

# 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, Altisholz  
G. Malet, Dr. ès sc., Petit-Lancy (GE)  
Prof. Dr. H. Mohler, Zürich, Präsident  
Prof. Dr. H. Pallmann, Zürich  
Dr. Ch. Schweizer, Gersau  
Dr. E. Stirnemann, Basel  
Prof. Dr. A. v. Zeerleder, Neuhausen

VOL. 3 · 1949

---

VERLAG SCHWEIZERISCHER CHEMIKER-VERBAND





## AUTORENVERZEICHNIS / TABLE DES AUTEURS

- A**  
 ABRIBAT, 194  
 ALBANY, Mllc. 193  
 ALBERTI, C. G. 240  
 ALFRFY, T. jr. 177  
 ALMASY, F. 244, 245  
 AMMANN, H. 190  
 D'ANS, J. 298
- B**  
 BACHMANN, C. H. 222  
 BANDERET, A. 147  
 BAVINK, B. 297  
 BEGLINGER, J. 293  
 BERG, W. F. 191  
 BERGER, F. 196  
 BERNFELD, P. 247  
 BERTONI, B. 150  
 BISCHOF, B. 242  
 BLOUT, F. R. 195  
 BOISSONAS, Ch. G. 192  
 BRANCHI, G. E. K. 223  
 BRANDT, A. D. 89  
 BREUCH, F. L. 20  
 BRINER, E. 246  
 BRUNISHOLZ, G. 146  
 BUCHER, H. 20  
 BURK, R. E. 276  
 BÜRKL, H. 146
- C**  
 CALVIN, M. 223  
 CAMERINO, B. 240  
 CARSWELL, T. S. 177  
 CARTER, H. E. 196  
 CHAPUIS-GOTTREUX, S. 148  
 CHARGAFF, 275  
 CHERBULIEZ, E. 247  
 CHODAT, F. 53  
 CLERC, P. 242  
 CLUSIUS, K. 149  
 COHEN, A. 176  
 COHEUR, P. 86  
 COLIN, R. 42  
 COR, P. 42  
 CORTER, C. J. 218
- D**  
 DAVID, 194  
 DANIELS, F. 20  
 DEBOT, R. 193  
 DELORY, C. E. 277  
 DERINGER, H. 119  
 DESSAUER, F. 151  
 DUBOIS, P. 42  
 DUBS, R. 101  
 DÜRIG, G. 147  
 DZIUBEK, 194
- E**  
 EBERT, A. 21  
 EGGERT, J. 88, 194
- EISTERT, B. 223  
 ERLENMEYER, H. 158  
 VON EULER, H. 209  
 EVANS, R. M. 20
- F**  
 FALLA, L. 190, 192, 193  
 FARAGGI, Mllc. 193  
 FARNELL, 194  
 FEITKNECHT, W. 146  
 FIERZ-DAVID, H. E. 89  
 FISCHER, Ed. H. 247  
 FLAGG, F. J. 176  
 FLATT, R. 148, 242, 275  
 FRESNIUS, R. 298
- G**  
 GAYDON, A. G. 277  
 GLICK, D. 196  
 GOLDSTEIN, H. 240  
 GORTNER, R. A. 298  
 GREEN, H. 276  
 GRUMMITZ, O. 276
- H**  
 HÄFLIGER, O. 241  
 HÄNNY, Ch. 246  
 HAUTOY, A. 192  
 HARRISON, G. R. 276  
 HATCH, L. F. 247  
 HEIDELBERGER, M. 66  
 HEISE, M. 151  
 HELWIG, B. 89  
 HENGLEIN, F. A. 195  
 HERZ, R. 193  
 HEUSSER, H. 245  
 v. HEVESEY, G. 221  
 HIGGINS, 193  
 HOCK, L. 88  
 HOERLIN, E. 192  
 HOFFMANN, K. 149  
 HÖGGER, D. 237  
 HOHENSTEIN, W. P. 195  
 HOLZACH, K. 276  
 HUBER, K. 146  
 HUBER, M. 149  
 HÜBNER, W. 77
- I**  
 INGOLD, W. 150  
 VON INS, G. 245  
 ISLER, O. 150
- J**  
 JAKUBOWSKY, K. 33  
 JANDER, G. 298  
 JASPERS, K. 41  
 JAUMIN, R. 240  
 JEANS, J. 43  
 JEGER, O. 242  
 JENKINS, G. L. 247
- JONES, 193  
 JORDAN, O. 9  
 JUCKER, E. 88
- K**  
 KARAGOUNIS, G. 40  
 KARRER, P. 88  
 KLOCKMANN, P. 21  
 KÖGL, F. 70  
 KRÄHENBÜHL, E. 87
- L**  
 LÄMMEI, H. 244  
 LANGENBECK, W. 20  
 LAUBER, E. 146  
 LAX, E. 298  
 LEBER, J.-L. 247  
 LEUTHARDT, F. 219  
 LITTLE, A. 298  
 LOHMANN, K. 177  
 LOOFBOUROW, J. R. 276  
 LORD, R. C. 276  
 LOTHIAN, G. F. 223  
 LOTMAR, W. 243  
 LÜDE, R. 152  
 LÜSCHER, G. 43
- M**  
 MALDWYN, J. 17  
 MAMOLI, L. 240  
 MARK, H. 195  
 MEERWEIN, H. 69  
 MEIDINGER, W. 190  
 MERIAN, E. 89  
 MIESCHER, K. 243  
 MILTON, R. F. 276  
 MITCHELL, K. A. 298  
 MITCHELL, J. jr. 176  
 MITCHELL, J. W. 192  
 MOHLER, H. 129  
 MÜLLER, F. W. H. 191  
 MÜLLER, Fr. 148, 243, 285  
 MÜLLER, P. 159
- N**  
 NAVES, Y.-R. 214
- P**  
 PAILLARD, H. 32  
 PAULING, L. 66, 67  
 PETER, R. 114  
 PFISTER, H. 147  
 PINOIR, 194  
 POURADIER, J. 173, 194  
 PRELOG, V. 241
- R**  
 RAALE, A. 18  
 RAMDOUR, P. 21  
 REICHENSTEIN, D. 147  
 REMICK, A. E. 223
- REPPE, W. 233, 257  
 ROMETSCH, R. 241  
 RUTJARDT, K. 277
- S**  
 SANDERSON, R. T. 195  
 SANDOZ, L.-M. 276  
 SAUVERNIER, H. 192  
 SCHULTKNECHT, E. 266  
 SCHMID, E. V. 222  
 SCHUBERT, M. 221  
 SCHUMACHER, E. 185  
 SCHWARZENBACH, G. 1, 220  
 SEILER, J. 223  
 SEITH, W. 277  
 SELWYN, E. W. H. 193  
 SIGGIA, S. 247  
 SIGNER, R. 147  
 SKRADAL, A. 42  
 SMITH, D. M. 176  
 SNYDER, H. R. 176  
 SOUCI, W. 276  
 SPRETER, V. 246  
 SUSZ, B. 32  
 SZMARAGD, S. 246
- T**  
 TAGMANN, E. 149  
 TARDENT, A. 240  
 THELHEIMER, W. 276  
 THYSSSEN-BORNEMISZA, St. 43  
 TREFONEL, J. 122
- U**  
 URVATER, M. 240
- V**  
 VODOZ, C. A. 247  
 VOGEL, H. 71, 177
- W**  
 WATERS, W. A. 276  
 WATT, W. 247  
 WEISER, H. B. 195  
 WEISSKOPF, V. 39  
 VON WEISSÄCKER, C. F. 177  
 WIEDEMANN, E. 68  
 WIEDERKEHR-SCHERR, L. P. 20  
 WILLAND, K. 151  
 WIKLER, E. 246  
 WITTIG, G. 67  
 WIZINGER, R. 87  
 WOKER, G. 246  
 WUNDERLY, Ch. 241
- Z**  
 ZBINDEN, H. 146  
 VON ZERLEDER, A. 77  
 ZEHENDER, F. 245  
 ZEHNDER, E. 111  
 ZIMMERMANN, G. 57  
 ZORN, H. 244

## SACHVERZEICHNIS / TABLE DES MATIÈRES

B = Bücherbesprechungen / V = Vortragsreferate / Z = Zeitschriftenreferate

Titel ohne Bemerkung weisen auf Originalarbeiten

## A

- Abbreviations, Signs and Symbols, Scientific and Technical -, B 178
- Absorption Spectrophotometry, B 223
- Acetone, Zur Kenntnis der Kondensationsfähigkeit chlorierter - mit Benzolderivaten und über chlorierte Isopropylbenzolderivate, Z 201
- Acetylen, Erzeugung von - nach dem Lichtbogen-Verfahren, Z 249
- «Acétylène dissous», Verwendung poröser Materialien zum Aufbewahren von -, Z 300
- Acetylenruß, ein großtechnisches Beispiel einer turbulenten Flammenreaktion, Z 249
- Acetylen, Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie des - und Kohlenoxyds, 233, 257
- Acide cyclogérannique, Un nouvel -, V 246
- Acides méthyl-2-, amino-2- et fluoro-2-dinitro-4,5-benzoliques, Sur les -, V 240
- Acido difenilacetico, Notizie preliminari sull'azione fitodinamica dell' - sulla pianta del tabacco, Z 178
- Acrylnitrilfasern, Z 92
- Acrylnitrils, Die Chemie des -, Z 279
- Aldehyde, Kolorimetrische Bestimmung gewisser  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigter -, Z 43
- Alginatindustrie, Britische -, Z 48
- Alkalimetallorganischen Verbindungen, Neuere Ergebnisse in der Chemie der -, V 67
- Alkohole, Trennung aliphatischer - durch chromatographische Adsorption ihrer 3,5-Dinitrobenzoate, Z 44
- Alkoxyaminosilane, Tertiäre -, Z 22
- Alkyde, Theorien und Tatsachen über -, Z 228
- Alkyden, Anwendung von - und Polycestern, Z 228
- Allgemeine anorganische Industrien, Z 21, 44, 72, 91, 152, 197, 225, 248, 278, 299
- chemische Technik, Z 21, 44, 91, 248, 278, 299
- organische Industrien, Z 22, 45, 73, 92, 152, 199, 225, 249, 279, 300
- Allium sativum* au point de vue thérapeutique, Z 47
- Allylester der Phosphorsäure, Z 75
- Alocrom-Verfahren, Das - zur chemischen Oberflächenbehandlung des Aluminiums, Z 225
- Aluminium, Die Wundheilwirkung von -, Z 75
- Herstellung und Anwendung von Reinst-, Z 152
- , Thioglykolsäure als Inhibitor für Eisen bei der kolorimetrischen Bestimmung von - mit «Aluminon», Z 72
- Aluminiumfarben für die Holzkonservierung, Z 225
- Aluminiumfolie und -pulver zur Wundbehandlung, Z 301
- Aluminiumhydroxyd, Über die Wasserlöslichkeit und die alkalischen und permutoiden Eigenschaften von -, Z 91
- Aluminiumknetlegierung, Die neuere Entwicklung der -, Z 198
- Aluminiumlegierungen, Das Aufbringen von Glas-Email-Überzügen auf -, Z 199
- Aluminiums, Die anodische Oxydation des - in verschiedenen zusammengesetzten Oxalsäurelösungen, 77
- Aluminiumüberzügen, Die Herstellung und Verwendung von hitzebeständigen -, Z 199
- Amine, Zur Charakterisierung der tuberkulostatisch wirksamen -, Z 200
- p-Aminosalicylsäure (PAS), Gibt es eine Gewöhnung an -? Z 227
- Zur Pharmakologie der -, Z 251
- Aminosäuregemische, Die Retentionsanalyse und ihre Brauchbarkeit zur quantitativen Auswertung von Papierchromatogrammen und Papierionophorogrammen künstlicher -, Z 197
- Aminosäuren, Verteilungschromatographie von - mit angelegter Spannung, Z 72
- 2-Aminothiazols, Über einige Derivate des -, Z 154
- Ammoniumbasen, Über quarternäre - als Desinfektionsmittel, Z 154
- Analytical Chemistry and Chemical Analysis 1948, B 178
- -, Recent Advances in -, B 276
- Analyse qualitative, Précis d' - -, B 275
- spectrale, Etat actuel de l' - - des métaux, V 86
- Analysis, Organic Reagents Used in Gravimetric and Volumetric -, B 176
- Analytische Chemie, Z 43, 71, 90, 196, 224, 277, 299
- -, Erste jährliche Übersicht über -, Z 224
- Analytischen Chemie, Anleitung zum Praktikum der -, B 276
- -, Handbuch der -, B 298
- Anionenaustauschharz, Stark basisches -, V 248
- Anorganischer Verbindungen, Neue Methode zur Trennung, den Nachweis und die Bestimmung -, Z 224
- Antibodies, The Structure of - and the Nature of Serological Reactions, V 66
- Antigen/Antikörper-Reaktion, Die spektralphotometrische Analyse der -, V 241
- Antihistaminikörpern, Die Wirkung von synthetischen - auf die Senfölschemosis am Kaninchenaugen, Z 23
- Antiklopfmittel, Z 226
- Antimonverbindungen, Weiterentwicklung chemotherapeutisch wirksamer -, Z 47
- Antimycinpräparate als Fungizide, Z 301
- Anzeigegerät, Auf der Emission radioaktiver Substanzen beruhendes -, Z 225
- Aquametry, B 176
- Aqua pesante, La preconcentrazione dell' - negli impianti di elettrolisi dell'acqua, Z 44
- «Araldit»-Lackharze für den Oberflächenschutz von Metallen, Z 93
- Arbeitsmedizin, 237
- Arzneimittel, Gifte, Kosmetika und Riechstoffe, Z 23, 46, 74, 92, 154, 200, 227, 251, 279, 300
- , Neuere -, ihre Wirkung und Anwendung, B 89
- Ärzte, Gesellschaft der - in Zürich, V 66
- Ascorbinsäuregehalt, Einfluß der Stickstoffdüngung auf den - grüner Pflanzen, Z 228
- Association des Chimistes de Genève, V 246
- Äthylsilikate, Z 22
- Atomkernreaktion, Die - als Energiequelle, 101

## B

- Barbituriques, Z 47
- Basische Salze, Über - - organischer Säuren mit Schichtenstrukturen, V 146
- Baumwoll- und Rameicellulosen, Über Lokerstellen und ihre Spaltungsgeschwindigkeit in oxydativ abgebauten - - -, Z 74
- Bauxit, Aufschluß von - mittels dünner Sodaauslösung und Gewinnung reiner Tonerde aus diesen Lösungen, Z 91
- Bauxiten, Der Aufschluß von - mit hohem Kieselsäuregehalt im Hinblick auf die Tonerde-Gewinnung, Z 72
- Benzol, Die katalytische Äthylierung von - mit Äthylalkohol in der Dampfphase, Z 23
- in Äthylalkohol, Bestimmung kleiner Mengen von -, Z 197
- und Diphenyldampf, Temperatureinfluß auf die Absorptionsspektren von - - - im nahen Ultraviolett. Extinktionsmessungen zwischen 55 und 500 °C. V 244
- Bierhefe, Die - und ihre Verwertung, B 177
- Biochemical Preparations, B 196
- Biochemistry, Outlines of -, B 298
- , Photoelectric Methods in Clinical -, B 277

