb. 2).

Eine andere Ausführung von «Direct-readings»-Apparaten stammt von den Apparate-Firmen ARL-Dietert und wird unter der Bezeichnung «Quantometer» in den Handel gebracht¹³.

Auch hier handelt es sich um ein Gitterspektroskop von 1,5 m Gitterradius, mit einer Dispersion von etwa 7 Å/mm. Zwölf Linien werden durch schmale Spiegel ausgeblendet und auf Photozellen geworfen. Der Photostrom wird über Röhren verstärkt und treibt Zähler, welche das Meßresultat direkt anzeigen.

Interessant an diesem Apparat ist die Möglichkeit, jeden Rezeptor mit einer Schraubenspindel auf eine beliebige Linie einstellen zu können. Die Einstellung erfolgt durch direkte Ablesung an einer Hilfsteilung

¹³ M. F. HASLER u. H. W. DIETERT, J. Opt. Soc. Am. **34**, 12 (1944).

auf etwa 3 Å genau. Für die Feinjustierung wird eine Standardprobe abgefunkt und der Rezeptor während der Emission auf Grund des bekannten Linienprofils nachkorrigiert. Nach Angabe des Konstrukteurs kann ein neues Arbeitsverfahren mit etwa sechs Analysenlinien in etwa drei Viertelstunden eingestellt und empirisch geeicht werden.

Ein weiteres Spektrometer wurde von DIECKE¹⁴, wahrscheinlich nur als Prototyp, gebaut. Es realisiert das entgegengesetzte Prinzip der vorgehend beschriebenen Apparate, indem ein oder mehrere Schlitze mit photoelektrischen Rezeptoren während des Funkens langsam über ein Spektrengebiet streichen und derart das betreffende Spektrprofil aufnehmen. Jeder Schlitz verweilt nur kurze Zeit auf jeder einzelnen Analysenlinie und registriert demnach nur einen zeitlich eng begrenzten Zustand, wodurch die Genauigkeit der Aufnahme leiden muß. Der Apparat ist vornehmlich für qualitative und halbquantitative Arbeiten vorgesehen.

Die komplette Analysenapparatur von ARL-Dietert, bestehend aus Spektroskop, Funkengenerator mit Spannungsregler und Registriereinrichtung für zwölf Analysenlinien, kostet etwa 32 000 Dollar. Eine solche Ausgabe setzt ein ansehnliches Analysenprogramm voraus. Der gewichtigste Vorteil der direkt anzeigenden Spektrometer ist ohne Zweifel ihre außerordentlich rasche Arbeitsweise. Jede Analyse wird einzeln aufgenommen und bildet für sich eine Schnellanalyse. Wenn spektrographische Schnellanalysen ausgeführt werden sollen, müssen alle Operationen auf Kosten der Genauigkeit forciert werden.

¹⁴ G. H. DIECKE u. H. M. CROSSWHITE, J. Opt. Soc. Am. **35**, 471 (1945).

Diese Schnellanalysen sind aber schon wegen des Arbeitsaufwandes und des Materialverbrauches für die photographischen Operationen viel teurer als die Serienanalyse und werden praktisch wenig angewendet.

In der englischen und amerikanischen Fachliteratur der Nachkriegszeit findet man nicht nur interessante apparative Neuerungen, sondern auch Hinweise auf den Einsatz der Spektrographie für die Kriegsproduktion. Die kanadische Aluminium-Industrie unterhielt z. B. sieben spektrographische Betriebslaboratorien, wovon eines, mit drei Spektrographen ausgerüstet, täglich 6000 Bestimmungen

ausführte¹⁵. Von der *Aluminium Company of America* ist bekanntgeworden, daß sie im Jahre 1944 insgesamt 130 km Film für spektrographische Aufnahmen aufgewendet hat, was mehr als 500 000 Analysen entsprechen mag. Von der gleichen Firma ist die Spektrographie auf die Analysen von Rohmaterialien, z. B. Bauxit, ausgedehnt worden¹⁶. Dies zeigt recht deutlich, wie sehr man in den industriellen Laboratorien die Vorteile der spektrographischen Analyseverfahren zu schätzen weiß.

¹⁵ R. W. CALLON u. J. E. BURGNER, *Met. Ind.* **66**, 92 (1945).

¹⁶ J. R. CHURCHILL u. R. G. RUSSEL, *Ind. Eng. Chem.*, Jan. 1945.

Chronique Chronik Cronaca

Ehrungen

Am ETH-Tag 1947 teilte der Rektor, Prof. Dr. H. PALLMANN, mit, daß die ETH drei um die technische Wissenschaft und Forschung verdiente Männer ausgezeichnet hat. Und zwar wurde die Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften ehrenhalber Dipl.-Ing. ERNST SCHENKER, dem Delegierten des Verwaltungsrates und Generaldirektor der Lonza AG., Basel, verliehen «in Anerkennung seiner großen Verdienste um die Schaffung einer den besondern Verhältnissen der Schweiz angepaßten Stickstoff- und Düngerindustrie, in Würdigung seiner Initiative auf dem Gebiet der Acetylenchemie sowie in hoher Wertschätzung seiner Förderung der chemischen Forschung».

Die Würde eines Doktors der Naturwissenschaften ehrenhalber wurde «in Anerkennung seiner hervorragenden Verdienste um die Erforschung des Planktons stehender Gewässer» dem Zürcher Arzt Dr. phil. et med. GOTTFRIED HUBER-PESTALOZZI verliehen.

Die Würde eines Doktors der Mathematik ehrenhalber wurde verliehen an Prof. Dr. GEORG POLYA, der heute an der Stanford University in Kalifornien wirkt, dessen hervorragende wissenschaftliche und pädagogische Tätigkeit als Dozent an der ETH während 29 Jahren aber unvergessen bleiben wird, «in Würdigung seiner bedeutenden Forschungen in den Gebieten der Analysis, der Wahrscheinlichkeitsrechnung und der mathematischen Methodik sowie in dankbarer Anerkennung seiner erfolgreichen Tätigkeit als Lehrer an der Eidgenössischen Technischen Hochschule».

Der Präsident der englischen Pharmazeutischen Gesellschaft überreichte dem Schweizer Professor Dr. HANS FLÜCK die Goldmedaille für ausgezeichnete Leistungen in der Arzneimittel-Forschung. Dr. FLÜCK ist Professor an der pharmazeutischen Abteilung der ETH in Zürich.

Gesellschaft der slowakischen Chemiker

Die Gesellschaft der slowakischen Chemiker (Spolok chemikov Slovakov) wurde im Jahre 1940 von Professoren und Absolventen der staatlichen höheren Schule für chemische Industrie in Banska Stiavnica gegründet. Mit der Zeit fanden sich in dieser Gesellschaft fast alle in der Slowakei arbeitenden Chemiker zusammen, ohne Unterschied des Grades ihrer fachlichen Tätigkeit. Die Gesell-

schaft hält jährlich eine Arbeitstagung ab, welche gewöhnlich in Banska Stiavnica stattfindet. An der letzten Tagung vom 5. und 6. Juli 1947 wurden Vorträge in folgenden Sektionen gehalten: Sektion für Lebensmittel, Sektion für Cellulose und Papier und Sektion der Chemiker der nationalen Unternehmung Dynamit Nobel. Präsident der Gesellschaft ist Prof. Dr. J. GASPERIK, Bratislava.