- Blasen- und Nierenschädigungen, Rückblick auf die gewerblichen - - - in der Basler Farbstoffindustrie, Z 227
- Blei, Potentiometrische Bestimmung von -, Z 43
- Bleichen, Über das - mit Fluoreszenz-Bleichmitteln, Z 46
- Bormangel bei Äpfeln, Z 252
- Borsäure, Bestimmung kleinster Mengen von -, Z 72
- Brennstoffe, Verfestigung flüssiger -, Z 152
- BRINER, Hommage au Professeur E. -, 29
- , Les travaux d'E. -, 30
- Brom-Additionszahlen, Bestimmung von -. Eine elektrometrische Methode. Z 43
- Bücherbesprechungen, 20, 42, 71, 88, 151, 174, 195, 222, 247, 275, 297
- Butadiens, Die Aktivierung der Emulsionspolymerisation des -, Z 251
- C**
- Calciumcarbid, Reduktionsvermögen von -, Z 22
- Calciumcarbidgewinnung ohne elektrischen Strom, Z 152
- Calgan, Z 198
- Carboxymethylcellulose, Über wässrige Lösungen von - und einige ihrer kolloidchemischen Eigenschaften, V 147
- Carotin und Chlorophyll, Z 154
- Carotinkonzentraten, Herstellen und Lagern von -, Z 227
- Carotinoide, B 88
- Caseinfasern, Über die Beeinflussung der Naßreifefestigkeit von formaldehyd- und chromgeerbten - durch Nachbehandlung in Bädern, Z 200
- Cellulose, Anorganische Chromatographie auf -, Z 299
- , Oxydation von -, Z 92
- und Holzpolyosen-Anteils, Zusammensetzung des --, verschiedener Laub- und Nadelhölzer, Z 46
- Celluloseäther und ihre Verwendung in der Textilindustrie, Z 45
- Cellulosefasern, Über den Aufbau von natürlichen und synthetischen -, Z 23
- Chemie, Lehrbuch der gesamten -, B 20
- Ingenieur, Grundsätzliche Stellungnahme, 293
- Chemiker-Coloristen, Sektion Schweiz des Internationalen Vereins der -, V 40, 87, 274
- Chemische Gesellschaft, Schweizerische -, V 146, 240
- Zürich, V 40, 66, 67, 122, 221, 275
- Chemischen Industrie, Grundverfahren der --, Z 21, 299
- Technik, Grundriß der --, B 195
- Chemismus und Konstitution, B 223
- Chemistry, The Science of -, B 247
- Chemotherapeutika, Neue schwefelhaltige -, Z 47
- Chlor, Moderne Erzeugung von - und Natronlauge, Z 44
- Chlordan (Octa-4,7-methano-tetrahydroindan), Nachweis von - - in insektiziden Öl-Sprays, Z 90
- Chlorochin, Fabrikation von -, Z 227
- Chloruro di vinile da dicloroetano in fase gasosa, Z 45
- Chromentwicklungsfarbstoffen, Das Färben mit - in Gegenwart von Chromsalzen, Z 46
- Chronik, 15, 38, 64, 85, 122, 145, 168, 216, 273, 295
- Colloid Chemistry, B 195
- Color, An Introduction to -, B 20
- Coma diabeticum, Die Therapie des -- mit Cocarboxylase, Z 301
- «Compound B», Z 301
- Copolymeren, Oberflächenreaktionen von -. Methyl-Methacrylate und  $\alpha$ -,  $\beta$ -ungesättigte Carboxylsäuren. Z 280
- Couleurs minérales, La préparation de -- à base de cuivre à partir de la pyrite cuivreuse grillée, Z 72
- Cyclanon-betaïnyl-hydrazon, Über das polargraphische Verhalten der -, V 241
- D**
- 11-Dehydro-progesteron, Über-, das wirksame Gestagen, Z 24
- Denrées périssables, Nouvelles méthodes de conservation des --, Z 48
- Dermatitis beim Publikum, hervorgerufen durch neue Textilstoffe, Farbstoffe und Appreturmittel, Z 226
- Dextrose aus Maisstärke, Z 300
- Diagrammes de solubilité à quatre dimensions, Sur les -, V 242
- Dialyse, Verfahrenstechnik, Z 248
- Diazoniumsalze, Stabilisierte - als Reagenzien zur Bestimmung von Dioxybenzolderivaten, Z 90
- Diazoverbindungen, Die aromatischen -, B 276
- Dichlordiphenyl-trichlor-äthan (DDT), Über das - - und neuere synthetische Kontaktinsektizide (NOBEL-Preis-Vortrag), 159
- Dimalone, Bestimmung des insektenabstoßenden Mittels -, Z 224
- 2,4-Dinitrophenylhydrazon, Chromatographische Trennung aliphatischer -, Z 44
- Diphenylcarbonat, Bestimmung von -, Z 90
- Drogenkunde, Handbuch der -, B 196
- Dust in Industry, Vorträge und Diskussionen, B 222
- E**
- Faux-de-vie, Les - distillés sous vide, Z 94
- Effet photographique, Un nouvel --, V 192
- Effets de l'oxydation, Emploi de l'acide ascorbique pour empêcher les -- - dans les jus de pommes, Z 252
- Eidgenössische Technische Hochschule, V 66, 221
- Eisen, Automatische potentiometrische Titration von - und Titan, Z 43
- Eisenpräparaten, Über die Prüfung von -, ihre klinische Wirksamkeit und über ein neues Eisenpräparat: Prophos, Z 46
- , Klinische Erfahrung mit oraler Applikation von zwei -, Z 200
- Eisens, Der Wirkungsmechanismus des parenteral zugeführten -, Z 46
- Eiweißes, Die Beeinflussung der Verdaulichkeit und Verwertung des - in Futtermitteln durch Bestrahlung, 57
- Electronics, Techniques in Experimental -, B 222
- Elektrochemie (II), Aufgaben und Probleme der neuzeitlichen -, 285
- Elektronentheorie der Chemie, B 223
- Elektrophoresis, Methodik und Anwendungen der -, V 68
- Emulsion, Zusammenhänge zwischen Empfindlichkeit, Masse des latenten Bildes und Korn-eigenschaft der -, V 190
- Emulsionen, Beitrag zur Reifung photographischer -, V 190
- Emulsions ammoniacales, Influence des facteurs de la préparation des -- sur le pouvoir résolvant, V 190
- photographiques, Vérification de la stabilité de la sensibilité spectrale de certains --, V 194
- Energiequellen für die chemische Industrie, 101
- Enniatin, Über die Konstitution von -, Z 47
- Entschlichtungsmitteln, Die praktische Bedeutung der enzymatischen Eigenschaften von enzymatischen -, V 274
- Entwickler, Über eine Beziehung zwischen dem Normalpotential eines Reduktionsmittels und der Verwendbarkeit als photographischer -, Z 153
- Epoxyde als Konservierungsmittel, Z 280
- Estérification directe, Sur le mécanisme de l' - des acides, V 247
- Extrakte, Konzentrate fettlöslicher Bestandteile der - aus gepulverten Blättern, Z 279
- F**
- Farbkreismetrik, Die Entwicklung der - seit NEWTON und GOETHE, V 243
- Farbreaktionen, Chemische -, V 220
- Farbstoff-, Textil- und Zellstoffindustrie, Z 23, 45, 73, 92, 154, 226, 250, 279, 300
- Farbstoffen, Diffusion von - in Cellulose, V 40, Z 92
- , Verschiedenartige Anwendungen von -, Z 227
- Färbungen, Kupferhaltige - und Farbstoffe, V 87, Z 199
- Faser, Eine vielversprechende neue -, Z 92
- Fer, Contribution à l'étude des échanges isotopiques du -, V 246
- Ferngasen, Die chemische Verarbeitung des -, Z 92, Z 226
- Fettalkoholgewinnung nach dem Natriumreduktionsverfahren, Z 199
- Fetten, Die Gewinnung von - und fetten Ölen, B 152
- Fettsäuren aus dehydratisiertem Ricinusöl mit sogenannter Vitamin-F-Wirkung, Z 22
- FICHTER, Prof. Dr. FRIEDRICH - achtzigjährig, 157
- Fluor, Explosion durch Einwirkung von - auf Baumwolle, Z 44
- Fluoresceinfarbstoffe aus 2-Methylresorcinol, Z 46
- Fluoropren, Elastische Stoffe aus -, Z 75
- Fraktionierung, Über die - von Gemischen durch Gegenstromextraktion, V 241
- Framalit-Verfahren, Das - für Korrosionsschutz und zur Verankerung von Anstrichfarben, Z 73

## G

- Galvanischen Stromerzeugung, Neuere Probleme der -- in Primär- und Sekundärelementen, V 148
- Gamma-Hexachlorbenzols, Bestimmung des --. Eine Massenisotopverdünnungsmethode. Z 224
- Gelatine, Contributions à l'étude de la structure de la --, V 173
- Germanium für elektrische Apparate, Z 45
- Geschichte der Natur, Die -- --, B 177
- Gesellschaft der Ärzte des Kantons Zürich, V 122
- Gips-Schwefelsäure-Verfahrens, Entwicklung des -- nach MÜLLER-KÜHNE, Z 248
- Glas, Lichtempfindliches --, ein neues photographisches Material, Z 225
- Glaslektroden, Über neuere Entwicklungen der Meßmethodik mit --, V 150
- «Glaslötmittel», Z 45
- Glasschmelzen mit Elektrizität, Z 44
- Glasuren für Glas, Z 45
- Glycerinsynthese in großem Maßstab, Z 23
- Granularité, Mesure de la -- des images photographiques à partir d'agrandissements de ces images, V 193
- Grundoperationen, Literaturberichte über --, Z 91
- Grundwassers, Der Einfluß von Kraftwerkbauten auf die Eigenschaften des --, 129
- Guayulkautschuk, Z 228
- Gummi- und Thermoplast-Industrieller, Verband Schweizerischer -- --, V 17

## H

- Hartmetalle, Z 278
- Health Engineering, Industrial -- --, B 89
- Helium II, V 218
- Hellébrine, Du traitement des affections cardiaques par l'-glucoside de l'ellébore, Z 47
- Heterogenen Vorgängen, Über stationäre Zustände bei --, V 147
- Heuschreckenbekämpfung, Versuche zur -- im Jahre 1947, Z 301
- 1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexans, Analyse des -- auf das Gamma-Isomere. Eine polarographische Methode. Z 90
- Hexachlorcyclohexans, Bestimmung des Gamma-Isomeren des --, Z 90
- Histo- und Cytochemistry, Technics of -- --, B 196
- Holzfasern, Morphologie und Struktur von --, B 20
- Homogenkinetik, B 42
- Hormones, B 276
- Huiles essentielles, La documentation chimique en matière d'-- --, 214
- Hydrazins, Die Chemie des --, Z 72

## I

- Image latente, Sur le mécanisme de l'effacement de l'-- dans les plaques photographiques, V 193
- interne, Transformation de l'-- -- en image superficielle, V 192
- Immunochemische Methoden, Quantitative -- --, V 66
- Industrie des Peintures et des Industries Associées, Premier Congrès Technique Internationale de l'-- --, B 89

- Ingénieur Textile, I.' -- --, B 89
- Insektenbekämpfung, Für Mensch und Tier unschädliche -- durch Stäubmittel auf Pyrethrinbasis, Z 227
- Insektenbekämpfungsmittel, Synthetisches --, Z 251
- Insulinallergie, Verwendung von gereinigten (unkristallisierten) Insulinpräparaten bei Zuständen von --, Z 301
- Interferometeranordnungen für Mikro-Elktrophorese, V 243
- Irgapyrin, Über die pharmakologischen Eigenschaften von --, einem neuen Präparat aus der Pyrazolreihe, Z 279
- Isotop-Elementaranalyse, Bestimmung von Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff in organischen Verbindungen. Z 277
- Isotopes, Rapport et discussions sur les --, B 178

## J

- Jod, Die Verwendung von -- zur Desinfektion des Trinkwassers in Gegenden mit endemischem Kropf, Z 278

## K

- Kautschuk für Asphaltstraßen und einige andere Anwendungen von kautschukhaltigem Asphalt, Z 280
- , künstlichen, Symposium über -- --, der durch Polymerisation bei niedriger Temperatur erhalten wurde, Z 280
- , Pyrolytische Depolymerisation von -- zu Isopren, Z 93
- und Kunststoffe, Z 75, 93, 227, 251, 280
- Keimtötende Mittel für ambulante Feldwäschereien, Z 74
- Kieselfluornatrium, ein vernachlässigtes chemisches Produkt, Z 278
- Klebstoffe, Technische --, Z 91
- Klopffestigkeit von Kohlenwasserstoffen, Z 73
- Kohle, Flüssige Brennstoffe aus --, Z 225
- , Verflüssigen und Hydrieren von --, Z 73
- Kohlenoxyd, Über die Hochdruckhydrierung von -- zu vorzugsweise isoparaffinischen Kohlenwasserstoffen («Isosynthese»), Z 199
- Kohlenoxyds, Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie des Acetylen und --, 233, 257
- Kohlenstoff, Die rasche mikroanalytische Bestimmung von -- und Wasserstoff in organischen Verbindungen, Z 71
- Kohlensuboxyd, Brennt -- in trockener Luft? V 149
- Kohlenteerfarbstoffe, Wirkung von in der Lebensmittelindustrie verwendeten -- auf den tierischen Organismus, Z 201
- Kohlenwasserstoffe, Über die Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution und dem Viskositäts-Temperatur-Verhalten synthetischer -- und Ester, V 244
- Kohlenwasserstoffen, Reinigung von fünf -- durch Adsorption, Z 300
- Komplexverbindungen, Diskussionsbeitrag über --, V 87
- Konserven, Der Nährwert von --, Z 94
- Korrigenda, 52, 128
- Kraftwerkbauten, Der Einfluß von -- auf die Eigenschaften des Grundwassers, 129

- Kryolith, Herstellung und Eigenschaften von synthetischem --, Z 225
- , Herstellung von -- nach dem Fluoborsäureverfahren, Z 248
- Kunststeinmassen, Leichte --, Z 299
- Kunststoffe, Zur neueren Entwicklung der --, 9
- Kunststoffen, Ins Innere von --, Kunstharzen und Kautschuken, B 222
- Kupfer-8-Oxychinolat als technisches Konservierungsmittel bei der --, V 194
- Kupferdesaktivatoren, Beziehung zwischen Struktur und Wirksamkeit von --, Z 226

## L

- Lactoflavin, Zur mikrobiologischen Bestimmung von -- im Blut, V 245
- LANDOLT-Reaktion, Die Entwicklersubstanzen als Reduktionsmittel bei der --, V 194
- Landwirtschaft, Gärungsgewerbe, Lebensmittel und Hygiene, Z 48, 75, 93, 178, 228, 252, 280, 301
- Latent-Image, New Ideas of the Nature of the --, V 192
- Lebens, Vom Wesen des -- und der Seele, B 43
- Lebensmittelveränderungen, Chemische Mittel gegen --, Z 178
- Leichtmetall, Moderne Methoden zum Einschmelzen und zur Raffination von --, Z 91
- Leichtmetallschmelzen, Entgasen von -- mit Hilfe von getrocknetem Stickstoff, Z 299
- Leichtmetallschrott, Raffination von -- mit Quecksilber als Scheidemittel, Z 91
- Leichtmetallteilen, Das Polieren von -- im Rollfaß, Z 300
- Lichtbogenacetylen, Die Weiterverarbeitung des --, Z 249
- Lignins, Interpretation des --: Synthese des -- in Gymnospermen, Z 74
- Linolsäure, Die Bestimmung von -- in eßbaren Fetten, Z 72
- Lungenödems, Verhinderung des experimentell erzeugten -- durch ein synthetisches Antihistamin der Thiodiphenylaminreihe, Z 23
- Lysergsäure, Über die Isomerie von -- und Isolysergsäure, Z 201
- Lyspamin und einige weitere, neue Abkömmlinge der Nicotinsäure, Z 24

## M

- Magnesiumbestimmung in Aluminiumlegierungen mittels Hochvakuum, Z 277
- Malaria und synthetische Malariaamittel, Z 154
- Masonite-Verfahren, Gewinnung von Nebenprodukten beim --, Z 250
- Mehltau, Bekämpfung von -- bei Bohnen, durch ein Antibiotikum, Z 201
- Melaminharz-Papier, Ein schweizerisches --, Z 251
- Melaminharze in der Papierindustrie, Z 250
- Mensch und Kosmos, B 151
- und Wissenschaft, B 43
- Méso-inositol et amylase, V 247
- Mesonen, B 39
- Metallabscheidung, Die Beeinflussung der elektrolytischen -- durch Verwendung schwingender Kathoden verschiedener Frequenzen, insbesondere im Ultraschallgebiet, V 243



- Schädlingsbekämpfungsmitteln, Giftigkeit von - für den Menschen, Z 201
- Schilddrüse, Zur Kenntnis der aktiven jodhaltigen Eiweißstoffe der -, Z 154
- Schwefelfarbstoffe, Forschungen auf dem Gebiet der -, V 221
- Schwefelsäure, Die Erzeugung 96prozentiger - im Kammerverfahren, Z 248
- Schwellenwert, Über den Einfluß des Umfeldes auf den - bei photographischen Messungen, V 194
- Schmierölen, Die Erscheinungen beim Altern von -, Z 226
- Secsalgewinnung an der bulgarischen Schwarzmeerküste, 33
- Seifen, Verträglichkeit der Haut für neue synthetische Harzfüllmaterialien in -, Z 300
- Sensibilisation chromatique, Note sur la théorie de la -, V 192
- Silberbromidkristalle, V 192
- SÖDERBERG-Elektrode, Fünfundzwanzig Jahre der Entwicklung der - für Aluminium-Elektrolyse-Zellen, Z 73
- Solarisation, Recherches concernant le phénomène de la -, V 192
- Solexol-Verfahren, Das -, Z 179
- Spectroscopy and Combustion Theory, B 277 - , Pratical -, B 276
- Speisefetten, Gewinnung und Verarbeitung von -, Z 75
- Spektralanalyse, Chemische -, B 277 - , Schweizerische Arbeitsgemeinschaft für -, V 86
- Sprengmittel, Beitrag zur Frage der Beurteilung eines Quellstoffes als -, Z 301
- Stadtgas, Das - in der chemischen Industrie, 119
- Stahlguß, Kontinuierlicher -, Z 21
- Stärke, Bestimmung von - in Pflanzengeweben, Z 90
- Stärkearten, Versuche über metachromatische Unterscheidung verschiedener -, V 150
- Stickstoff, Bestimmung von - in organischem Material. Anwendung des Massenspektrographen, Z 197
- Stickstoffs, Bindung atmosphärischen - in mit Gas beheizten Öfen, Z 21
- Strukturchemie, Anorganische -, B 174
- Subtilin, Herstellung von -, Z 154
- Sulfates, Recherches sur la vitesse de dissociation thermiques des - de calcium, de potassium et de sodium, seuls ou en présence d'adjuvants; action accélératrice de la vapeur d'eau, Z 197
- Sulfitzellstoff-Ablaugen, B 71
- Sulfones, Sur l'experimentation des - dans la Lèpre et la Tuberculose, V 122
- Superphosphatherstellung, Kontinuierliche -, Z 249
- Synolverfahren, Das -, eine neue Synthese aliphatischer Alkohole, Z 22
- Synthesis, Organic -, B 176
- T**
- Tablet Making, B 298
- Tallöl, Das - als Rohstoff in der chemischen Industrie, Z 250
- Taschenbuch für Chemiker und Physiker, B 298
- Tetraäthylpyrophosphat, Bestimmung von - in Mischungen mit Äthylphosphat-Estern, Z 90
- Textilchemie und Physiologie, Z 250
- Textilfasern, Abriß der chemischen Technologie der -, B 89
- , Elektromikroskopie der Oberfläche von -, V 147
- Textilien, Die Herstellung wasserabstoßender - mit chemischen Methoden, eine Literaturübersicht, Z 227
- Thermogravimetric, Zur - analytischer Niederschläge. XXI: Bestimmung von Aluminium, Z 278
- Thermoplasten, Erfahrung mit -, V 18
- Titan und seine Verbindungen, Z 91
- Tonerde, Die Erzeugung von - zur Aluminiumgewinnung in Deutschland und den von Deutschland besetzten Staaten während des Krieges 1939-1945, Z 72
- , Die Herstellung von - aus Lehm durch Aufschluß mit Ammoniumsulfat, Z 198
- , Herstellung von - aus Lehm nach dem Kalk-Sinterverfahren, Z 21
- Toxikologie verschiedener Chemikalien, Z 278
- Trafurils, Pharmakologische Wirkungen des -, eines neuen Nicotinsäureesters mit hyperämischer Wirkung, Z 74
- , Zur therapeutischen Anwendung der Hauthyperämie mit besonderer Berücksichtigung des -, Z 74
- Tri-acetilamido, Contributo alla conoscenza del - e degli eteri allilici dell'amido, Z 153
- Trinkwässern, Über einige in - vorkommende Ionengleichgewichte, V 245
- Trockenplasma und Plasmafraktionen. I. Die Herstellung von 'Trockenplasma, Z 24 - - -, II. Die Plasmafraktionierung, Z 24
- Tromexan, Tierexperimentelle Untersuchungen mit dem neuen Antithrombotikum -, Z 23
- Tropffilter für die Reinigung von Abwässern, Z 278
- Tryptophan, Eine neue Farbreaktion auf -, Z 198
- Tuberkulose, Chemotherapie der - mit p-Aminosalicylsäure, Z 251
- Tumeurs humaines, Changements histologiques produits par des fortes doses de tétra-sodium-2-méthyl-1,4-naphtohydroquinone-diphosphate dans de cas de quelques - -, Z 279
- Tumoren, Ansätze zur Chemotherapie der malignen -, Z 251
- Tumorproteine, Chemische und biochemische Untersuchungen über -, V 70
- U**
- Überzüge, Herstellung metallischer - durch Aufdampfen im Vakuum, 291
- Unfälle beim chemischen Arbeiten, B 21
- Universität Basel, V 41
- Urée, Les bases théoriques de la synthèse industrielle de l' -, Z 73
- V**
- Vakuummetallurgie, Z 198
- Valency, The Modern Theory of -, V 67
- Vanadinpentoxydsole, Über die Alterung der -, V 146
- Vanadium, Das Vorkommen von -, Chrom und anderen ungewöhnlichen Elementen in gewissen Kohlen, Z 45
- Versammlungen, Kongresse, 17, 39, 86, 122, 146, 173, 190, 218, 240, 274
- Vinylchlorid, Über die katalytische Bindung von - an Metallsaltzkontakten, Z 199
- Vinylpolymeren, Oberflächenüberzüge aus -, Z 75
- Vinyon-N-Harz und -Fasern, Z 23
- Vitamin-A-Reihe, Über Synthesen in der -, V 150
- Vitamin K<sub>5</sub>, Die Darstellung von - - aus Vitamin K<sub>3</sub>, Z 200
- Vitamins A, Zur Synthese des -, Z 200
- Volatile Compounds, Vacuum Manipulation of -, B 195
- Vorgänge im Tierkörper, Anwendung von radioaktiven Isotopen zur Erforschung der - - -, V 221
- W**
- «Warcrite», ein neuer Verbandwerkstoff von Leichtmetallblech mit Kunststoffauflage, Z 152
- Wärmepumpe, Die - für Heizungen und Eindampfungen in der chemischen Industrie, 114
- Wärmewirtschaftliche Probleme in der Ciba Aktiengesellschaft, Basel, 111
- Waschen, Fortschritte im - mit Meerwasser, Z 154
- Wassercreinigung durch Ionenaustausch, Z 249
- Wasserstoffions, Die Sonderstellung des -, 1
- Wasserstoffperoxydzersetzung, Schwefelhaltige negative Biokatalysatoren der - und ihre funktionelle Bedeutung, V 246
- Wasserstoffsuperoxyd als Sauerstoffdüngemittel, Z 252
- als Sauerstoffträger für Treibstoff, Z 278
- Weichmachungsmittel, Symposium über -, Z 227
- Weichmachungsmitteln, Verwendung von -, Z 228
- Werkstoffe, Fortschrittsberichte über - für die chemische Industrie, Z 44
- Werkstoffprüfung, Zerstörungsfreie -, Z 44
- Wirtschaft, 25, 76, 94, 123, 155, 179, 202, 228, 280, 301
- Wissenschaften, Der Werdegang der exakten -, B 43
- «Wolle, mineralischer», Zusammensetzung -, Z 300
- Wolle, Reaktion zwischen - und aktivem Chlor, Z 74
- , Über die Affinität wasserlöslicher Substanzen zu - und ihre antibakterielle Aktivität, Z 154
- X**
- X-Ray Films, The Sensitivity of -, in the 10 KV to 1000 KV Range, V 192
- X-Ray Wavelength, Granularity and - -, V 193
- Z**
- Zemente, Z 44
- Zellstoffwechsels, Die Organisation des -, V 219

## Die Sonderstellung des Wasserstoffions<sup>1</sup>

Von G. SCHWARZENBACH

Chemisches Institut der Universität Zürich

### Redoxvorgänge und Komplexreaktionen

Die Valenzlehre versucht eine Antwort auf die Frage nach den bestandfähigen Atomverbänden zu geben. Nur bei den leichtesten Elementen gelingt es ihr, diese mit Hilfe einfacher Regeln aus dem elektronischen Aufbau der beteiligten Atome abzuleiten. Bei der großen Mehrzahl der Grundstoffe, die vor allem die anorganischen Verbindungen aufbauen, ist dieses jedoch nicht möglich, so daß wir empirische Wertigkeitszahlen nicht entbehren können. Als derartige empirische Zahlen benötigen wir die stöchiometrische Wertigkeit (eine Ladungszahl mit Vorzeichen, auch Oxydationsstufe oder elektrochemische Wertigkeit genannt) und die Koordinationszahl. Die erstere dieser Zahlen regelt die stöchiometrische Zusammensetzung der Verbindungen und die zweite macht eine Aussage über die Struktur, indem sie angibt, wie viele nächste Nachbarn das betreffende Atom besitzt<sup>2</sup>.

Die Valenzlehre hat sich fast immer nur mit der Ordnung der Stoffe und fast nie mit der Klassifikation chemischer Vorgänge befaßt. Es ist aber naheliegend, die beiden folgenden großen Gruppen von Reaktionen zu unterscheiden:

1. Redoxvorgänge, bei denen sich die stöchiometrische Wertigkeit der beteiligten Atome ändert.
2. Komplexreaktionen, bei denen sich die koordinativen Verhältnisse ändern, also die Koordinationszahl der beteiligten Atome (Komplexbildung und Komplexzerfall) oder die koordinierten Partner (Substitution).

Bei näherem Zusehen findet man allerdings, daß sich bei sehr vielen Reaktionen sowohl die Wertigkeit als auch die koordinativen Verhältnisse ändern, so daß man nur die einzelnen Schritte einer Gesamtreaktion klassifizieren kann. Typische Vertreter der beiden Reaktionsarten sind aber so auffallend voneinander verschieden, daß sich ihre Trennung geradezu aufdrängt, was denn auch schon sehr lange geschehen ist. So finden wir, daß zu Beginn der phlogistischen Epoche Verbrennungsprozesse und ihre Umkehr einerseits und Reaktionen zwischen Säuren und Ba-

sen andererseits voneinander unterschieden werden<sup>3</sup>. Es ist selbstverständlich, daß die erste dieser Reaktionsarten mit den oben definierten Redoxprozessen identifiziert werden kann. Daß Reaktionen zwischen Säuren und Basen als Komplexreaktionen bezeichnet werden können und jede Komplexreaktion eine Art Neutralisation zwischen einem sauren und einem basischen Partner ist, soll in diesem Artikel gezeigt werden.

### Saure und basische Komplexpartner

Es ist das Kennzeichen der von BOYLE eingeleiteten Epoche, daß man ähnliche Eigenschaften mit einem die betreffende Eigenschaft bedingenden Inhaltsstoff erklärte. Genau so wie die Eigenschaft «verbrennlich» mit einem Gehalt an Phlogiston erklärt wurde, sollten alle sauren Stoffe eine Ursäure enthalten. LAVOISIER glaubte später, daß der Sauerstoff diese Ursäure sei, also sämtliche Säuren Sauerstoff enthalten würden. Schließlich erhob LIEBIG den Wasserstoff in diese Sonderstellung. Seitdem hat man sich daran gewöhnt, stets eine besondere Art von Wasserstoff als für die Eigenschaft «sauer» verantwortlich zu halten, nämlich den beweglichen Wasserstoff (LIEBIG), das Wasserstoffion (ARRHENIUS-OSTWALD) und das Proton (BRÖNSTED-LOWRY). In den Vorschlägen von BRÖNSTED hat die Theorie der auf Wasserstoff zurückzuführenden Azidität wohl die endgültige Form erreicht<sup>4</sup>. Darnach sind sämtliche Reaktionen zwischen Säuren und Basen Protonenübertragungen von der sauren Partikel auf die basische Partikel.

Im dritten und vierten Jahrzehnt unseres Jahrhunderts wurden Vorgänge in nichtwässrigen Lösungsmitteln gefunden, welche alle Merkmale von Reaktionen zwischen Säuren und Basen besitzen, an denen aber der Wasserstoff sicher keinen Anteil hat. So kann man Thionylchlorid in einer Lösung von Schwefeldioxyd mit Sulfit neutralisieren<sup>5</sup>



oder Aluminiumchlorid in Phosgenlösung mit Alkali-chlorid<sup>6</sup>



<sup>3</sup> KOPP, Geschichte der Chemie, Braunschweig 1843, Band I, 146 und Band II, 13-27.

<sup>4</sup> BRÖNSTED, Chem. Rev. 5, 232 (1928).

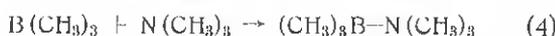
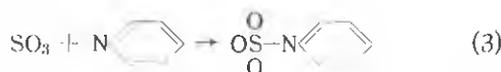
<sup>5</sup> JANDER, Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 698 (1945), Z. physik. Chem. 183, 255 (1945), und frühere Arbeiten.

<sup>6</sup> GERMANN, Amer. Chem. Soc. 47, 2275, 2461 (1925).

<sup>1</sup> Nach einem Vortrag, gehalten vor der Basler Chemischen Gesellschaft am 11. November 1948.

<sup>2</sup> SCHWARZENBACH, Allgemeine und anorganische Chemie, Stuttgart 1948.

In ätherischer oder benzolischer Lösung lassen sich mit Schwefeltrioxyd, Bortrifluorid oder Trialkylbor fast beliebige Aminbasen neutralisieren<sup>7</sup>:



Die «säureanalogen» Partikeln  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SO}_3$  und  $\text{BF}_3$  reagieren mit vielen von denselben Indikatoren wie die Protonsäuren und lassen sich mit vielen der nämlichen Basen scharf titrieren. Sie wirken weiter für viele Reaktionen ebenso als Katalysatoren wie die Protonsäuren.

Es ist von G. N. LEWIS 1923<sup>8</sup> angedeutet und 1938<sup>9</sup> näher ausgeführt worden, daß das gemeinsame Merkmal aller dieser «säureanalogen» Partikeln ein Atom mit einer Elektronenlücke ist, während alle basischen Partikeln ein Atom mit einsamen Elektronenpaar aufweisen. Neutralisationsreaktionen sollen allgemein darin bestehen, daß das einsame Elektronenpaar der basischen Partikel die Elektronenlücke der sauren Partikel ausfüllt. Bei den obigen Beispielen finden wir das Atom mit der Elektronenlücke im S des hypothetischen Ions  $\text{SO}^{+2}$  (aus  $\text{SOCl}_2$ ), im C des hypothetischen Ions  $\text{CO}^{+2}$  (entstanden aus Phosgen nach  $\text{COCl}_2 + 2 \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{CO}^{+2} + 2 [\text{AlCl}_4]$ ), im S der  $\text{SO}_3$ -Molekel, die nur mit einfachen Bindungen geschrieben wird, und schließlich im B des  $\text{BF}_3$ .

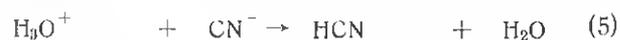
G. N. LEWIS machte deshalb den Vorschlag, alle Stoffe, die Atome mit Elektronenlücken aufweisen oder liefern, Säuren zu nennen. Seither unterscheidet man neben den Protonsäuren BRÖNSTEDS die sog. LEWIS-Säuren. Die Reihe der Basen von LEWIS stimmt hingegen mit der Basenreihe BRÖNSTEDS überein, da ja sämtliche Stoffe mit einsamen Elektronenpaaren auch ein Proton anlagern können und somit Protonenakzeptoren sind.