Seit Januar 1947 gibt die Gesellschaft der slowakischen Chemiker eine monatlich erscheinende eigene Zeitschrift heraus, «Chemické Zvesti» (Chemische Nachrichten), deren Redaktor Prof. Dr. T. KREMPASKY, Bratislava, ist. Die Zeitschrift bringt eigene Arbeiten ihrer Mitglieder aus verschiedenen Gebieten, zusammenfassende Übersichten, Referate über Bücher und Patente, ferner wirtschaftliche Mitteilungen und Nachrichten aus der eigenen Gesellschaft. Sie ist in slowakischer Sprache geschrieben; sehr selten findet man am Schluß eine englische Zusammenfassung des Inhalts.

K. Schleich

Schweizerisches Chemie-Syndikat

Nach Erfüllung sämtlicher Verpflichtungen — einschließlich der fiskalischen — gelangten anfangs Juni 1947 folgende Vergabungen zur Verteilung:

Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich	92 000 Fr.
Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt, Hauptabteilung C, St. Gallen	46 000 Fr.
Universität Basel	92 000 Fr.
Universität Genf	92 000 Fr.
Universität Zürich	92 000 Fr.
Universität Bern	46 000 Fr.
Universität Lausanne	46 000 Fr.
Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie, Basel	92 000 Fr.
	598 000 Fr.

Die Zweckbestimmung lautet bei den Hochschulen auf Förderung der Forschung und Ausbildung auf dem Gebiete der Chemie und Pharmazie, insbesondere auch dadurch, daß Studierenden zu diesem Zwecke Auslandsaufenthalte ermöglicht werden; bei der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt auf Förderung der Forschung auf den die chemische und Seifenindustrie interessierenden Gebieten; bei der Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie auf die Förderung des akademischen Nachwuchses im Sinne der Stiftungsstatuten.

Société Helvétique des Sciences Naturelles

127^e Assemblée générale, Genève
30/31 août et 1^{er} septembre 1947

Paul E. Wenger (Genève), *Genève et la chimie au XIX^e siècle*

Dès la fondation de la Société Helvétique des Sciences Naturelles, en octobre 1815, les savants et les naturalistes suisses ont eu le privilège de se réunir chaque année en différents sites de notre pays. Dix ans s'étaient écoulés depuis la dernière session de Genève, berceau de la Société. Notre cité a été heureuse d'accueillir à nouveau les congressistes, et nous espérons que nos hôtes auront trouvé à Genève, en dépit des difficultés matérielles de notre époque, une ambiance favorable à leurs travaux. Nous avons eu le plaisir de souhaiter la bienvenue à notre nouveau Comité central, qui vient de s'installer à Berne et qui se propose de donner une impulsion nouvelle à nos travaux de sections durant les assises.

Remontons maintenant de quelque cent années dans l'histoire de la Chimie, afin de connaître le rôle et la place qu'y ont tenus les savants genevois.

La chimie ne commence à se développer qu'au début du XIX^e siècle, grâce à LAVOISIER et à ses disciples, DUMAS, dont les Leçons Philosophiques nous ont laissé un tableau des tendances scientifiques de l'époque; WENZEL qui, en 1777 déjà, publie ses leçons sur «l'affinité» et fixe les premières lois de la statique chimique, en même temps qu'il fait des observations sur la double décomposition des sels, RICHTER, dont les recherches sont spécialement consacrées aux précipitations métalliques, sont les premiers artisans de la science nouvelle. Les phénomènes de l'affinité sont étudiés par PROUST et BERTHOLLET, mais leurs points de vue sont si nettement opposés que bientôt s'engage une longue et savante querelle.

A la même époque, DALTON établit sa loi des «proportions multiples» qui, conjointement avec les observations de RICHTER et de WENZEL, servira de base pour la composition des tables d'équivalents chimiques. C'est DALTON encore, admettant l'existence des atomes, qui introduit la notion des poids atomiques relatifs des éléments. La théorie atomique, bien que très discutée soit par DUMAS, qui d'ailleurs fait la distinction entre les «atomes relatifs aux formes physiques» et les «atomes relatifs aux formes chimiques», soit par GAY-LUSSAC, lorsqu'il étend à tous les gaz la loi des rapports simples, ne tarde pas à revêtir une grande importance après les travaux de BERZELIUS.

En 1819, MENDELEIEFF et LOTHAR MEYER, indépendamment l'un de l'autre, publient les résultats de leurs expériences; tous deux trouvant que la série des éléments pouvait se diviser en «tranches», par ordre de numéro atomique, «tranches» qui se composent des corps simples offrant une certaine analogie. Le système périodique des éléments est né.

BERZELIUS s'occupe également de vérifier les conséquences quantitatives de l'hypothèse de DALTON. Il reconnaît l'importance des lois de GAY-LUSSAC — les gaz se combinent selon leurs poids équivalents, et ils se combinent dans des rapports de volumes simples —, mais il abandonne bientôt la théorie des volumes parce qu'il ne peut admettre la divisibilité de l'atome.

AVOGADRO et AMPERE qui, à l'insu l'un de l'autre, consacrent leurs travaux aux mêmes sujets, tournent la difficulté en admettant l'existence d'«atomes doubles». Enfin, d'autres exemples encore démontrant l'exis-

tence des «atomes doubles», ces petites particules, — les molécules —, ne sont plus assimilées aux atomes.

De même, on se rend compte, dès la première moitié du XIX^e siècle que des corps de même constitution peuvent avoir des propriétés différentes; ainsi parvient-on aux notions d'allotropie et d'isomérisie. La chimie organique progresse alors rapidement. On s'intéresse aussi à des notions plus abstraites, telles, l'affinité et l'action chimique; on parle déjà de l'électricité développée par l'action chimique, de l'action chimique de la pile, de la théorie électrochimique, etc.

Revenons maintenant à Genève où se signalent, dès la seconde moitié du XVIII^e siècle, des lignées de savants tels les DE SAUSSURE, les DE CANDOLLE, les PREVOST, les DE LA RIVE.

Il faudrait toutefois, plutôt que de se limiter au seul domaine de la chimie, citer aussi les grands physiciens de l'époque. Mais notre dessein est de tracer une sorte de parallèle entre l'évolution de la chimie, telle que nous venons de l'esquisser, et les travaux des chimistes genevois.

Après l'annexion de Genève à la France (1798), on s'efforce de maintenir notre Académie à Genève; on y parvient grâce à MARC-AUGUSTE PICTET, grâce aussi au travail désintéressé d'un certain nombre de professeurs, et bientôt elle se trouve incorporée à l'Université Impériale de France.

Tout aussi important que celui de cette institution officielle est le rôle des pharmaciens, au premier rang desquels se placent LE ROYER et COLLADON; dans leurs officines, devenues le lieu de rendez-vous du monde scientifique genevois; on rencontre: ALBERT GOSSE, HORACE B. DE SAUSSURE, MARC-AUGUSTE PICTET, PICTET DE ROCHEMONT, PREVOST, SENEBIER, BOISSIER. C'est là qu'entre, en qualité d'apprenti, JEAN-BAPTISTE DUMAS, qui allait devenir un des premiers chimistes de son temps, et dont l'affection pour Genève ne s'est jamais démentie.

Il vaut la peine de donner quelques détails sur ces savants genevois, aussi désintéressés qu'illustres:

FRANÇOIS TINGRY, né à Soissons en 1743, venu à Genève en 1770, s'associe à AUGUSTIN LE ROYER pour fonder la pharmacie Le Royer-Tingry. Il consacre ses premiers travaux à l'analyse des eaux minérales, et s'intéresse plus spécialement à celles de St-Gervais (Haute Savoie). Plus tard, il étudie beaucoup de questions touchant à la chimie pharmaceutique: on fait grand cas de ses recherches sur les médicaments tirés des crucifères, de même qu'on connaît ses travaux touchant à l'action de la lumière sur les huiles.

Né en 1762, HENRI BOISSIER avait débuté dans les lettres; mais bientôt, attiré par la chimie, il passe aux sciences et publie des mémoires sur la décomposition de l'eau par les métaux. En 1802, il est chargé de l'enseignement de la chimie appliquée.

THEODORE DE SAUSSURE, né en 1767, fils d'HORACE BENE-DICT et frère cadet de Madame NECKER-DE SAUSSURE, accompagne parfois son père dans les Alpes, mais ne participe pas à l'ascension du Mont-Blanc; il collabore néanmoins aux observations faites au Col du Géant, au Mont-Rose, au Théodule, et les résume dans un premier exposé sur la densité de l'air aux diverses altitudes, qu'il publie en 1790, âgé de 23 ans. A la Révolution, il s'embarque pour l'Angleterre où il séjourne quelques années, et c'est lors de son retour à Genève qu'il aborde, dans la solitude et le recueillement, les recherches de chimie végétale qui devaient assurer sa célébrité. Ainsi détermine-t-il, à l'aide de procédés d'analyse et de méthodes rigoureuses, créées

par lui, le rôle de l'eau, de l'air et du sol dans la vie et le développement des végétaux. De même, il démontre le rôle possible des engrais. C'est en 1804 qu'il publie le résultat de ses travaux: «Recherches chimiques sur la végétation», pour lesquels il reçoit le titre de Correspondant de l'Institut de France, à l'âge de 27 ans. Il se passionne aussi pour la chimie pure, et c'est à lui qu'on doit les premières analyses de l'alcool, de l'éther, de l'éthylène et d'autres composés organiques, ainsi que la découverte de l'absorption des gaz par le charbon. Par la persévérance, cet initiateur, un novateur de premier plan, ouvre à la chimie des voies nouvelles.

CHARLES GASPARD DE LA RIVE, rentré à Genève en 1799 après un séjour à Edimbourg, est nommé dès 1802 professeur honoraire de chimie pharmaceutique et membre de la Société des Arts et des Sciences Naturelles. Il est l'un des fondateurs du Musée d'Histoire Naturelle et du Jardin Botanique; par son activité et son rayonnement, il contribue à ranimer le goût des lettres et des sciences à Genève. De 1818 à 1822, il donne des cours de chimie expérimentale, dont l'un en collaboration avec son ami et collègue le Dr MARCET. En 1823, il inaugure un cours de chimie appliquée aux arts, tandis que le professeur PICTET enseigne la mécanique et la physique. C'est lui qui, s'aidant des relations qu'il s'était créées durant son séjour en Angleterre, fait connaître les grandes découvertes scientifiques anglaises, et notamment celles de DAVY sur les effets de la pile voltaïque. Les traductions, les extraits, les notes originales, dont il les accompagnait, étaient fort appréciés des savants étrangers, parmi lesquels BERTHOLLET, qui reproduisit plus d'une fois ses textes dans les «Annales de Chimie». Citons, parmi ses travaux originaux: «Recherche sur la présence de l'arsenic» et «Quelques observations sur la conversion de l'amidon en sucre». Il entrevoit déjà toute la portée de la théorie atomique, et se montre un des plus ardents défenseurs de DALTON. En 1820, il fait l'analyse de l'ouvrage de BERZELIUS: «Essai sur la théorie des proportions chimiques et sur l'influence chimique de l'électricité», et ses mémoires, à la fois historiques et critiques, constituent sans doute un des morceaux les plus clairs et les plus complets qu'on ait jamais écrits sur le difficile sujet des proportions déterminées.

Né en 1817, JEAN CHARLES GALISSARD DE MARIGNAC est âgé de 24 ans lorsqu'on le nomme professeur. Il a pour oncle le pharmacien AUGUSTE LE ROYER, et cette parenté n'est pas sans exercer une influence sur le choix de sa carrière. Il entre en 1833 à l'Ecole Polytechnique, dont il sort premier en 1835. Puis il choisit l'Ecole des Mines, et c'est en qualité d'ingénieur des mines qu'il est chargé de missions scientifiques en Suède, en Norvège, au Danemark et en Allemagne. La France le réclame, DUMAS, en effet, lui proposant le Cours d'analyse et de métallurgie à l'Ecole Centrale. C'est alors que DE MARIGNAC reçoit l'appel de l'Académie de Genève. Et il n'hésite pas à sacrifier un avenir qui s'annonçait brillant en France pour accepter la modeste position que lui offre sa ville natale. Il demeure en fonction comme professeur de chimie à l'Académie, puis à l'Université de Genève, de 1841 à 1878, soit durant trente-sept ans, ne cessant de conduire à chef des travaux de la plus haute valeur, qui le placent au premier rang des chimistes du XIX^e siècle. Il détermine notamment les poids atomiques de 28 éléments, procédant non seulement par voie chimique, mais également à l'aide de recherches cristallographiques, en se basant sur la loi de l'isomorphisme de MITSCHERLICH.

L'enthousiasme pour la chimie gagne la jeunesse genevoise, et nombreux sont les Genevois qui s'en vont étudier dans les pays voisins, en Allemagne particulièrement, centre d'étude des composés organiques. Et lorsque l'Académie de Genève passe de la Grand'Rue, maison du Résident de France, dans le bâtiment actuel de l'Université, les chi-

mistes s'installent dans deux petites pièces au sous-sol, destinées, l'une à la chimie analytique (DENYS MONNIER), et l'autre aux travaux de chimie pure, placés sous la direction de DE MARIGNAC et de son préparateur MICHAUD.

Dès lors, le développement de la chimie à Genève se poursuit harmonieusement, et en 1879 est inaugurée la nouvelle Ecole de Chimie (notre vieux bâtiment actuel), qu'on considérait comme un modèle du genre.