Ich glaube nun, daß es unzweckmäßig ist, mit LEWIS die wichtigen Eigenschaften «sauer» und «basisch» mit Hilfe von hypothetischen Vorstellungen zu definieren. Das Vorhandensein von Elektronenlücken oder einsamen Elektronenpaaren kann ja nicht eindeutig festgestellt werden, ohne daß man sich eben auf die Phänomene der Neutralisation bezieht. Bei den von LEWIS angegebenen Beispielen ist man zwar kaum im Zweifel, daß die azide Natur der betreffenden Stoffe wirklich auf eine elektronische Ungesättigtheit zurückgeht. Wir haben nun aber gefunden, daß fast sämtliche Metallkationen, auch in wässriger Lösung und auch diejenigen mit einer

edelgasartigen Elektronenhülle, wie  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Li}^+$  und  $\text{Na}^+$ , Eigenschaften zeigen, welche sie zu Säuren im Sinne von LEWIS' phänomenologischer Definition stempeln. Man kann nämlich diese Kationen mit geeignet ausgewählten Basen ebenso scharf neutralisieren wie Wasserstoffionen. Weiter gibt es Indikatoren, welche auf die Metallionen in genau gleicher Weise ansprechen wie auf Wasserstoffionen. Schließlich ist jüngst eindeutig gezeigt worden, daß die meisten Metallionen auch katalytisch wirksam sein können, und zwar für die nämlichen Reaktionen, die der bekannten Katalyse durch Protonendonatoren unterliegen. Es geht aber wohl kaum an,  $\text{Li}^+$  oder  $\text{Mg}^{+2}$  als mit einer Elektronenlücke behaftet zu bezeichnen. Auch die Behauptung, diese Ionen seien elektronisch ungesättigt, ist kaum beweisbar. Man denkt bei Komplexen derartiger Ionen doch viel eher an eine rein elektrostatische Bindung zwischen Metallion und Ligand als an die Ausbildung gemeinsamer Elektronenpaare.

Um die Begriffe Azidität und Basizität nicht mit hypothetischen Vorstellungen über die Natur der chemischen Bindung zu belasten, möchte ich sie auf eine koordinative Ungesättigtheit zurückführen. Jede Komplexreaktion ist eine Art Neutralisation zwischen einem sauren und einem basischen Komplexpartner. Welches der saure und welches der basische Partner ist, kann man leicht experimentell feststellen, indem der saure Partner mit einer typischen Base (z. B.  $\text{OH}^-$ -Ion) und der basische mit einer typischen Säure (z. B. dem Proton) reagieren muß. Praktisch kann das Resultat einer solchen Untersuchung aber immer vorhergesagt werden, indem von den beiden Atomen, welche durch die Komplexreaktion miteinander verbunden werden, das metallischere dem sauren und das weniger metallische dem basischen Partner zugehört. Die freie Energie der Komplexreaktion scheint übrigens um so größer zu sein, je geringer die Gegensätzlichkeit der zu verbindenden Elemente in bezug auf den metallischen Charakter ist.

Damit verlieren die Protonendonatoren ihre Sonderstellung. Für wässrige Lösungen, denen wir uns nun ausschließlich zuwenden wollen, wird der wichtigste Protonendonator, das Wasserstoffion  $\text{H}_3\text{O}^+$ , in eine große Gruppe anderer saurer Komplexpartner eingegliedert, deren Azidität nicht auf dem Gehalt an Wasserstoff beruht, nämlich den hydratisierten Metallionen. Z. B. wollen wir die beiden folgenden Reaktionen (5) und (6) als wesensgleich betrachten:



In beiden Reaktionen verschwindet sowohl eine saure als auch eine basisch reagierende Partikel, indem ein Assoziat entsteht, nämlich ein «Protonkomplex» und ein Metallkomplex. Es erhebt sich nun die Frage, weshalb die beiden Reaktionen (5) und (6) bisher stets

<sup>7</sup> BROWN, Amer. Chem. Soc. **64**, 325 (1942), und spätere Artikel bis Amer. Chem. Soc. **70**, 2878 (1948).

<sup>8</sup> G. N. LEWIS, Valence and Structure of Atoms and Molecules, New York 1923.

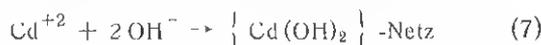
<sup>9</sup> G. N. LEWIS, J. Franklin Institute **226**, 293 (1938); s. auch LUDER und ZUFFANTI, The Electron Theory of Acids and Bases, New York 1946.

als wesensverschieden empfunden worden sind, ob-  
schon sie unzweifelhaft rein formal betrachtet zu-  
sammengehören. Die Antwort auf diese Frage lau-  
tet: Weil Metallionen und Protonen sich in der Ko-  
ordinationszahl voneinander unterscheiden, und die  
freie Energie bei der Bildung von Metallkomplexen  
im allgemeinen geringer ist als bei der Bildung von  
«Protonkomplexen». Beide Ursachen bedingen, daß,  
äußerlich betrachtet, die Phänomene bei der Neutrali-  
sation von Protonsäuren oft wesentlich anders aus-  
sehen als bei der Metallkomplexbildung.

### Komplexgleichgewichte

Die Unterschiede, die bei der Bildung von Proton-  
und Metallkomplexen zutage treten, kann man sehr  
gut verstehen, wenn man die betreffenden Ionen-  
gleichgewichte betrachtet. Wir wollen uns dabei auf  
wässrige Lösungen beschränken, da nur für dieses  
Lösungsmittel die Gleichgewichtskonstanten in ge-  
nüglicher Auswahl bekannt sind. Wässrige Lösun-  
gen sind natürlich auch analytisch besonders wich-  
tig. Gewöhnlich wird sonst die Wirkungsweise von  
«LEWIS-Säuren» vor allem in nichtwässrigen Lö-  
sungen behandelt, da die meisten dieser Stoffe (z. B.  
BF<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub> usw.) beim Einbringen in Wasser in  
gewöhnliche Protonsäuren übergehen. Aus diesem  
Grunde sind die Gedankengänge von LEWIS für die  
Analytik auch nicht sehr fruchtbar geworden.

Während das Proton, abgesehen von den Wasser-  
stoffbrücken, welche in der Chemie der wässrigen  
Lösungen ohne Bedeutung sind, die Koordinations-  
zahl 1 betätigt, haben sämtliche Metallionen eine Ko-  
ordinationszahl von mindestens 2. Da nun auch die  
meisten Basen Koordinationszahlen von über 1 be-  
sitzen (man kann ja mehrere Protonen an dieselben  
anlagern: OH<sup>-</sup> → H<sub>2</sub>O → H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, CN<sup>-</sup> → HCN →  
→ HCNH<sup>+</sup>), so kommt es sehr oft beim Zusammen-  
bringen von Metallionen und Basen zur Ausbildung  
endloser Gitterverbände, d. h. zu Fällungen, wie z. B.  
bei der Reaktion mit der bekanntesten Base:



Die auffallende Erscheinung der Fällungsbildung hat  
sicher vor allem dazu geführt, die Reaktionen zwi-  
schen Basen und Metallionen von denjenigen zwi-  
schen Basen und Wasserstoffionen zu trennen. Wir  
können diese Fällungsreaktionen hier nicht näher  
betrachten, möchten aber die Tatsache erwähnen,  
daß fast alle starken Anionbasen, d. h. alle Anionen,  
welche Protonen kräftig zu binden vermögen, im all-  
gemeinen mit mehrwertigen Metallkationen Fällun-  
gen erzeugen, wie S<sup>-2</sup>, PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>, CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>, BO<sub>2</sub><sup>-</sup>, F<sup>-</sup>,  
CrO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, SO<sub>3</sub><sup>-2</sup>, CN<sup>-</sup>, Oxalat<sup>-2</sup>, Citrat<sup>-2</sup> usw., was  
darauf hinweist, daß die Reaktion mit Protonen und  
diejenige mit Metallionen miteinander verwandt sind.

Betrachten wir nun eine Metallkomplexbildung,  
welche in homogener Lösung ohne Niederschlag-

bildung vor sich geht. Auch hier unterscheiden sich  
die Reaktionen mit Metallionen von denjenigen mit  
Wasserstoffionen, indem die ersteren fast stets  
schleppende Reaktionen ohne deutlich ausgeprägten  
Endpunkt sind. Das wird durch die beiden Kurven

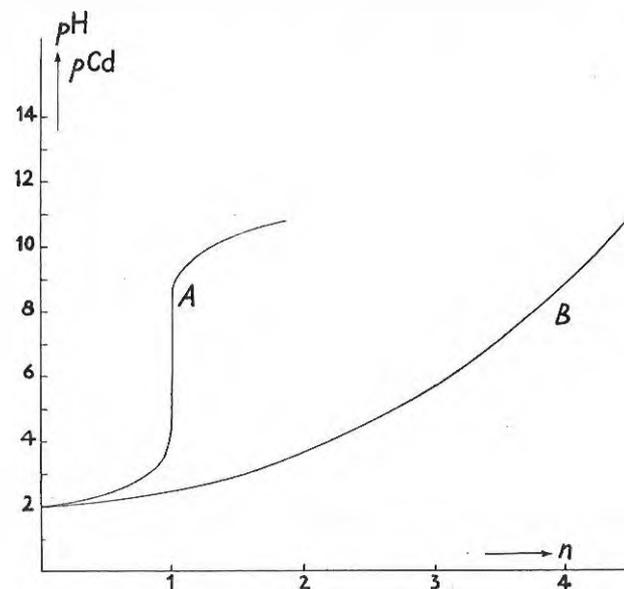


Abb. 1. Neutralisationskurven von Wasserstoffionen  
(Kurve A) und Cadmiumionen (Kurve B) mit Cyanionen.  
Ordinate:  $-\lg(\text{H}^+)$  bzw.  $-\lg(\text{Cd}^{+2})$ . Abszisse: Mole CN<sup>-</sup>

der Abb. 1 illustriert. Kurve A zeigt den Verlauf der  
Reaktion (5), nämlich die Titrationskurve von star-  
ker Säure mit Cyanid als Maßlösung. Der Verlauf  
dieser Kurve vermittelt den Eindruck einer typischen  
Neutralisation durch den scharf ausgeprägten pH-  
Sprung beim Äquivalenzpunkt, da die Lösung bis  
kurz vor das Ende sauer reagiert, um dann schlag-  
artig alkalisch zu werden. Die Kurve B ist das Äqui-  
valent hier der Reaktion (6). Dem pH-Wert ent-  
spricht hier der Wert von  $-\lg(\text{Cd}^{+2})$  als Ordinate.  
Es tritt bei B kein deutlich ausgeprägter Sprung auf,  
so daß nicht der Eindruck des Neutralisiertwerdens  
entsteht, da die Cd-Ionen ganz allmählich aus der  
Lösung verschwinden. Genau so ist es mit dem pH-  
Wert der Lösung, der ebenfalls langsam ansteigt,  
weil sich die Konzentration der basischen Ionen CN<sup>-</sup>  
innerhalb der Lösung nicht sprunghaft, sondern all-  
mählich erhöht.

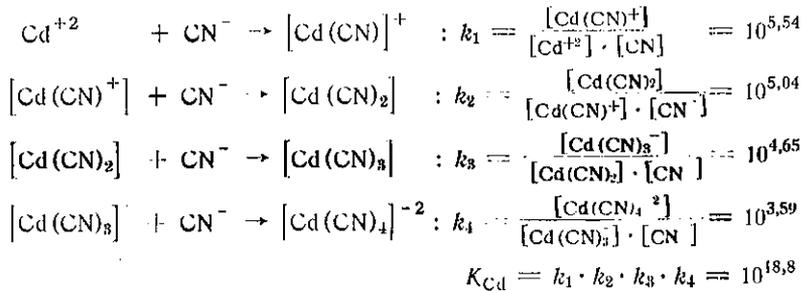
Der auffallende Unterschied der beiden Kurven A  
und B hat zwei Ursachen, auf die schon oben hin-  
gewiesen wurde:

1. Ein einzelnes Cyanion wird durch das Cadmium  
weniger kräftig gebunden als durch ein Proton, was  
in den Gleichgewichtskonstanten zum Ausdruck  
kommt. Wir müssen dabei die Basizitätskonstante  
des Cyanions (mit  $K_H$  bezeichnet) mit der 4. Wurzel  
der Bruttobildungskonstanten  $K_{\text{Cd}}$  von  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{-2}$   
vergleichen, da der Logarithmus dieser Größe pro-  
portional der freien Bindungsenergie eines einzelnen

CN-Ions<sup>10</sup> ist:  $K_{H1} = 10^{+9,14}$ ,  $\sqrt{K_{Cd}} = 10^{+4,7}$ , wobei

$$K_{Cd} = \frac{[Cd(CN)_4^{2-}]}{[Cd^{+2}] \cdot [CN^-]^4}$$

2. Die Bildung des Tetracyanocadmiumkomplexes verläuft nicht in einem einzigen Schritt, sondern in Stufen, indem eines um das andere der Wassermolekeln der Hydrathülle durch CN<sup>-</sup> ersetzt wird. Wenn wir die Hydrathülle als Bestandteil des Lösungsmittels in der Formulierung weglassen, so bekommen wir



Die Bedeutung der stufenweisen Bildung von Metallkomplexen für die Form von Titrationskurven soll in der Abb. 2 illustriert werden. Die Linien gelten allgemein für die Bildung eines Komplexes MA<sub>4</sub>, mit dem Metall M und dem Liganden A. Die Ladungen der Partikeln, die im Prinzip beliebig sein können, sind weggelassen worden. Die Bruttobildungskonstante des Komplexes soll stets 10<sup>20</sup> betragen, also etwa so viel wie beim Tetracyanocadmium. Weiter ist die Annahme gemacht worden, das Verhältnis aller aufeinanderfolgenden Einzelkonstanten *q* sei von derselben Größe, was beim Cyanocadmium nur annähernd zutrifft:

$$k_1/k_2 = k_2/k_3 = k_3/k_4 = q$$

Die Zahl *q* bestimmt, um wieviel die einzelnen Schritte bei der Komplexbildung auseinanderliegen.

Ist der Quotient *q* = 0, so treten keine Zwischenstufen auf, d. h. der Komplex MA<sub>4</sub> bildet sich in einem einzigen Schritt. Die Titrationskurve verläuft in einem solchen Fall besonders flach und der Äquivalenzpunkt bei *n* = 4 Mole A pro M ist durch einen deutlichen Sprung ausgezeichnet. Mit ansteigendem *q* wird die Kurve im Puffergebiet steiler und der Sprung beim Äquivalenzpunkt immer undeutlicher, um schließlich ganz zu verschwinden. Die fett ausgezogene Kurve gibt ungefähr die Verhältnisse des Tetracyanocadmiums wieder mit einem *q*-Wert von etwa 10. Bei *q*-Werten von 100 und darüber wird die Titrationskurve schließlich zu einer Wellenlinie, indem bei *n* = 1, 2 und 3 Inflexionsstellen aufzutreten beginnen.

<sup>10</sup> LEDEN, Svensk Kem. Tidskr. 56, 31 (1944).

In der Abb. 2 ist als Ordinate nicht -lg(M), sondern lg(A) aufgetragen worden. Deshalb sind die Linien nicht streng vergleichbar mit der Kurve B der Abb. 1. Es herrscht aber eine enge Beziehung zwischen lg(A) und lg(M), nämlich:

$$\frac{d \lg(M)}{dn} = -g \cdot \frac{d \lg(A)}{dn}$$

Jedem Sprung in lg(M) entspricht also ein Sprung in umgekehrter Richtung im Wert lg(A). Der Proportionalitätsfaktor ist der sogenannte wahre Neutralisationsgrad *g*<sup>11</sup>, der angibt, wie viele Mole A pro M gebunden sind. Natürlich nimmt *g* während der Titration von 0 auf den maximalen Wert 4 zu. Den Zusammenhang zwischen dem wahren Neutralisationsgrad *g* und dem scheinbaren Neutralisationsgrad *n* (die pro Mol M zugefügte Molzahl A) liefert die folgende Beziehung:

$$n = g + \frac{[A]}{[M]_t}$$

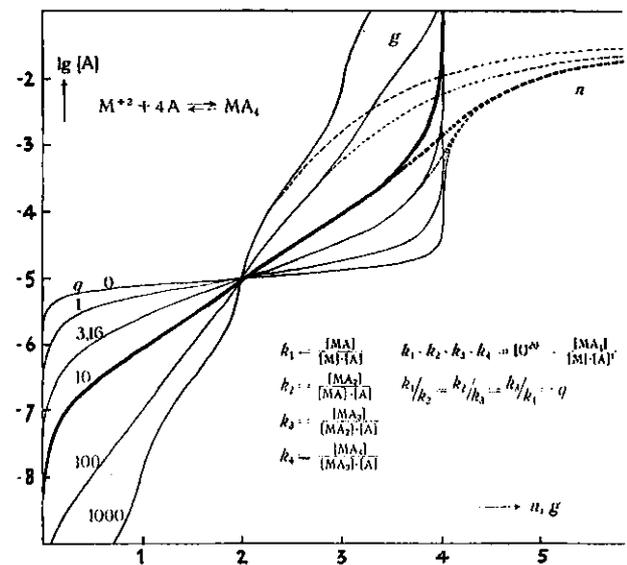


Abb. 2. Stufenweise Komplexbildung von M mit dem Liganden A. Ordinate: lg[A]. Abszisse: *n* = zugegebene Mole A pro M bzw. *g* = die pro M gebundene Anzahl Mole A.  $[M]_t$  = totale Metallkonzentration = 10<sup>-2</sup>

Die Abb. 2 macht es deutlich, daß die Form der Titrationskurve eines sauren Partners mit einem basischen Partner von der Bildungskonstante des Assoziates und dem *q*-Wert abhängt. Möglichst große Werte von *K* und möglichst kleine Werte von *q* sind günstig für eine maßanalytische Bestimmung mit Hilfe der Komplexbildung. Abgesehen vom Wasserstoffion (azidimetrische und alkalimetrische Titra-

<sup>11</sup> J. BJERRUM verwendet für dieselbe Größe den Buchstaben *n* und die Bezeichnung *Formation Function*.