Nous avons encore tous en mémoire les noms des maîtres qui ont illustré cette école: GRAEBE, PICTET, PH.-A. GUYE, DENYS MONNIER, DUPARC.

Ce qui frappe en premier lieu, c'est la diversité des sujets auxquels se sont consacrés nos savants genevois: chimie végétale avec DE SAUSSURE, chimie minérale avec DE MARIGNAC, plus tard chimie organique avec GRAEBE et AME PICTET, chimie physique avec PH.-A. GUYE.

L'enseignement de la chimie à Genève a toujours été conforme aux dernières découvertes et aux théories les plus modernes. Nos prédécesseurs se sont fait l'écho fidèle de toutes les tendances qui se sont successivement manifestées. Puisse, dans les temps futurs, l'un de nos successeurs démontrer à son tour que les chercheurs d'aujourd'hui et ceux de demain n'auront point failli à leur tâche et permettront à l'Ecole genevoise de conserver le renom qu'elle s'est acquis au cours du XIX^e siècle. Autoreferat

J. Gillis (Genf), *Die Spektrographie, ihre Geschichte, Entwicklung und Anwendung in der Chemie*

Nach einer geschichtlichen Einleitung und nach Besprechung der Theorie (vgl. CHIMIA 1, 16, 1947) zeigt der Vortragende, wie heute die Spektrogramme sozusagen die «Fingerabdrücke der Atome und Ionen» geworden sind.

Zuerst hatte man die direkte Beobachtung durch die photographische Platte bzw. den Kinofilm (ROHNER, Neuhäusern), der sich durch gleichmäßigere Emulsion auszeichnet, ersetzt. Die Intensität der photographisch entstandenen Linien kann wohl mit einem Mikrophotometer gemessen werden, doch besteht keine einfache Beziehung zwischen der Intensität einer Linie und der Intensität, welche sie erzeugte. Auch das Fehlen einer Beziehung zwischen der Intensität des einfallenden Lichtes und der Belichtungsdauer ergibt beträchtliche Schwierigkeiten. Außerdem ist es nicht möglich, von Platte zu Platte genau die gleichen Entwicklungsbedingungen einzuhalten, so daß die Kalibrierung jeder Platte bzw. jedes Filmes notwendig ist.

Heute besteht die Tendenz, die photographische Platte in vielen Fällen durch die photoelektrische Zelle zu ersetzen. Diese quantitative spektrographische Methode beschränkt sich allerdings auf das elektromagnetische Spektrum zwischen 2000 und 8000 Å. Anstelle der bisher verwendeten Prismen sind konkave Gitter getreten. Diese neue Methode hat bereits in der Analyse von Leichtmetallen ihre praktische Anwendung gefunden, deren Spektren verhältnismäßig wenig Linien aufweisen. Für Gußeisen und Stahl müssen besondere Spektrographen mit Gittern konstruiert werden, welche eine genügende Dispersion ergeben, um mit der photoelektrischen Methode eine größere Anzahl von Elementen bestimmen zu können. Die photoelektrische Methode stellt gegenüber der photographischen eine Zeitersparnis dar, indem nach HASLER und DIETERT folgende Zeiten in Minuten benötigt werden:

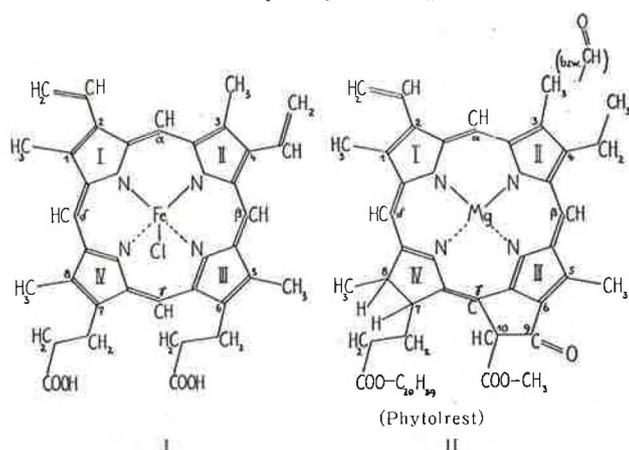
	Anzahl der zu bestimmenden Elemente							
	1	2	3	5	6	8	10	
Photographische Methode	8.3	8.7	9.1	9.9	10.3	11.1	11.9	
Photoelektrische Methode	2.3	2.35	2.4	2.5	2.55	2.65	2.7	

Da die meisten charakteristischen Linien der nicht ionisierten Atome zwischen 4500 und 8500 Å, die der Ionen zwischen 2000 und 4500 Å liegen, kann die quantitative spek-

trographische Analyse auf die meisten Elemente angewendet werden. Sie gestattet die Ermittlung von Milligrammen (10^{-9} g) in einem Tropfen Untersuchungsmaterial. Die neueste Anwendung ist die Mikroanalyse verschiedener Schichten von Stahl. In Gießereien wird die Spektralanalyse mehr und mehr zur genauen Ermittlung der Zusammensetzung der geschmolzenen Masse verwendet, bevor diese gegossen wird. Die chemische Analyse ist aber neben dieser Methode immer noch unentbehrlich und wäre es nur zur Gehaltsbestimmung der Eichsubstanzen für die Spektralanalyse.
Ch. Schweizer

A. Stoll (Basel), *Einführung in die Chemie der Hämine*

Die Konstitution des Hämins (I) ist von der des Chlorophylls (II) wenig verschieden. Ihre konstitutionelle Verwandtschaft tritt in erster Linie in dem durch Synthese bewiesenen Porphin-System zutage, d. h. in dem 16gliedrigen heterozyklischen Ring, der vier Pyrrolkerne enthält. Ferner ist die Zahl und Anordnung der Seitenketten beim Blut- und beim Blattfarbstoff prinzipiell die gleiche.



I. **Häm:** $C_{34}H_{32}O_4N_4FeCl$ (FeCl-Komplex des Protoporphyrins).

II. **Chlorophyll:** a: $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$; b) $C_{55}H_{70}O_5N_4Mg$ (Methyl-phytyl-ester des Magnesium-Komplexes von Phäophorbilin a bzw. b). Der Unterschied der beiden Chlorophylle a und b besteht in 3-Stellung, wo Chlorophyll a eine Methylgruppe und Chlorophyll b eine Aldehydgruppe trägt.

Daneben bestehen aber auch gewichtige Unterschiede, die dafür verantwortlich sind, daß erst ein relativ weitgehender Abbau zu gemeinsamen Derivaten führt: Die sauerstoffreichen Stammsubstanzen beider Pigmente, die Ätioporphyrine, sind entgegen der lange vertretenen Auffassung nicht identisch, so daß gemeinsame Derivate erst beim reduktiven Abbau zu Pyrrolen und beim oxydativen Abbau zu Maleinimid-Derivaten auftreten. Unterschieden begegnen wir auch in bezug auf die Seitenketten in (3-, 4-, 6- und 7-Stellung; die Seitenkette in 6-Stellung des Chlorophylls ist zu einem isozyklischen Seitenring nach Cy hin geschlossen. Sodann ist Chlorophyll im Gegensatz zum Hämin, das zwei freie Carboxylgruppen besitzt, ein Diester mit Methylalkohol und Phytol ($C_{20}H_{39}OH$). Außerdem unterscheidet sich Chlorophyll vom Blutfarbstoff durch einen um zwei Wasserstoffatome höheren Hydrationsgrad des Kerngerüsts. Schließlich bedingt das im Hämin zentral und komplex gebundene Eisen die Affinität

zum Sauerstoff, während dem im Chlorophyll analog gebundenen Magnesium wahrscheinlich eine wichtige Rolle im photosynthetischen Prozeß bei der Assimilation der atmosphärischen Kohlensäure zukommt. Hämin dient also oxydativen, Chlorophyll dagegen reduzierenden Zwecken. Entgegen früheren Ansichten, gelingt es auch dem Organismus nicht, Blattgrün in Blutfarbstoff umzuwandeln.

Sowohl der Blut- wie der Blattfarbstoff üben ihre Funktionen in der Natur nicht in freier Form aus, sondern als Chromoproteide (Komplexe von Farbstoff und Eiweiß). Das bei den Wirbeltieren mit nur unbedeutenden Abweichungen zu etwa 68 000 gefundene Molekulargewicht des Hämoglobins, auf das vier Eisenatome entfallen, läßt erkennen, daß der Eiweißanteil dieses Hämoproteides relativ klein ist. Damit steht im Einklang, daß es relativ leicht gelingt, aus gewaschenen roten Blutkörperchen kristallisiertes Hämoglobin zu gewinnen. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Hämoglobins sind denn auch eingehend studiert und bekannt; auch die Resynthese des Hämoglobins aus Häm und Globulin konnte verwirklicht werden. Das Häminradikal spielt aber nicht nur im Hämoglobin, sondern als Cytochrom c auch im Atmungsferment, ferner in der Katalase und in der Peroxydase als Coferment eine wichtige Rolle.

Die Hämoproteide stellen den biologischen Träger des Eisens für katalytische Vorgänge dar. Nach THEORELL können sie auf drei verschiedene Arten reagieren:

1. Hämoglobin, Myoglobin: $Fe^{++} + O_2 \rightleftharpoons FeO_2$
2. Cytochrom: $Fe^{+++} + e \rightleftharpoons Fe^{++}$
3. Katalasen, Peroxydasen: Fe^{+++}

Bei der Cytochromwirkung findet also ein Valenzwechsel von Ferri- zu Ferrocycyrom statt, während bei den Katalasen und Peroxydasen das Eisen immer dreiwertig bleibt. Die Wirkung von Meerrettichperoxydase erwies sich als parallel zu ihrem Eisengehalt.

Ch. Schweizer

H. Theorell (Stockholm), *Die Katalasen*

Die Katalasen finden sich namentlich in tierischen Organen, sind aber in letzter Zeit auch in Mikroorganismen gefunden worden. Wie bereits im Vortrag STOLL erwähnt wurde, stellen sie Hämoproteide dar. Die am meisten studierte Leberkatalase besteht aus Hämin und einem blaßgrünen Farbstoff. Ihr Molekulargewicht beträgt 22 500, was vier Häminmolekülen entspricht. Katalasen des gleichen Tieres enthalten in allen Organen das gleiche Protein, d. h. ein Pferd enthält beispielsweise im ganzen Organismus die gleiche Katalase. Man kann sich also einen gemeinsamen Ursprung der Katalase in ein und demselben Tier vorstellen.

Die Bestimmung der Katalasewirkung erfolgte früher mit zu geringen Mengen, um ein richtiges Bild von der Kinetik zu erhalten. Bei diesen geringen Mengen wurde Katalase an der Glaswand adsorbiert, auch hatte die kleine Menge zu viel Arbeit zu leisten. Es mußte also die Konzentration erhöht werden, um die Kinetik zu bestimmen. Dabei stellte sich heraus, daß die Katalasewirkung überhaupt keine MICHAELIS-Konstante hat. Wenn man Wasserstoffsperoxyd und Katalase zusammenbringt, so kann man spektrographisch ein intermediäres Zwischenprodukt nachweisen, das eine Verbindung von Katalase mit Wasserstoffsperoxyd darstellt.

Katalasen sind wahrscheinlich den Peroxydasen gleichzustellen und haben wohl noch andere Aufgaben, als nur Wasserstoffsperoxyd zu zersetzen.
Ch. Schweizer

Economie	Wirtschaft	Economia
-----------------	-------------------	-----------------

Die chemische Industrie der Westküste der USA

«Chemical and Engineering News» Nr. 38 vom 22. September 1947 widmet eine Reihe von Beiträgen der chemischen Industrie des Westens der Vereinigten Staaten von Amerika. Diese Unterlagen dienen uns zur Vervollständigung früher gemachter eigener wirtschaftsgeographischer Beobachtungen, von denen wir hier das Wesentlichste wiederzugeben versuchen.

Wer von Osten nach Westen die Vereinigten Staaten von Nordamerika durchquert, gelangt über die gewaltigen Rocky Mountains in das abgeschlossene Gebiet der Westküste, das mit seinem klaren Himmel namentlich ein Land für Ferien, Filmaufnahmen und astronomische Beobachtungen zu sein scheint. Als natürliche Folge des ausgezeichneten Klimas erblicken wir auch unabsehbare Kulturen von Obst und Gemüse, die auf eine hochentwickelte Landwirtschaft schließen lassen. Diese ergibt zusammen mit dem nahen Meer die Grundlage für die weltberühmte Konservenindustrie. In der unmittelbaren Nachbarschaft der Filmmetropole ragen aber auch Wälder von Bohrtürmen zur Gewinnung von Erdöl bis weit ins Meer hinaus aus dem Boden oder aus dem Wasser, als Wahrzeichen dafür, daß hier auch die chemische Industrie heimisch ist.

Das durch die Rocky Mountains abgeschlossene Gebiet stellt eine wirtschaftliche und industrielle Einheit dar, die etwa ein Drittel der Oberfläche der USA umfaßt. Zu den natürlichen Reichtümern der pazifischen Küste, dem Erdöl, den Erdgasen und der Cellulose, hat sich in den letzten Jahren die Ausnützung von Wasserkraften zur Gewinnung billiger Elektrizität hinzugesellt. Mit diesen Möglichkeiten ist eine breite Grundlage für die Entwicklung der chemischen Industrie gegeben. Was aber bisher fehlte, ist eine genügend große Bevölkerung, die den Absatz garantiert hätte. Ein Absatz im mittleren oder östlichen Teil der Staaten von im Westen erzeugten Schwerchemikalien hätte sich wegen der mit den großen Distanzen verbundenen hohen Eisenbahntransportkosten nicht gelohnt. Der Export nach dem Fernen Osten kam wegen des niedrigen Lebensstandards der dortigen Völker nicht in Betracht. So mußte sich das Industriepotential der Westküste auf den Bedarf des eigenen Gebietes beschränken, ausgenommen die exportfähige Film- und Holzindustrie, oder wenigstens auf den Bedarf an solchen Gütern, die nicht vorteilhafter aus andern Teilen der Vereinigten Staaten bezogen werden konnten. Da die Bevölkerung der Westküste in stetem Steigen begriffen ist und die Exportaussichten nach dem Fernen Osten sowie nach Mittel- und Südamerika größer werden, scheinen jetzt auch die Möglichkeiten für die chemische Industrie der pazifischen Küste größer zu werden.