Tab. 1\*

Die Zahlen bedeuten  $\frac{\lg(K_M)}{z}$ , wobei  $K_M = \frac{[MA_z]}{[M] \cdot [A]^z}$  die Bildungskonstante des Komplexes  $[MA_z]$  ist, der aus dem sauren (metallischen) Partner M mit der Koordinationszahl z und dem einfachen basischen Partner A zusammengesetzt ist

Saurer Partner	Basischer Partner					
	Cl <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>	CN <sup>-</sup>	NH <sub>3</sub>	Pyridin	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>
H <sup>+</sup>	-5	15,8	9,4	9,2	5,2	4,8
Ag <sup>+</sup>	3,0	2,1	9,3	3,6	2,1	0,4
Zn <sup>+2</sup>	0	3,9	4,8	2,4	0,2	0,0
Cd <sup>+2</sup>	0,6	2,5	4,7	1,9	0,5	0,5
Hg <sup>+2</sup>	7,0	11,4	17,5	8,8	5,0	?
Cu <sup>+2</sup>	-1,1	4,1	?	3,3	1,5	0,9
Ni <sup>+2</sup>	?	?	3,0	1,4	0,0	?
Co <sup>+2</sup>	?	?	3,2	0,9	-0,6	?
Co <sup>+3</sup>	?	?	10,7	<b>5,9</b>	?	?

\* Die Zahlen dieser Tabelle sind von Prof. Jannik Bjerrum, Kopenhagen, zusammengestellt worden (Privatmitteilung).

tionen) liegen die Verhältnisse einzig bei Silberion und Quecksilber(II)-ion einigermaßen günstig. Diese beiden Metalle betätigen vor allem die außergewöhnlich kleine Koordinationszahl 2, und die Tab. 1 zeigt, daß die Komplexbildungskonstanten sehr groß sind. Deshalb ist es begreiflich, daß eine ganze Reihe maßanalytischer Methoden existieren, die auf der komplexen Bindung von Ag<sup>+</sup> bzw. Hg<sup>+2</sup> beruhen<sup>12</sup>.

Bei allen übrigen Metallen sind die Bildungskonstanten der Komplexe mit einfachen Liganden von ungenügender Größe (s. Tab. 1). Weiter bilden sich die Assoziate — diese Erkenntnis verdanken wir vor allem JANNIK BJERRUM<sup>13</sup> — über Zwischenstufen, wie es anhand des Tetracyanocadmiates erläutert worden ist, was die Reaktionen schleppend werden läßt.

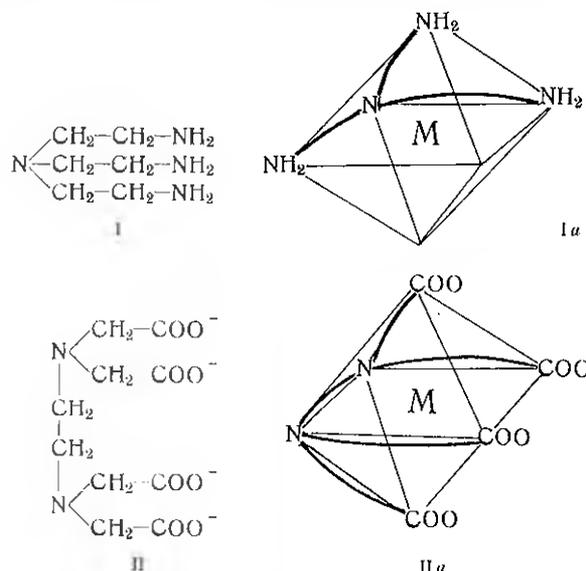
### Chelatkomplexe

Man kann nun dadurch zu günstigeren Verhältnissen für die Maßanalyse kommen, daß man als basischen Komplexpartner eine größere organische Partikel (Molekel oder Ion) verwendet, welche mehrere zur Koordination befähigte Atome (O oder N) in solcher Stellung zueinander trägt, daß sie ohne sterische Behinderung gleichzeitig demselben Metallkation zur Verfügung gestellt werden können. Als Beispiele seien das Tris-aminoäthyl-amin I und das Anion der Äthylendiamintetraessigsäure II erwähnt. Diese Partikeln enthalten 4 bzw. 6 Gruppen, die als Koordinationspartner dienen können, wobei sich

<sup>12</sup> KOLTHOFF und STENGER, Volumetric Analysis II, 331, New York 1947.

<sup>13</sup> J. BJERRUM, Thesis, Kopenhagen 1941.

5gliedrige Ringe bilden, wie die Formeln I a und II a zeigen, in welchen die Ligandatome in die Ecken eines Koordinationsoktaeders gesetzt worden sind.



Bezeichnen wir einen derartigen mehrwertigen basischen Komplexpartner mit Z, so verläuft nun die Komplexbildung nach der einfachen Gleichung:



Der saure und der basische Partner treten also im Verhältnis von 1 : 1 zusammen, so daß der Vorgang nicht durch Stufenbildung auseinandergezogen sein kann. Da Z im Komplex mit mehreren Ligandatomen am Metall haftet, ist auch die Bildungskonstante gegenüber einfachen Komplexpartnern vergrößert.

Den Übergang von einem einfachen basischen Partner zu mehrwertigen Partnern zeigt die Tab. 2. Hier sind die Bildungskonstanten der Komplexe von Zinkion mit Ammoniak, Äthylendiamin, Bis-(aminoäthyl)-amin und Tris-(aminoäthyl)-amin einerseits und von Glykollat, Iminodiacetat, Nitrilotriacetat und Äthylendiamintetraacetat andererseits zusammengestellt. Die Komplexbildungskonstanten erfahren durch die sukzessive Substitution der Wasserstoffe der Ammoniakmolekel durch —CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—NH<sub>2</sub> einerseits und durch —CH<sub>2</sub>—COO<sup>-</sup> andererseits eine kräftige Vergrößerung. Weiter verringert natürlich jede Substitution die Zahl der Einzelstufen, weil ja der Substituent eine zur Koordination befähigte Gruppe (NH<sub>2</sub> oder —COO<sup>-</sup>) in den basischen Partner einführt. Sind mehrere Stufen vorhanden, so liegen sie nun weiter auseinander als beim NH<sub>3</sub>. Das Endglied jeder Reihe, nämlich die Partikeln I und II, bildet nur noch einen einzigen Komplex mit dem Zinkion, so daß die Reaktion äußerst einfach geworden ist<sup>14</sup>.

<sup>14</sup> SCHWARZENBACH und Mitarbeiter, Helv. Chim. Acta 28, 828 (1945); 31, 1029 (1948).

T a b. 2  
Bildungskonstanten der Zinkkomplexe

Basische Partner		
$\text{NH}_3^{15}$	$k_1 = 10^{2,37}$ $k_2 = 10^{2,44}$ $k_3 = 10^{2,50}$ $k_4 = 10^{2,15}$	*
$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2^{16}$	$k_1 = 10^{5,92}$ $k_2 = 10^{5,15}$ $k_3 = 10^{1,86}$	**
$\text{NH}(\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2)_2^{18}$	$k_1 = 10^{9,00}$ $k_2 = 10^{5,36}$	o
$\text{N}(\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2)_3^{18}$	$k_1 = 10^{14,62}$	o
$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}^-^{16}$	$k_1 = 10^{4,80}$ $k_2 = 10^{4,14}$ $k_3 = 10^{2,56}$	•
$\text{NH}(\text{-CH}_2\text{-COO}^-)_2^{17}$	$k_1 = 10^{7,75}$ $k_2 = 10^{5,70}$	o
$\text{N}(\text{CH}_2\text{-COO}^-)_3^{18}$	$k_1 = 10^{10,49}$ $k_2 = 10^{3,0}$	o
$\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2^{18}$ $(\text{CH}_2)_2$ $\text{N}(\text{-CH}_2\text{COO}^-)_2$	$k_1 = 10^{16,58}$	o

o Gültig für 20° und 0,1 n-KCl als Lösungsmittel

\* Gültig für 30° und 2 n-NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> als Lösungsmittel

\*\* Gültig für 25° und n-KNO<sub>3</sub> als Lösungsmittel

• Gültig für 20° und 0,5 n-KNO<sub>3</sub> als Lösungsmittel

Mit derartigen mehrwertigen Komplexpartnern lassen sich fast sämtliche Metallionen in ähnlicher Weise binden, wie man Wasserstoffionen durch das OH<sup>-</sup> binden kann. Der Einfachheit der Reaktion (8) entspricht die Einfachheit der Titrationskurve beim Zugeben des basischen Partners Z zum Metallion M, die genau so aussieht wie die Titrationskurven in der Alkalimetrie (s. Kurve A, Abb. 1). Auf derartige Reaktionen lassen sich maßanalytische Bestimmungen gründen, welche komplexometrische Titrations genannt worden sind. Methoden sind ausgearbeitet worden für die Titration von Li<sup>+</sup>, Mg<sup>+2</sup>, Ca<sup>+2</sup>, Sr<sup>+2</sup>, Ba<sup>+2</sup>, Mn<sup>+2</sup>, Fe<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Co<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup>, Zn<sup>+2</sup>, Cd<sup>+2</sup>, Hg<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup>, La<sup>+3</sup> und die seltenen Erdmetalle<sup>19</sup>.

Es gibt verschiedene Arten der komplexometrischen Titration. Man kann den mehrwertigen basischen Komplexpartner als Maßlösung zugeben oder man kann ihn in der zu titrierenden Lösung selbst erzeugen mit Hilfe von NaOH als Maßlösung<sup>20</sup>. Weiter kann man die Verhältnisse so wählen, daß am Äquivalenzpunkt ein pH-Sprung auftritt, der von einem pH-Indikator angezeigt wird. Das ist deshalb

<sup>15</sup> J. BJERRUM und ANDERSEN, Kgl. Danske Videnskabernes Selskab **12**, Nr. 7.

<sup>16</sup> FLOOD und LORDS, Tidsskrift for Kemi, Bergvesen og Metallurgi **6**, 83 (1945).

<sup>17</sup> Nach unveröffentlichten Messungen von P. RUCKSTUHL.

<sup>18</sup> Nach unveröffentlichten Messungen von H. ACKERMANN und J. E. PRUE.

<sup>19</sup> SCHWARZENBACH, Schweiz. Chem.-Ztg. **28**, 377 (1945).

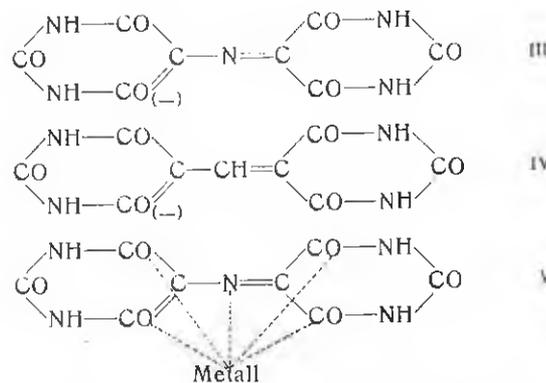
<sup>20</sup> SCHWARZENBACH und BIEDERMANN, Helv. Chim. Acta **31**, 331, 457, 459 (1948).

möglich, weil beim Endpunkt die Konzentration des basischen Komplexpartners sprunghaft ansteigt und dieser ja auch ein Protonenakzeptor ist, so daß gleichzeitig die Konzentration der Wasserstoffionen sprunghaft absinkt. Man kann aber auch in einer gut gepufferten Lösung bei konstant gehaltenem pH-Wert titrieren und muß dann einen Indikator verwenden, welcher auf die Metallionen selbst anspricht<sup>21</sup>. Solche Stoffe nennen wir Metallindikatoren.

### Metallindikatoren und Metallpuffer

Die Metallindikatoren sollen gleicherweise auf die Metallionenkonzentration ansprechen wie die üblichen Indikatoren auf den pH-Wert. Man kann also mit ihnen den Wert  $-\lg(M) = pM$  messen. Es handelt sich wiederum um basische Komplexpartner, welche mehrere Ligandatome tragen, aber nun gefärbt sein müssen. Ein solcher basischer Komplexpartner wird in vielen Fällen bei der Komplexbildung mit dem Metall die Farbe wechseln.

Über den Mechanismus des Farbumschlages kann natürlich nichts Bestimmtes ausgesagt werden. Wir dürfen aber annehmen, daß er ähnlich sein wird wie bei den bekannteren pH-Indikatoren, wo vom Proton jeweils ein Elektronenpaar, welches der die Lichtabsorption bedingenden Elektronenwolke des Resonanzsystems angehört, blockiert wird. Die Abb. 3 (links) zeigt die Extinktion des Purpureations(III) im sichtbaren Teil des Spektrums<sup>22</sup>. Dieses Ion ist ein ausgezeichnete Indikator für Ca<sup>+2</sup> und einige andere Kationen<sup>23</sup>. Bei der Komplexbildung verschiebt sich die Lage der langwelligsten Baude nach Violett, was aus den Extinktionskurven des Ca- und des Zn-Komplexes deutlich ersichtlich ist (Kurven B und C der Abb. 3). Wahrscheinlich ist diese Verschiebung auf die Blockierung des einsamen Elektronenpaares des zentralen N-Atoms durch das Metall zurückzuführen. Man kann das der Tatsache entnehmen, daß das Methindibarbituration (IV), bei welchem die



<sup>21</sup> BIEDERMANN und SCHWARZENBACH, Chimia **2**, 56 (1948).

<sup>22</sup> Nach unveröffentlichten Messungen von H. GYSLING.

<sup>23</sup> SCHWARZENBACH, BIEDERMANN und BANGERTER, Helv. Chim. Acta **29**, 812 (1946).

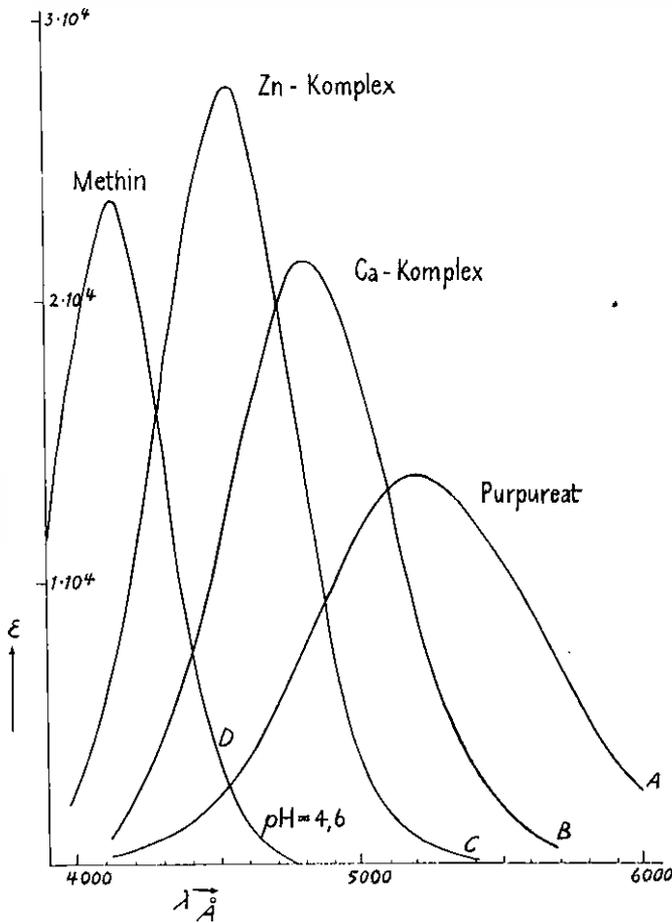
zentrale Azingruppe  $=N-$  durch Methin  $=CH-$  ersetzt ist, ebenfalls eine schmale Absorptionsbande im Violett aufweist (Kurve *D*). Der Übergang vom Farbstoff III zu IV entspricht der völligen Wegnahme des einsamen Elektronenpaares der Zentralgruppe, während offenbar bei den Metallkomplexen (Formel V) die Wirkung dieses Elektronenpaares weniger vollständig aufgehoben wird.