Wie einst das Gold, so zieht heute ein anderer Erdschatz, das Erdöl, eine Menge von Leuten an. Es findet sich namentlich im Süden, in Kalifornien, wo auch eine der größten Erdölraffinerien der westlichen Halbkugel steht. An der kalifornischen Tagesproduktion von etwa 950 000 lb. Rohöl haben folgende Unternehmungen folgenden Anteil:

Exeter Refining Co., Long Beach	10 000
General Petroleum Co., Lebec	23 000
Torrance	90 000
Hancock Oil Co., Long Beach	12 500
Norwalk Petroleum Co., Maricopa	12 000
Pacific States Oil Co., Wilmington	25 000
Richfield Oil Co., Wilmington	80 000
Shell Oil Co., Martinez	45 000
Wilmington	52 000

Standard Oil Co. of California, Bakersfield	25 000
El Segundo	100 000
Richmond	100 000
Texas Co., Los Angeles	45 000
Tide Water Associated Oil Co., Avon	61 000
Wilmington	14 000
Union Oil Co. of California, Oleum	45 000
Wilmington	50 000
Whilshire Oil Co., Norwalk	20 000

Unternehmen mit einer Tagesproduktion von weniger als 10 000 lb. sind hier nicht aufgeführt. Neben dem Erdöl werden täglich noch etwa 450 000 000 Kubikfuß trockenes Erdgas gewonnen. Die Erdölproduktion ist in stetem Steigen begriffen, was einerseits durch die bereits erwähnte stetige Zunahme der Bevölkerung und andererseits durch die stetige Weiterentwicklung der Erdölverarbeitung als Grundlage der organisch-chemischen Industrie (s. J. Risi, *Chimia* 1, 239, 1947) bedingt ist.

Die gute Lage der Häfen an der Westküste sowohl für den Import von Latex und Rohkautschuk aus Ostindien als auch für den Export fertiger Kautschukprodukte hatte auch eine hochentwickelte Kautschukindustrie geschaffen, welche sich bei Ausbruch des Krieges leicht auf synthetischen Kautschuk umstellen konnte. Zur Herstellung von GR-S konnte das benötigte Butadien von den meisten kalifornischen Erdölgewinnern bezogen werden, während Kaiser's Fontana Steel Mill und Portland Gas and Coke das für die Herstellung von Styrol benötigte Benzol lieferten. Gärungsalkohol wird an der Westküste reichlich hergestellt und die Wüstendistrikte von Utah und Kalifornien lieferten das Steinsalz. So war die Westküste in den Stand gesetzt, einen Zehntel des amerikanischen Bedarfes an synthetischem Kautschuk zu erzeugen, d. h. jährlich 90 000 t. Um die gleiche Menge an natürlichem Kautschuk zu erzeugen, wären beinahe 60 000 Mann zum Anzapfen von 20 000 000 Heveabäumen auf einer Fläche von nahezu 250 000 Acres (zu 4046,7838 m²) nötig. So konnte die Westküste ihren Bedarf an synthetischem Kautschuk während des Krieges selbst decken. Mit der Rückkehr des natürlichen Rohgummis wird der Bedarf an synthetischem voraussichtlich zurückgehen. Ein Teil der Werke wurde deshalb geschlossen, wird aber in steter Betriebsbereitschaft gehalten, um im Bedarfsfall die Fabrikation sofort wiederaufnehmen zu können. Versuche zur Gewinnung von Naturkautschuk aus Guayul-Pflanzen scheiterten an den hohen Kosten der amerikanischen Lohnansprüche und der mechanischen Arbeitsverfahren.

Aber nicht nur Wälder von Ölbohrtürmen sind ein Merkmal der Westküste, sondern auch die natürlichen Wälder. Kein Tourist wird es unterlassen, sich in Kalifornien die riesigen Sequoia-Bäume anzusehen, die einen Durchmesser von etwa 12 m und eine Höhe von fast 100 m erreichen können. Unter diesen befinden sich wohl die ältesten und größten heute noch lebenden Lebewesen. Aber auch Wälder mit weniger gigantischen Bäumen, aber von desto größerer Ausdehnung finden wir namentlich im Norden, wo der wilde Bär frei herumläuft und sich bettelnd dem Touristen nähert. Der große Waldreichtum des Nordens bedingt denn auch, daß sich im Staate Washington 21 Zellstoff- und Papierfabriken, in Oregon 8 und in Kalifornien deren nur 5 befinden. Die gesamte Tagesproduktion beträgt etwa 5000 t Zellstoff und 3385 t Papier und Karton. Trotz dem gewaltigen Aufschwung, den diese Industrie genommen hat, steht sie aber an Bedeutung immer noch hinter der Holzsägerei zurück. Auffallend ist, daß der Nordwesten etwa zwei

Drittel des Bedarfs der Vereinigten Staaten an Zellstoff für Kunstfasern und Cellophan liefert, daß aber diese beiden Produkte an der Westküste nicht hergestellt werden. Für Cellophanpackmaterial hätte gerade die kalifornische Industrie gefrorener Lebensmittel große Verwendung. Die neueste Holzchemieindustrie der Westküste ist die Alkoholvergewinnung nach dem MADISON-Holzverzuckerungsverfahren (s. *Chimia* 1, 97, 1947), die im Mai dieses Jahres in Betrieb gesetzt wurde. Während des Krieges wurde auch Alkohol aus Sulfatlauge gewonnen. Für die Verwertung des bei der Zellstoffgewinnung abfallenden Lignins werden große Anstrengungen gemacht, doch ist es auch hier noch nicht gelungen, für die großen Mengen dieses Abfallproduktes eine befriedigende Lösung zu finden. Rinden werden teilweise auf Gerbstoffe, Korkersatz und andere Produkte verarbeitet. Die Holzkohlenindustrie ist unbedeutend. Zusammenhänge mit der chemischen Industrie haben auch die Holzkonservierung (Bedarf an Konservierungsmitteln) und die Fabrikation von Sperrholz (Bedarf an Klebemitteln, namentlich aus Kunststoffen). Für Sperrholz gibt es 33 Fabriken, weitere sind vorgesehen.

Die Nachfrage nach Kriegsmaterial brachte der Stahlindustrie des Westens manche Umstellung. So wurden mehrere bestehende Betriebe vergrößert und ihr Fabrikationsprogramm erweitert. Die Gewinnung von Chrom-, Mangan- und Wolframzerzen fand eine Belebung. Das deutlichste Zeichen des eingetretenen Wandels war aber die Errichtung von zwei vollständigen Eisen- und Stahl-Betriebs-einheiten der Geneva Steel Co. in Geneva (Utah) und der Kaiser Co. in Fontana (Kalifornien). Über die Zukunft der Stahlindustrie und damit zusammenhängender Zweige läßt sich kaum etwas Sicheres voraussagen. Immerhin ist anzunehmen, daß die zunehmende Bevölkerung auch ein Ansteigen des Stahlverbrauchs bedingen wird, wie sie andererseits der Stahl erzeugenden und verbrauchenden Industrie eine vermehrte Anzahl von Arbeitern zur Verfügung stellen kann. Der gegenwärtige Verbrauch wird auf etwa 3 000 000 t geschätzt. Utah verfügt über große Eisenerz- und Kohlenlager, während Fontana nur für die Versorgung mit Erz günstig gelegen ist. Die Kohle muß in diesem Fall aus Utah oder aus östlicheren Staaten bezogen werden. Im allgemeinen verfügt die Westküste nicht über sehr geeignete Kohlenvorkommen für die Hochofenindustrie. Versuche des teilweisen Ersatzes von Kohle durch Erdöl (zur Erzeugung von Hitze allein, wie im Elektro-Schmelzofen die Elektrizität) verliefen unbefriedigend. Billiger elektrischer Strom für das Elektroschmelzverfahren ist nicht vorhanden.

Vom amerikanischen Bedarf an Leichtmetallen wird ein Drittel von der Westküste gedeckt. Die Anpassung an die Friedensverhältnisse wird eher einen Rückgang der Produktion bedingen. Nachdem im Juni 1947 die Werke der Reynolds Metals Co. in Longview im nördlichen Staate Washington geschlossen wurden, befinden sich in den Weststaaten nur noch die folgenden drei Aluminiumfabriken in Betrieb: Aluminium Co. of America in Vancouver, Permanente Metals Corp. in Spokane und Reynolds Metals Co. in Troutdale. Während die Aluminiumfabriken gegenwärtig ihre Rohmaterialien sich über den Land- und Seeweg von weither beschaffen müssen, würde sich an der Westküste reichlich Rohmaterial für die Magnesiumfabrikation finden. So wurde denn auch während des Krieges bei Spokane im Staate Washington ein Werk für eine Jahresproduktion von 24 000 t Magnesium aus Dolomit errichtet. Sein Arbeitsverfahren war aber nicht konkurrenzfähig mit dem der elektrolytischen Anlage der Dow Chemical Co. in

Freeport im Staate Texas. Wenn ein genügend billiges Verfahren zur Verfügung stände, so dürfte die Magnesiumgewinnung auch in Spokane möglich sein.

Von den übrigen Nichteisenmetallen kann Chrom bei dem heutigen niedrigen Absatzpreis und den ständig wachsenden Gestehtungspreisen nicht mit angemessenem Gewinn an der Westküste erzeugt werden. Hochwertige Kupfererze besitzt dieser Landstrich nicht. Für die Gewinnung von Quecksilber wirken sich die niedrigen Preise der spanischen und italienischen Provenienzen ungünstig aus. Dagegen wurde die Blei- und Zinkproduktion in Kalifornien und Washington durch die hohen Absatzpreise der ersten Hälfte des Jahres 1947 sehr angeregt. Die Gewinnung von Zirkon aus Meersand befindet sich im Versuchsstadium.

Von den anorganischen Chemikalien steht Natriumchlorid an erster Stelle. Es wird vorwiegend aus Meerwasser gewonnen, namentlich in der Bucht von San Francisco, wo Sonne und Wind zusammen die Verdunstung begünstigen. Die Jahresproduktion beträgt 800 000 t und dürfte im Jahre 1950 die Million erreichen. Magnesia wird teilweise aus den Mutterlaugen der Meerwasserverdampfung, zum größten Teil aber aus Magnesiterzen gewonnen, die in den USA fast ausschließlich im Westen vorkommen. Außer für Magnesia ist die Westküste auch ein wichtiger Lieferant für die andern Bundesstaaten von Borax, Silikaten, Pottasche und Jod. Mangel besteht namentlich an Phosphor und Schwefel, trotzdem dieser aus Hüttengasen und Eisenpyriten gewonnen wird. Die wichtigen Ausgangsprodukte Schwefelsäure, Salzsäure, Alkalien, Natriumsulfat, Phosphate und Halogene können durch die ansässigen Produzenten zur Verfügung gestellt werden.

Im allgemeinen kann gesagt werden, daß die chemische Industrie der Westküste in der Lage ist, den Bedarf dieses Gebietes weitgehend zu decken. Ch. Schweizer

Die Rohstoffgrundlage Afrikas

Wir entnehmen einem Bericht der «Technischen Rundschau» (Nr. 35 vom 29. 8. 1947), daß 79,3 % der Erzeugnisse Afrikas Landwirtschaftsprodukte, namentlich Ölröhstoffe, Textilfasern, Getreide, Kartoffeln, Zucker und Fleisch, sind. Bekannt ist auch der Reichtum an Gold und Diamanten. Dagegen stehen die wichtigen Industrierohstoffe Kohle und Eisen nur in relativ kleinen Mengen zur Verfügung; ihr Vorkommen beschränkt sich hauptsächlich auf Südafrika. Erdöl ist, abgesehen von Ägypten, bisher überhaupt noch nicht in nennenswerten Mengen gefunden worden. Bedeutender sind dagegen einige Nichteisenmetalle. So entfällt auf Afrika mehr als die Hälfte der Weltgewinnung an Vanadium, ein Drittel der Chromerzgewinnung und rund ein Fünftel der Manganförderung. Vanadium wird vorwiegend in Südwestafrika gewonnen. Bei der Manganförderung steht die Goldküste an der Spitze, dann folgen Ägypten, Marokko und Algier. Das wichtigste Kupfergebiet Afrikas ist Nordrhodesien, ihm folgen Belgisch-Kongo und Südwestafrika. In den beiden letzten Gebieten sind im Laufe der letzten Jahre eine Reihe bedeutender Kupfervorkommen entdeckt worden. Von Bedeutung, besonders für Nordafrika, sind auch die nicht unbedeutlichen Mengen an Blei, Kobalt, Zinn und Zink. Von den nichtmetallischen Bodenschätzen stehen zweifellos die Phosphate Nordafrikas an erster Stelle; ihr Anteil an der Weltproduktion liegt um 33 %. Für die Versorgung Europas mit mineralischen Rohstoffen hat aber Afrika noch lange nicht die Bedeutung erlangt wie für die Belieferung mit Agrarprodukten (namentlich Pflanzenfetten). Ch. Schweizer

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

(Nach den Mitteilungen des eidgenössischen Amtes für geistiges Eigentum)

Zweite Hälfte Juli 1947

Kl. 7 d, Nr. 249817. 27. X. 44. Verfahren und Vorrichtung zur Luftbefeuchtung. Sifrag, Spezialapparatebau- und Ingenieurbureau Frei AG., Bern.