Von den vielen analytischen Reagenzien, die mit Metallionen Farbreaktionen geben, und den vielen Beizenfarbstoffen, mit denen man auf Fasern Farblacke erzeugt, eignen sich nur sehr wenige als Metallindikatoren, da ein solcher keine Fällung mit dem Metall geben soll. Weiter müssen wir verlangen, daß die Reaktion zwischen Metall und Indikator rasch ins Gleichgewicht kommt. Die Zahl der heute bekannten guten Metallindikatoren ist noch viel zu gering, um den Bedürfnissen einigermaßen zu genügen.

Genau so wie *pH*-Indikatoren, sind auch die Metallindikatoren durch ihr Umschlagsintervall zu charakterisieren, d. h. durch die beiden *pM*-Werte, zwischen welchen der Farbwechsel stattfindet. Am günstigsten ist es, wenn der Indikator als Komplex-

partner mehrere Ligandatome trägt, wie z. B. das Purpureation III, bei welchem außer dem Azinstickstoff auch die Carbonylsauerstoffe dem Metall als Liganden dienen. In solchen Fällen verläuft der Farbumschlag nach einer ebenso einfachen Reaktion wie die Komplexbildung (8), und es bilden sich keine Zwischenstufen, d. h. es sind nur zwei farbige Partikel miteinander im Gleichgewicht. Dementsprechend gibt es auch nur eine einzige Komplexbildungskonstante  $K_f = \frac{[MF]}{[M] \cdot [F]}$ , deren Kenntnis uns die Beziehung zwischen dem *pM*-Wert und dem Farbverhältnis  $[MF] / [F]$  liefert. Solche Umschlagkonstanten werden in der Regel noch vom *pH*-Wert der Lösung abhängig sein, wie es die Abb. 4 zeigt, da sowohl die Partikel F (der Farbstoff) als auch  $MF$  (der Komplex) Protonenakzeptoren und Protonendonatoren sein werden. Beim Purpureation hat z. B. die Bildungskonstante des Ca-Komplexes in neutraler Lösung die Größe von etwa 200 und steigt dann beim Erhöhen des *pH*-Wertes an, um bei *pH* = 12 den Wert  $10^5$  zu erreichen (s. Abb. 4).

Um die Indikatorkonstante  $K_f$  zu messen, benötigt man Lösungen mit bestimmten Werten von sowohl *pM* als auch von *pH*. Beide Konzentrationen, sowohl diejenige des Wasserstoffions als auch diejenige des Metallions, müssen abgepuffert sein, da es sich um sehr kleine Größen handeln wird, die man nicht einfach durch Verdünnen herstellen darf. Lösungen mit



Extinktion des Purpureations (Kurve A), und seines Ca- und Zn-Komplexes (Kurven B und C); Kurve D: Methindihydroarbitursäure; alle in einer Lösung vom *pH*-Wert 4,6

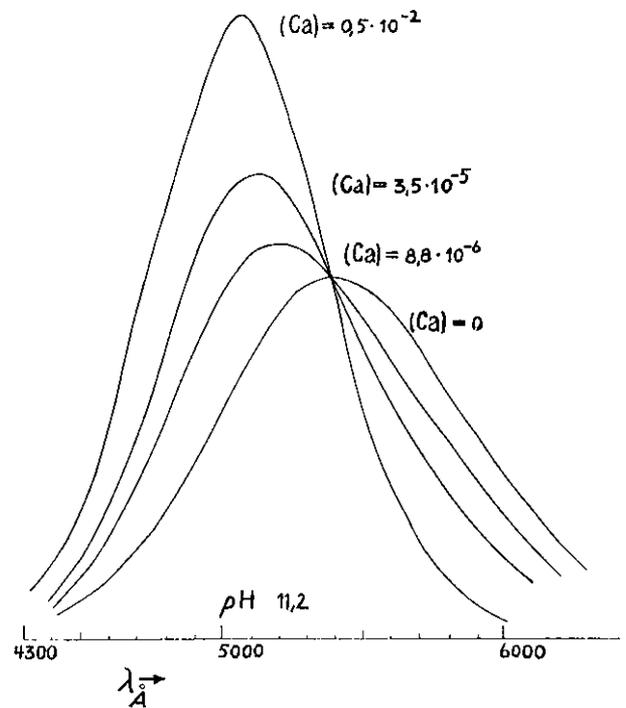


Abb. 3

Extinktion des Purpureations in Lösungen vom *pH*-Wert 11,2 und *pCa*-Werten von 2,3, 4,45, 5,06 und unendlich

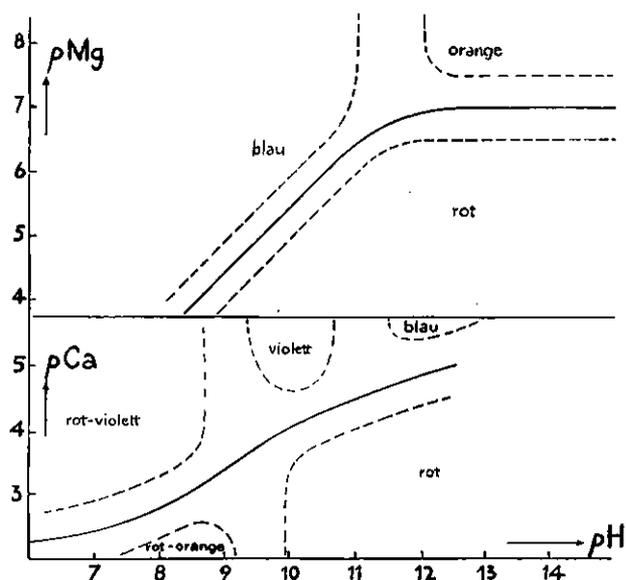


Abb. 4. Metallindikatoren. Oberes Bild: Eriochromschwarz T als Indikator für Mg-Ionen. Unteres Bild: Purpureat als Indikator für Ca-Ionen. Im Gebiet zwischen den gestrichelten Linien findet der Farbwechsel statt

einer bestimmten, sehr kleinen, aber trotzdem stabilen Metallionenkonzentration wollen wir Metallpuffer nennen. Man erhält sie durch Mischen irgendeines Metallkomplexes  $MZ$  mit überschüssigem basischem Komplexpartner  $Z$ , genau so wie man einen  $pH$ -Puffer durch Mischen einer Protonensäure (= Protonkomplex) mit ihrer korrespondierenden Base erhält. Bei Metallpuffern hängt die Metallaktivität fast stets auch vom  $pH$ -Wert des Puffers ab, wie es die Abb. 5 für einige Beispiele zeigt.

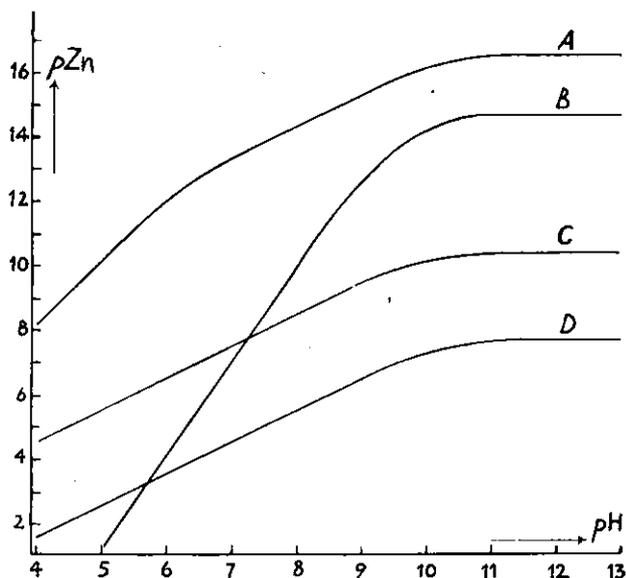


Abb. 5. Metallpuffer. Lösungen mit äquimolekularen Mengen eines Zinkkomplexes  $ZnZ$  und des dazugehörenden Komplexpartners  $Z$ , die eine stabile Zinkionenaktivität enthalten ( $\lg [Zn^{+2}] = -pZn$ ). Kurve A:  $Z =$  Äthylendiamintetracetat; B:  $Z =$  Tris-(aminoäthyl)-amin; C:  $Z =$  Nitrilotriacetat; D:  $Z =$  Iminodiacetat

Mit derartigen Metallpuffern (Gemische des Ca-Komplexes von Anthranilsäurediacetat mit überschüssigem Komplexbildner) sind die Kurven der Abb. 3 (rechts) aufgenommen worden. Dieses Bild zeigt deutlich, daß es sich beim Farbwechsel des Purpureates, der beim Erhöhen der Ca-Ionen-Konzentration eintritt (blau-violett  $\rightarrow$  rot), um den Übergang von einer farbigen Partikel in eine zweite handelt, da sonst keine isobestischen Punkte entstehen könnten. Man erhält also ganz genau dasselbe Bild wie beim Farbwechsel eines  $pH$ -Indikators, sofern nur der  $pM$ -Wert, nicht aber zugleich der  $pH$ -Wert ändert.

#### Metallionen als «saure» Katalysatoren

Wir haben in den vorhergehenden Abschnitten gezeigt, daß sich die Metallionen in bezug auf Neutralisierbarkeit und Ansprechen auf Indikatoren in nichts von den Wasserstoffionen prinzipiell unterscheiden, sobald man ihnen die richtigen basischen Komplexpartner anbietet. Hier sei nun noch die letzte wichtige Eigenschaft der Wasserstoffionen erwähnt, der die  $pH$ -Messungen auf den verschiedensten Gebieten eigentlich die große Bedeutung verdanken, nämlich die katalytische Aktivität.

Es sind eine große Zahl von Schwermetallkatalysen bekannt, die aber alle offensichtlich darauf beruhen, daß das Schwermetall in verschiedenen Wertigkeitsstufen auftreten und sich somit als Elektronenüberträger bei Redoxprozessen betätigen kann. Solche Schwermetallionen bringen Katalysen zustande, zu welchen die Wasserstoffionen unfähig sind. Um derartige Schwermetallkatalysen handelt es sich hier nicht, sondern wir möchten zeigen, daß Metallionen auch infolge ihrer Natur als saure Komplexpartner in gleicher Weise wie Wasserstoffionen Reaktionen beschleunigen können. Zu derartigen Katalysen sind naturgemäß auch solche Metalle fähig, die nicht in verschiedenen Wertigkeitsstufen auftreten können.

Bei der Beschäftigung mit den Farbstoffen vom Typus des Murexides haben wir die katalytische Aktivität des  $Ca^{+2}$  bei der hydrolytischen Spaltung des gelben Methindiharbiturates IV bemerkt und eindeutig beweisen können. In der Literatur ist der erste Fall einer derartigen Katalyse von K. J. PEDERSEN beschrieben worden, der zeigte, daß  $Cu^{+2}$  die Geschwindigkeit der Bromierung von Acetessigester infolge leichter Komplexbildung mit dem Substrat erhöht<sup>24</sup>. Noch schöner ist der Fall der Bromierung von Carbäthoxy-cyclopentanon, die sowohl durch Wasserstoffionen als auch durch eine große Zahl verschiedener Metallionen beschleunigt wird<sup>25</sup>. Es ist somit wohl kein Zweifel mehr möglich, daß die Metallionen auch in bezug auf katalytische Aktivität sich nicht von den Wasserstoffionen unterscheiden.

<sup>24</sup> K. J. PEDERSEN, Scand. Chim. Acta 2, 253 (1948).

<sup>25</sup> Privatmitteilung PEDERSEN.

Es wäre merkwürdig, wenn bei vielen Lebensprozessen derartige Katalysen durch die verschiedensten Metallionen keine Rolle spielen würden. Es gibt auch bereits eine Reihe von Anhaltspunkten, daß dem wirklich so ist<sup>26</sup>. Bei der zukünftigen Betrachtung

<sup>26</sup> E. BAMANN, Naturwiss. 28, 142, 252, 535 (1940); Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 1263 (1937); Biochem. Z. 293, 1 (1937); ROCHE, Helv. Chim. Acta 29, 1253 (1946).

## Zur neueren Entwicklung der Kunststoffe<sup>1</sup>

Von Dr. OTTO JORDAN, München

Die Kunststoffe mit Einschluß der Lackrohstoffe sind erst relativ spät in der Schweiz zu größerer technischer Erzeugung gelangt. Das hat tiefere Gründe. Als der alte SCHAAL in Feuerbach in den achtziger Jahren den Harzester fand, als BLUMER bzw. sein Chemiker MEYER um 1906 die ersten Lackphenollharze herausbrachte und 1908 BAEKELAND die Härbarkeit der Phenoplaste unter Hitze und Druck entdeckte, da waren die benötigten Rohstoffe ziemlich reichlich vorhanden oder doch in gewissem Umfange zu beschaffen, und es war die Einführung vor allem eine Frage der Gewöhnung der konservativen Verbraucher — und wir Europäer sind ja immer etwas konservativ gewesen — an die so völlig neuartigen Eigenschaften und die Verarbeitungstechnik der neuen Kunststoffe.

Als dann aber die Griesheimer Kollegen im Jahre 1912 das Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat und Chloracetat fanden, als KRONSTEIN mit dem an sich schon bekannten Polystyrol sich beschäftigte und RÖHM das Methacrylat fand, da war an eine schnelle Auswertung solcher Arbeiten nicht zu denken, weil geeignete preiswürdige Rohstoffe dafür fehlten, die von der Kohle oder dem Erdöl hätten herkommen müssen. Für die Schweiz, welche weder Kohle noch Erdöl hat, war deshalb dieses Gebiet zunächst recht fernliegend.

Erst die großtechnische Entwicklung der Acetylenchemie, der Hydrierung und Gaskatalyse, welche aus anderen Notwendigkeiten heraus entsprang und bezeichnend für die Zeit zwischen den beiden Weltkriegen ist, schuf die Voraussetzung für eine erfolgreiche technische Bearbeitung der Kunststoffe und Lackrohstoffe und ihre weitere wissenschaftliche Durchbildung. An ihr haben dann die meisten industriell entwickelten Länder Anteil. Aus Deutschland kamen die Hauptentwicklungen der Acetylenchemie, der Hydrierung, an Kunststoffen Vinylchlorid, Vinylacetat, Acrylprodukte und Methacrylate, das erste großtechnische Polystyrol, die Polyurethane und die

derartiger Vorgänge sollte man deshalb nicht immer nur dem pH die alleinige Aufmerksamkeit schenken, sondern auch an die pM-Werte denken. Heute stehen die Methoden teilweise schon zur Verfügung, derartige pM-Werte zu messen, und die Schaffung von Metallpuffern ermöglicht es, biologisch wichtige Prozesse nicht nur bei konstanten pH-Werten, sondern auch bei konstant gehaltenen pM-Werten zu untersuchen.

Polyvinylchloridfaser, die Kunstkopale, die Lackharnstoffharze, wesentliche Schritte der Ölveredelung und viele andere; in England erschien der erste Chlorkautschuk, das Polyäthylen und die Perylenfaser; aus Amerika kamen die großtechnische, vor allem ingenieurseitig entwickelte aliphatische Gaschemie, ferner die Polyvinylacetale, viele Alkydharze, Maleinsäure, das Chloropren, Nylon, Silicone, Tetrafluoräthylen; aus der Schweiz schließlich die Anilinharze, Melaminharze, mancher Anstoß in der Cellulosechemie, ferner wirkten hier die großen Wissenschaftler des Kunststoffgebietes, K. H. MEYER und STAUDINGER.