Kl. 8 b, n^o 249821. 26. VI. 43. Procédé de fabrication de matériaux silico-alcalino-terreux et matériaux résultant de l'application de ce procédé. Compagnie Nationale du Bâtiment, Société à Responsabilité Limitée, Villeneuve St-Georges (Seine et Oise, France).

Kl. 8 b, n^o 249822. 4. IX. 45. Procédé de fabrication de béton poreux ne propageant pas l'humidité et béton poreux obtenu par ce procédé. Charles Glorian, Watermael-Boitsfort (Belgique). Priorités: Belgique, 1. II. 44 et 24. VII. 45.

Kl. 8 b, Nr. 249823. 11. II. 46. Glastrübungsmittel für Emailen und Glasuren. Dr. Ignaz Kreidl und Werner Kreidl, New York. Priorität: Ver. St. v. A., 17. III. 41.

Kl. 17 a, Nr. 249839. 20. VIII. 45. Verfahren zur Herstellung einer metallenen Konservendose sowie nach diesem Verfahren hergestellte Konservendose. Robert Victor Neher AG., Kreuzlingen

Kl. 24 c, Nr. 249849. 18. VII. 45. Verfahren zum Bedrucken lisieren von Melamin. Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 34 d, Nr. 249858. 6. XII. 46. Verfahren zur Herstellung eines wasserlöslichen Extrakts aus Kaffee in Pulverform. Hans Roth, Kaufmann, Zürich 6.

Kl. 36 a, Nr. 249860. 6. IX. 45. Verfahren für die kontinuierliche Wärmerückgewinnung in Eindampf- und Destillieranlagen durch Brüdenkompression und Anlage zur Durchführung dieses Verfahrens. Buß Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 36 c, Nr. 249861. 8. II. 46. Verfahren zum Umkristallisieren von Melamin. CIBA Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 36 e, n^o 249862. 12. IV. 45. Dispositif pour débarasser les électrodes de filtres électrostatiques des poussières qui s'y déposent. Carbonisation et Charbons Actifs, Paris. Priorité: France, 29. IV. 44.

Kl. 36 e, Nr. 249863. 13. VII. 46. Lagerung der Rührerwellen in Muldenmischern und -knetern. Buß Aktiengesellschaft, Basel.

Kl. 36 g, Nr. 249864. 17. I. 46. Verfahren und Vorrichtung zum Bestrahlen von Flüssigkeiten. F. A. Naegeli, Zürich.

Kl. 36 n, n^o 249865. 27. VII. 45. Procédé de préparation de poudres propres à la fabrication d'aimants permanents. Société d'Electro-Chimie, d'Electro-Métallurgie et des Acieries Electriques d'Ugine, Paris. Priorité: France, 26. VII. 44.

Kl. 36 o, Nr. 249866. 30. III. 42. Verfahren zur Herstellung eines Gemisches von neuen ungesättigten halogenhaltigen aliphatischen Aminen. Bata AG., Zlin. Priorität: Deutsches Reich, 19. V. 41.

Kl. 36 o, Nr. 249867. 25. X. 44. Verfahren zur Herstellung eines aromatischen Acylsulfonamides. J. R. Geigy AG., Basel.

Kl. 36 p, Nr. 249868. 26. IX. 45. Verfahren zur Herstellung von p-[2,4-Dichlor-1,3,5-triazinyl-(6)-amino]-phenylstibinsäure. Dr. Ernst A. H. Friedheim, New York.

Kl. 36 q, Nr. 249869. 16. IX. 43. Verfahren zur Herstellung eines Abkömmlings des m-Nitro-anilins. N. V. Polak & Schwarz's Essencefabrieken, Zaandam (Niederlande). Priorität: Niederlande, 1. X. 42.

Kl. 36 q, Nr. 249870. 27. XI. 42. Verfahren zur Herstellung von 7-Aminoheptansäure (1). Bata narodni podnik, Zlin. Priorität: Deutsches Reich, 5. XII. 41.

Kl. 37 b, Nr. 249871. 5. VII. 46. Verfahren zur Herstellung eines sauren Farbstoffes der Anthrachinonreihe. Sandoz AG., Basel.

Kl. 38 c, Nr. 249872. 5. XI. 46. Schmier- und Korrosionsschutzmittel für Schrauben, Hahnen und dergleichen. Paul Bürgin, Mechaniker, Liestal.

Kl. 40, n^o 249873. 27. VIII. 45. Procédé de préparation de produits de condensation de phénols et du formol solubles dans l'eau. Manufactures de Produits Chimiques du Nord, Etablissements Kuhlmann, Paris. Priorité: France, 25. XI. 38.

Kl. 41, Nr. 249874. 10. XII. 42. Verfahren zur Herstellung einer zur Erzeugung von Preßstücken geeigneten Masse, durch Vermischen eines organischen thermoplastischen Stoffes mit einem Füller. N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Niederlande). Priorität: Niederlande, 12. XII. 41.

Kl. 41, n^o 249875. 8. X. 45. Procédé de fabrication d'un produit synthétique apte à remplacer le cuir et les peausseries. Robert de Becker, Bruxelles. Priorité: Belgique, 11. V. 44.

Kl. 41, Nr. 249876. 29. IV. 46. Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse für Prothesen, insbesondere Zahnprothesen und künstliche Zähne aus einem polymeren und einem monomeren Produkt. Arthur Engel und Richard Engel, Genf.

Kl. 43, Nr. 249877. 4. VII. 46. Verfahren und Vorrichtung zur Reinigung von Abwässern. E. Emch & Cie., Bau-geschäft, Winterthur 1.

Kl. 44 a, Nr. 249878. 12. II. 46. Verfahren zur Herstellung von glänzenden Gegenständen mit einer Oberfläche aus Aluminiumlegierung. Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft, Chippis.

Kl. 78 c, Nr. 249905. 3. VIII. 45. Sandmischanlage für Gießereien. Société Anonyme des Acieries ci-devant Georges Fischer, Schaffhausen.

Kl. 79 c, Nr. 249908. 9. III. 43. Schweißstab für elektrische Lichtbogenschweißung. N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Niederlande). Priorität: Niederlande, 11. III. 42.

Kl. 79 c, Nr. 249910. 23. VIII. 44. Umhüllter Schweißdraht zum elektrischen Bogenschweißen. N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Niederlande). Priorität: Niederlande, 25. VIII. 43.

Kl. 95, n^o 249925. 7. VII. 43. Dispositif pour épurer des suspensions gazeuses le traversant. Dr. Sc. math. Walther Schmid, Neuchâtel.

Kl. 96 a, Nr. 249931. 5. XI. 45. Verfahren zum Verbinden von Rohren aus Leichtmetall. Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft, Chippis. A. Ebert

Korrigenda

Im Artikel «Aufgaben und Probleme der neuzeitlichen Elektrochemie» (Chimia 1, 213, 1947) muß es auf S. 218, 1. Sp., Z. 25, heißen: «*dung schwingender Kathoden verschie-*». Die Zeilenverschiebung entstand erst nach dem «Gut zum Druck» des Autors bei der Maschinenrevision. Redaktion