Seitdem durch den ersten Weltkrieg das wirtschaftliche Gleichgewicht gestört war, arbeiteten die verschiedenen Industrieländer unter dem Zwange jeweils besonderer Verhältnisse: Deutschland aus Mangel an Überseerohstoffen, namentlich Erdöl, trocknendem Öl, Kautschuk und Fasern; Amerika aus dem Zwange, die vielen vorhandenen Erdgase für die Treibstoffherzeugung und Chemie zu verwerten; die Schweiz, weil sie mangels eigener Rohstoffe aus kleinen Mengen importierter Rohstoffe mit eigener Arbeit möglichst hochwertige Endprodukte zu erzeugen gezwungen war.

So sehr verschieden diese treibenden Kräfte waren und so verschieden auch die Rohstoffmöglichkeiten liegen, so darf man doch ohne Übertreibung sagen, daß die Zeit der zwanziger und dreißiger Jahre eine Zeit der gegenseitigen Befruchtung der internationalen Wissenschaft auf dem Gebiete der Kunststoffe und ihrer Vorprodukte in den verschiedenen Ländern war, und daß zugleich die Pionierarbeit geleistet wurde, welche den gewaltigen Aufschwung der Kunststoffchemie in den vierziger Jahren vorbereitete.

Fast alle diese Arbeiten liegen nun vor der Welt offen, jeder kann sie auswerten und weiterentwickeln und dies geschieht dort am leichtesten, wo die Rohstoffbasis am günstigsten, die Forschungsmöglichkeit am besten und der Verbraucherbedarf am größten ist. Diese Entwicklung wird vielseitige Umschichtungen auf den Weltmärkten zur Folge haben.

<sup>1</sup> Vortrag, gehalten vor der Basler chemischen Gesellschaft am 15. September 1948.

Ehe wir auf die Kunststoffe selbst übergehen, sei eine kurze Betrachtung der Rohstoffentwicklung gestattet. Die heute in den verschiedenen Ländern verwendeten Kunststoffe sind weitgehend die gleichen; ihre Urstoffe sind vor allem Acetylen, die niederen Olefine, Benzol und seine Homologen, Naphtalin, Methan und Kohlenoxyd. Man hat gelernt, viele davon ineinander umzuwandeln, und kann deshalb die gleichen Kunststoffe ebensowohl aus Kohle über Carbid, Hydrierung, Verschmelzung oder Verkokung als auch aus Erdöl und Erdgas herstellen. Die billige großtechnische Herstellung dieser Vorprodukte und damit auch der Kunststoffe wird also dort am erfolgreichsten sein, wo diese Ausgangsstoffe am billigsten sind. Nun haben Amerika und Rußland bei weitem die größten und billigsten Erdöl- und Erdgasquellen, sie haben ferner reichlich Kohle und gärungsfähige Landwirtschaftsprodukte, dazu billige elektrische Energie. International gesehen, werden sie deshalb in Zukunft auf den Weltmärkten führend sein können; allerdings fallen die Russen auf überschaubare Zeit deshalb aus, weil sie in der Chemie-Entwicklung, der Elektrotechnik und Apparatebautechnik sowie der Verkehrserschließung zu weit zurück sind. Für Amerika dagegen bestehen sehr günstige Aussichten, wenn auch dort der Ausdehnung gewisse Grenzen gezogen sind. Diese ergeben sich daraus, daß bei dem unvorstellbaren Aufschwung der amerikanischen Industrie-Erzeugung in den letzten Jahren das Land selbst vielfach nicht mehr genügend Rohstoffe, besonders Erdöl und Kohlenwertstoffe, aufbringen kann, um seinen Rohstoff- und Energiebedarf voll zu decken. Deshalb muß es sich in der Welt nach neuen Rohstoffquellen umsehen, sei es, daß man überseeisches Erdöl erschließt, sei es, daß man Erdgas durch Fernleitungen an die Verbrauchszentren heranbringt, sei es, daß man Kohle in schlecht abbaufähigen Flözen im Boden selbst unter Ableitung nur der Kohlenwertstoffe verkokt oder Braunkohle und Ölschiefer abbaut und umarbeitet. Alle diese Maßnahmen bedeuten aber eine gewisse Verteuerung der als Kunststoffrohprodukte dienenden Gase und deren Preisniveaus werden sich langsam gegeneinander neu einpegeln müssen.

Zurzeit kommt in Amerika praktisch alles Äthylen und seine Homologen aus Erdöl oder Erdgas, nur wenig aus Kohlendgasen, aus denen an der Ruhr Äthylen hauptsächlich gewonnen wurde. Benzol und Toluol sind nicht nur Kohlenwertstoffe, sondern entstammen in zunehmendem Maße dem Erdöl. Nur dadurch sind sie der ungeheuer gestiegenen Nachfrage einigermaßen gerecht worden. Phenol, bedeutender als je zuvor, wird zu 80 % synthetisch erzeugt, ist daher preislich nicht so durch die Preissteigerung erfaßt, während Kresol, dessen alleinige Quelle der Teer ist, sehr teuer und knapp bleibt. Naphtalin ist durch den nahezu unbegrenzten Bedarf an Phtal-

säure stark verteuert; neuerdings wird Phtalsäure daher aus o-Xylol des Erdöles katalytisch gewonnen. Außerdem arbeitet man an neuen Verfahren, die Oxydation von Naphtalin katalytisch in flüssiger statt in Gasform durchzuführen. Carbid ist dagegen relativ teuer und wird nur beschränkt zur Synthese herangezogen.

Neben den von Kohle und Erdöl ausgehenden Rohstoffen halten sich in Amerika vor allem noch die Gärungslösungsmittel in gewissem Umfange, dagegen steigt das aus Haferschalen und Maiskolben gewonnene Furfural immer mehr an Bedeutung; es wird in zunehmendem Maße ein wichtiges Zwischenprodukt für Nylon neben seinen vielen Verwendungen als selektives Lösungsmittel. Im allgemeinen sind im übrigen die Gärungsprodukte selbst aus billiger Melasse den aus Kohle und Erdöl erhältlichen Vorprodukten preislich unterlegen; deshalb stellt man im Frieden Butadien aus Erdöl und Erdgas und nicht mehr aus Gärungsalkohol her.

Im Gegensatz zu Amerika war in Deutschland der fast alleinige Urstoff für Kunststoffe die Kohle, die über Carbid, Verkokung, Verschmelzung und Hydrierung die verschiedenartigsten Vorprodukte liefern mußte. Damit lag und liegt Deutschland für den Weltexport preislich in zahlreichen Fällen nicht mehr konkurrenzfähig. Nur die auf das höchste verfeinerte und nun so ganz zerschlagene Verbundwirtschaft hat der deutschen Kunststoffchemie bis zum Zusammenbruch ihre führende Stellung in der Welt bewahrt, die in Zukunft auch nur annähernd wieder zu gewinnen völlig unmöglich ist.

Die für die Zukunft in Deutschland einzuschlagenden Wege sind dadurch schon vorgezeichnet und es genügt, hier auf die REPPE-Chemie und die BAYER-Arbeiten zu verweisen.

Ebenso und in noch stärkerem Maße wird die Schweiz, der auch noch die Kohle und das gärungsfähige Getreide fehlt, danach trachten müssen, mit wenig umfangreichen, sehr durchgebildeten Apparaturen und Verfahren aus wenig Vorprodukten viel an höchstwertigen Fertigerzeugnissen zu gewinnen und durch billigere Arbeitskräfte und verfeinerte sehr geschickte Arbeiter, die ja hier vorhanden sind, Methoden zur Anwendung zu bringen, welche den Vorsprung ausgleichen, den Amerika im Urstoffpreis und der Massenfertigung nun einmal besitzt. Hochwertige, so erzeugte Spezialitäten werden immer die amerikanische Massenerzeugung ergänzen können.

Wir betrachten nun die Lage der wichtigsten Kunststoffe. Im Vordergrund steht in Amerika das Polystyrol, uns in Europa als das Spritzgußmaterial par excellence bekannt. Es war vorzüglich, aber teuer. Wir spritzten Formkörper bis maximal 250 g Gewicht, Spezialtypen — namentlich Mischpolymerisate mit Acrylnitril und Vinylcarbazol er-

gaben gegen kochendes Wasser beständige Gegenstände —, wir spritzten ferner Buchdrucklettern usw. und walzten Filme unter gleichzeitigem Recken, wobei das Styroflex für elektrotechnische Spezialzwecke höchste Bedeutung bekam. Nur kleine Mengen wurden für Speziallacke eingesetzt. Diese Mischpolymerisate und Lettern macht man in Amerika noch nicht, zumal Carbazol nicht isoliert wird, dagegen arbeitet man über Styrol + Acrylnitril und erzeugt auch styroflexartige Folien.

Das deutsche Polystyrol konnte sich auf den Weltmärkten nur schwer gegen amerikanische Celluloseacetate einführen. Acetatseidenabfälle ergaben billigste Spritzpulver und die glasklaren und in Deutschland wegen Mangel an geeigneten Linters lange Zeit nicht in Klarheit und Zähigkeit nachstellbaren Spritzgußmassen beherrschten die Exportmärkte. Wir glaubten von Anfang an, daß gleichwohl die höherwertigen Artikel eines Tages aus Polystyrol gefertigt werden würden.

Dies ist in Amerika erst in den letzten zwei Jahren zur Tatsache geworden, seitdem die großtechnische Erzeugung des Polystyrol zu einem wahren Massenartikel gemacht hat, der billiger als Celluloseacetat ist und in Zukunft noch beträchtlich billiger werden kann, wobei die Amerikaner eigene, an sich nicht neue Polymerisationsverfahren anwenden. Die deutschen Verfahren halten sie für elegant, aber für ihre Verhältnisse zu teuer. Dadurch ist der Celluloseacetatverbrauch für Spritzguß beträchtlich zurückgegangen. Das Acetat zeigt in manchen Eigenschaften — vor allem Zähigkeit und Schlagfestigkeit — manche Vorteile, fällt aber doch in der Wärmebeständigkeit und Wasserfestigkeit, zum Teil auch im «Griff» ab, von den elektrotechnischen und chemikalienresistenten Eigenschaften zu schweigen. Deshalb setzt sich in den feuchtheißen Ländern, zu denen schließlich auch die USA zu rechnen sind, das Polystyrol bei entsprechenden Preisen schnell durch. In Ländern mit gemäßigttem Klima, wie der Schweiz, wird man zweifellos in vielen Fällen andere Maßstäbe anlegen und jedenfalls für Acetylcellulosepulver einen recht befriedigenden Markt aufbauen und halten können, zumal wenn weitere Weichmacher gefunden werden und der Preis günstig liegt.

Man spritzt in Amerika Formkörper bis zu 80 Unzen Gewicht, d. h. über 2 kg, aber nicht ohne Schwierigkeiten bei der Nahtbildung. Beim Einspritzen des Kunststoffes sinken Druck und Temperatur, und die Fließfähigkeit und Verschweißung an den Nahtstellen läßt oft zu wünschen übrig. Hier besonders merkt man, wie wenig wir über den Zustand der Kunststoffmolekeln in der Schmelze und beim Erstarren im Grunde noch wissen, und wie wenig wir die zurzeit als gegeben anzunehmenden Eigenschaften durch Vergütung usw. beeinflussen können.

In der Metallurgie hat man es mit kristalloiden definierten Systemen und Eutektika zu tun, so daß man Temperaturen, Vergütungen und standardisierte Eigenschaften relativ leicht auch beim Verarbeiter trottelfest («foolproof») handhaben kann. Ganz anders ist der feste Zustand der Kunststoffe. Wir wissen, daß die Masse aus Makromolekeln, aus Micellen oder aus Solvaten besteht, daß die Moleküle faltbar und orientierbar sind, und daß von der jeweiligen Molekellagerung die mechanischen Eigenschaften weitgehend abhängen. Die Schwankungen der Eigenschaften sind aber bei fast gleicher Verarbeitungstechnik in den Verarbeitungsmaschinen zum Beispiel beim Spritzguß viel größer als bei Metallen, und wir wissen über die Veränderung der Molekularform in Abhängigkeit von den Verarbeitungsbedingungen noch recht wenig. Man kommt daher bei Vergleichen von Versuchsergebnissen sehr leicht zu Trugschlüssen. Deshalb sei auch hier angeregt, bei allen wissenschaftlichen Veröffentlichungen über Zustand und Eigenschaften fester Kunststoffe jeweils genauestens die Arbeitsbedingungen der Herstellung der Formkörper anzugeben. Sie bedingen die Lagerung der Makromolekeln und deren Festlegung durch Molekollagerungskräfte, und man kann bei abweichend hergestellten verschiedenen Proben gemessene Werte nicht vergleichen, auch mit statistischen Methoden kaum auswerten.

Es begegnet hier, daß die auf die Form und Assoziation oder Solvatation der Makromolekeln gerichteten Betrachtungen von KURT HANS MEYER und STAUDINGER, wenn man stets auf sie zurückgeht, das Verständnis weiterführen als ein großes statistisches Material und Zustandsschemata aus nicht exakt kontrollierter Verformung, wie man es in ausländischen Arbeiten oftmals noch findet. Die manchmal drüben geübte Methodik, eine große Zahl von Einzelmessungen bei nicht schärfst kontrollierter Herstellung durchzuführen, statistisch-mathematisch auszuwerten und daraus schematische Bilder für die Moleküllagerung im festen Kunststoff zu skizzieren, steht in einem gewissen Gegensatz zu den durch die genannten Forscher und durch wertvolle Messungen von BLOM entwickelten Anschauungen und Arbeitsweisen. In vielen Fällen wurde festgestellt, daß man mit der begrifflich zugänglicheren Art der konkreten Vorstellung in Europa bei manchen praktischen Kunststoffproblemen leichter die Lösung findet als auf mathematisch-statistischem Wege, der für andere Probleme natürlich seinen vollen Wert behält.

Von neueren Entwicklungen des Polystyrols seien Fäden, Borsten und Seide sowie ganz planliegende Folien aus Polystyrol für Spezialzwecke erwähnt. Es ist auch in Amerika nicht gelungen, die Haarrißbildung beim Stoßen zu verhindern.

Entwicklungsreich sind Arbeiten, Styrol und Alphamethylstyrol für Mischpolymerisate heranzuziehen, ferner Styrol - Maleinsäure, Styrol - Maleinsäureestergemische, welche vor allem mit Glasfäden unter niederem Druck durch Erwärmen auskondensieren und neuartige Materialien bilden, und schließlich sind wichtig die styrenierten Öle. Schon Anfang der dreißiger Jahre hat EIBNER in München in den Olovinen Vinylacetat in Standöle einpolymerisiert. In drei IG-Patenten wird auch die Polymerisation gewöhnlicher trocknender Öle zusammen mit Styrol, Vinylchlorid und Vinylacetat beschrieben, aber die ersten Produkte zeigten damals noch gegenüber den Alkydharzen einige Mängel und die Arbeiten sind wegen des hohen Gehaltes an ausländischen Ölen dann liegengeblieben. Jetzt haben England und Amerika solche Mischpolymerisate auf Styrolbasis durchgebildet. Man rühmt ihnen große zähe Härte, Trockengeschwindigkeit und Dauerhaftigkeit nach, sie bleiben lösungsmittelquellbar oder löslich.

Überragende Bedeutung hat ferner Polyvinylchlorid. Bei einer USA-Produktion von ca. 135000 Tonnen im Jahr erzeugte Deutschland maximal im Kriege 35000 Tonnen und zurzeit Westdeutschland unter 3000 Tonnen. In Europa hatten wir hauptsächlich Polyvinylchlorid aus Emulsionspolymerisation in Typen von verschiedenem K-Wert für Hart- und Weichverarbeitung entwickelt. Die Ware war hauptsächlich anorganisch, d. h. mit Soda, stabilisiert, weitere Licht- und Wärmestabilisatoren waren in Vorbereitung. Für Weichmacher für Polyvinylchlorid hatte sich etwa folgende Regel herausgebildet: Weichmacher vom Estertyp, welche bei verschiedenen Temperaturen eine nur wenig abweichende Viskosität besitzen, also eine flache VT-Kurve aufweisen, sind, soweit sie gute Löser für Polyvinylchlorid sind, nach LEILICH besonders günstig, da sie Massen ergeben, deren mechanische Eigenschaften über einem besonders weiten Temperaturbereich nur wenig voneinander abweichen, welche also sehr kältebeständig sind. Man kann mit solchen Weichmachern, von denen man ziemlich wenig braucht, besonders hochwertige Elektroisoliermaterialien herstellen. Für eine Vielzahl von Verwendungen muß man dagegen solche Weichmacher mit anderen, welche eine steile VT-Kurve besitzen, kombinieren und so die Massen der jeweiligen Verwendung optimal anpassen. Nicht ausgeschaltet wird dadurch die Wanderung der Weichmacher in mit dem Kunststoff sich berührenden Lacken oder anderen Massen.

Auf Grund solcher Überlegungen und von Arbeiten über die Lösegeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur waren auch die Polyvinylchloridpasten entstanden, Dispersionen von viel Kunststoff in wenig Weichmacher, welche erst bei erhöhter Temperatur gelieren und die endgültigen Form-

körper mit guten mechanischen Eigenschaften bilden.

Für glasklare Erzeugnisse wurden Mischpolymerisate mit Acrylat oder Maleinat verwendet. Solche mit Vinylacetat hatten nur untergeordnete Bedeutung. Auf Grund dieser Gesichtspunkte war es gelungen, die Verarbeitungstechnik und Verwendung der Polyvinylchloridmassen in weiteste Gebiete zu lenken und dabei zumindest befriedigende Durchschnittsqualitäten zu erzielen.

In Amerika hat man auf Grund der deutschen Erfahrungen die Emulsionspolymerisation beibehalten; Perlpolymerisation begegnet man selten. Dagegen wird grundsätzlich anders stabilisiert mit Hilfe gemischt-organischer Stabilisatoren, die zumindest gegen Verfärbung bei längerer Wärme-Einwirkung Verbesserungen bringen und gegen Licht schon beachtlich schützen. Die Entwicklung ist hier in schnellem Fluß, und man beobachtet ein Grundprinzip der amerikanischen Entwicklung. Wenn es jemandem gelingt, eine Verbesserung zu bringen, beispielsweise bei einem Mangan-trockenstoff eine Verbesserung der Farbzahl um 1° der Farbskala, so ist nach einer ziemlich kurzen Übergangszeit das bisher etwas geringere Standardmaterial kaum noch verkäuflich, gleichgültig, ob der Unterschied für den Verwendungszweck von Bedeutung ist oder nicht. Ein wesentlicher Gesichtspunkt der Fertigung ist Arbeitssicherheit und je höher der Standard der Rohstoffe gestellt wird, um so mehr mögliche Fehlerquellen schließt man aus.

Weiter werden in Amerika in viel größerem Maße Mischpolymerisate mit 6—25% Vinylacetat verwendet, deren Verarbeitung im Extruder oder auf der Walze eine etwas leichtere ist, und aus denen man auch wunderbar glasklare Formkörper sieht.

Bei den Weichmachern ist die Tendenz nach höchst siedenden Weichmachern unverkennbar. Die Spitze hält Dioctylphthalat, ferner Benzylbutylphthalat, Acetyl-Ricinussäureester, Octyl-Arylphosphate, Octyladipat und -sebazat.

Es gibt in Amerika auch weichgummiartige Weichmacher, welche wenig wandern: die Paraplexe der G-Reihe. Die Verarbeitung auf Walzen und Extrudern ist ähnlich wie bei uns, die Extruder sind zum Teil wesentlich verfeinert. In der Nachbehandlung der Folien durch Mehrfarbeneffekte, Bedrucken und Einpressen von Spezialmustern sind die Amerikaner erstaunlich vorangeschritten.

Die Polyvinylchloridpasten führen sich nunmehr unter der Bezeichnung Plastisol ein und ergänzen die Organosole, in denen man Vinylpulver + Weichmacher in nicht lösenden flüchtigen Lösungsmitteln zu hochkonzentrierten Dispersionen verteilt. Es ist in diesen Fällen dann erforderlich, die damit erzeugten Überzüge in Trockenöfen bei 160° auszugelieren; für viele Zwecke richtet man sich hierauf ein in Er-

gänzung der früher nur bis 120° gehenden Trockenöfen.

Bei dem ungeheuren Umfang der Polyvinylchlorid-erzeugung ist es bemerkenswert, daß die sogenannte Hartverarbeitung ohne Weichmacher nur untergeordnete Bedeutung hat, und daß die deutsche Kunststoffschweißtechnik vorerst noch nicht in größerem Umfang geübt wird, aber sehr großes Interesse hat. Insgesamt ist das Polyvinylchloridgebiet trotz seiner heutigen überragenden Bedeutung immer noch im Aufbruch und läßt Raum für neue Techniken und Verwendungen. Die Lackverwendung ist noch einseitig, und es ist durchaus zu erwarten, daß weitere Steigerungen kommen. Da Möglichkeiten bestehen, daß sich mittlere Verbraucher Polyvinylchlorid nach besonderem Verfahren selbst in einfacher Weise herstellen, ist auch hier Platz für weitere Spezialisierung. Auch für die Schweiz wird unzweifelhaft dieses Gebiet in weitestem Sinne wesentlich größere Bedeutung erlangen können.

Die Hartverarbeitung von Polyvinylchlorid leidet im wesentlichen an der ungenügenden Wärmebeständigkeit, und deshalb hat sich für Platten und Rohre das Polyvinylidenchlorid stärker eingeführt, das ja kochfest ist. Das Ziehen von Formkörpern in Extrudern begegnet aber einigen Schwierigkeiten, und an den in eigenartiger Weise hergestellten Rohren zeigen sich schon mit warmem Wasser unter Umständen gefährliche Alterserscheinungen. Die Schweißbarkeit ist umstritten, und dies scheint mindestens teilweise mit der geringeren Stabilität zusammenzuhängen, die deshalb drüben nicht gerne erwähnt wird, weil ja die meisten Verarbeitungsapparaturen ohnehin verchromt oder säurefest sind. Einschränkend ist auch, daß wirklich geeignete Weichmacher fehlen und man nur Dispersionen lediglich plastifizieren kann.

Dagegen hat sich Polyvinylidenchlorid in Form einer kräftigen Faser eingeführt für abriebfeste Polstergewebe, namentlich in Autos, bei denen es neuerdings allerdings durch mit Kunststoffen veredelte, stark gewirnte Papiergarne eine beachtliche Konkurrenz erfährt.

Das Polyvinylidenchlorid ist somit im Vergleich zu Polyvinylchlorid ein begrenztes Produkt, das um so mehr leiden müßte, je mehr es gelingen würde, die Wärmebeständigkeit von Polyvinylchlorid zu steigern.

Polyvinylacetat ist einer der ältesten Kunststoffe. Im Gegensatz zu den vorerwähnten, wird dieses Produkt als Werkstoff kaum eingesetzt, da seine mechanischen Eigenschaften nur in einem viel zu engen Temperaturbereich gut sind. Dagegen ist es ein überaus vielseitiger Hilfsstoff, der in Lösung und Dispersion für Klebstoffe vielseitigste Anwendung findet, auch für Imprägnierungen Bedeutung hat. Die Emulsionsfarben, welche in Deutsch-

land so große Bedeutung für das Malergewerbe haben, sind in Amerika bisher mehr für industrielle Verarbeitung entwickelt, da die Holzhäuser und das abweichende Klima bisher die ölhaltigen Anstrichmittel begünstigten. Es sind aber auch hier Möglichkeiten offen. Dagegen ist Vinylacetat eine sehr bedeutende Komponente in der Mischpolymerisation mit Vinylchlorid in den Vinyliten.

Ferner ist es Rohstoff für die Polyvinylacetale. Diese sind, wie bekannt, das führende Bindemittel für splittersicheres Schichtenglas, das nach wie vor für Windschutzscheiben und Eisenbahnfenster ausschließlich und selbst für Autorück- und Seitenfenster vorzugsweise verwendet wird, obgleich für letztere das Temperglas (Sekurit) zugelassen ist. Dagegen hat dieses eine andere wichtige Anwendung gefunden, die Beachtung verdient: Man schreibt im gewerblichen Leben überall, wo eine Gefahr von Augenverletzungen auftreten könnte, das Tragen einfacher Temperglasbrillen vor und behauptet, dadurch Tausenden von Menschen das Augenlicht zu bewahren.

Darüber hinaus haben die Polyvinylacetale in organischen Lösungsmitteln und als Dispersion sehr erhebliche Bedeutung für flexible Unterlagen, namentlich Textilien und Papier, da ihre Überzüge in der Wärme klebfrei sind. Es gibt auch vorzügliche Kunstleder auf dieser Basis, selbst für Polsterungen. Leider sind diese Produkte in Europa bisher nicht richtig in Produktion gekommen.

Die Polyacrylate sind ebenfalls kein sehr geeigneter Kunststoff bzw. Werkstoff. Ihre Bedeutung beschränkt sich auf Speziallacke, Grundierungen und Emulsionen. Wenn sie nach den neuen deutschen Synthesen wesentlich billiger erzeugt werden können, dann ist mit einer beträchtlichen Steigerung zum Teil auf Kosten der Acetate zu rechnen. Dagegen wird dem Polyacrylnitril für Fasern und als Kunststoff große Bedeutung beigemessen.

Die Vinyläthyle stecken in den Kinderschuhen. Polyisobutylen hat wenige neue Entwicklungen, allenfalls sind die ölähnlichen Niederpolymeren zu erwähnen. Dagegen steht Polyäthylen in einer rapide zunehmenden Verwendung. Seine besonderen elektrischen Eigenschaften sind bekannt, die Schwierigkeiten der Verarbeitung ebenfalls. Man hat gelernt, beispielsweise Kabelumspritzungen und Schläuche unter kontrollierten Bedingungen durch offene Flämmchen oberflächlich nachzuschmelzen und damit Glätte und Vergütung zu erzielen, auch Polyäthylene im Spritzguß glatt zu verarbeiten. Sie werden daher auf einigen Gebieten dem Polyvinylchlorid Abbruch tun, ohne es jedoch ganz zu verdrängen, zumal sie nicht gut plastifizierbar sind. Die niederviskosen Typen von Wachsscharakter werden bearbeitet, sind aber noch nicht erhältlich. Sie haben Interesse, weil der Paraffinpreis dauernd steigt.

Von den spezifisch amerikanischen Kunststoffen seien die *Silicone* nur am Rande erwähnt. Sie würden eine Sonderbetrachtung erfordern. Das Tetrafluoräthylen, welches wir Europäer zunächst wegen des Preises mit so großer Skepsis betrachtet haben, zumal es sich nur äußerst schwer verarbeiten läßt, hat sich wegen seiner chemischen Indifferenz und elektrischen Eigenschaften neben den Siliconen einige Spezialgebiete erobert. Leider läßt sich das Produkt bis jetzt mit keinem Mittel verkleben, so daß auch seine Verarbeitung vielfach recht teuer ist.

Die Bedeutung der *Polyamide* auf dem Kunststoffgebiet nimmt schnell zu, vor allem der außerordentlichen Zähigkeit wegen. Die *Polyurethane* haben noch keine praktische Bedeutung, werden aber ebenso wie die ganze *REPPE*-Chemie sehr stark besprochen und bearbeitet.

Von den härtbaren Harzen seien nur erwähnt die *Melaminharze*, die zum Teil mit *Harnstoff* kombiniert für das Knitterfest- und Schrumpffestmachen von Baumwolle außerordentliche Bedeutung gewonnen haben. Es wird in einigen Jahren kaum noch einen Baumwollartikel geben, den man nicht auf diese Weise schrumpffest macht, wie überhaupt auf die bedeutende Entwicklung von Kunststoffprodukten zur Veredelung von Textilien hingewiesen werden muß. Daneben versucht man in der Ledergerbung, solche Harze durch Vermittlung z. B. von Glyoxal mit den Polypeptiden der tierischen Haut chemisch zu verbinden, worüber auch in Deutschland schon gearbeitet wurde.

Auf dem *Phenoplast*-Gebiet dagegen sind wohl entscheidende weitere Entwicklungen vor allem aus neuen deutschen Arbeiten zu erwarten. Über das Anlagerungsprodukt von Epichlorhydrin an *p,p'*-Dioxydiphenyldimethylmethan liegen noch wenig praktische Ergebnisse vor.

Aus den Ausführungen ist zu entnehmen, daß der große Auftrieb der Kunststoffchemie teilweise in Amerika später als in Deutschland gekommen ist, doch hat man gewaltig aufgeholt und gesehen, was in Deutschland durch Forschung und Team-Arbeit geleistet worden ist. Man verweist auch auf die Erfolge der Russen in einigen großen Staatslaboratorien, wobei an das *KAPITZA*-Verfahren erinnert sei. Man ist zu der Überzeugung gekommen, daß die gewaltige wirtschaftliche Vormachtstellung Amerikas nur durch laufende Forschungsarbeit größten Ausmaßes in Zukunft gehalten werden kann. Dieser Arbeit dienen große staatliche Laboratorien wie auch die Industrielaboratorien. Die Hochschul-institute sind modernst eingerichtet, und es kann eine kleine Firma an der Universität eine «*fellowship*» erwerben und ihre Aufgaben wissenschaftlich bearbeiten lassen. Die führenden Köpfe unter den Forschern wanderten früher, wie bei uns, meist in

leitende Verwaltungsstellen der Industrie ab, weil sie dort besser bezahlt wurden. Man hat das geändert; der wissenschaftliche Laborchef verdient ebensoviel wie der Werksleiter und steht ihm im Range gleich. Für die Forschung werden über 800 Millionen Dollar jährlich ausgegeben, viermal soviel wie 1939. Aus diesen Tatsachen werden wir Europäer auch in unseren ärmlichen Verhältnissen lernen müssen, weil es eine Existenzfrage wird, durch Forschung neue, verbesserte Produkte zu schaffen. Als vorteilhaft haben sich übrigens die Chemie-Ingenieure erwiesen, die den Chemiker ergänzen und von vornherein auf die chemische Apparatechnik hin ausgebildet werden; daß dadurch manchmal die mathematisch-statistische Denkart des Ingenieurs auch in chemische Probleme stark hineingetragen wird, ist allerdings meines Erachtens nicht immer nur von Vorteil.

Einen besonderen Hinweis verdient die Bedeutung der *Anwendungstechnik*. Hierin war die *IG Farbenindustrie Aktiengesellschaft* in Deutschland vorbildlich. Ähnlich wie an unseren Hochschulen die Verbindung von Forschung und Lehre das wissenschaftliche Leben lebendig gestaltete, verband die *IG* den technischen Kundendienst mit der Prüfung der Eigenschaften und Anwendung neuer Produkte, oft mit der Produktionskontrolle, mit der Überwachung der Märkte und der Verbraucherbedürfnisse, ferner mit der Prüfmethodik, Grundlagenforschung und Ausarbeitung neuer Anwendungsmethoden, wobei oft auch Ingenieure mit dem Chemiker zusammenarbeiteten. Faßt man alle diese Aufgaben in einer Laboratoriumsorganisation zusammen, so erhält man wertvollste Befruchtungen.

In Amerika hat man vielfach heute noch ganz andere Arbeitsteilungen, aber im letzten Jahre angefangen, die gleichen Gesichtspunkte in den Vordergrund zu stellen, zumal sich gezeigt hat, daß die Zahl der hierfür geeigneten Menschen, die ja nicht nur gute Chemiker, sondern auch gute Praktiker mit kaufmännischem Verständnis und einem Gefühl für technische Entwicklungen sein müssen, sehr gering ist und eine vieljährige Ausbildung unter Ansammlung einer Unsumme praktischer Erfahrungen erforderlich ist.

Man kann zu dem Eindruck kommen, daß der erste Sturm neuer Kunststoffe vorbei ist und die nächste Entwicklungsstufe die sein wird, Bestehendes technisch zu konsolidieren und neue Verwendungen bekannter Kunststoffe zu entwickeln. Zweifellos sind aber neue Produkte und wesentlich verbesserte Verfahren auch in den nächsten Jahren zu erwarten, wofür ein Beispiel die Schaffung neuer *Kunstkautschuke* auf Grund deutscher auf anderen Gebieten angewandeter Verfahren darstellt.

Das Kunststoffgebiet in Amerika hat ein Umsatzvolumen von rund 600 000 Tonnen im Jahr und stellt

auf allen Gebieten einen unentbehrlichen Bestandteil modernen industriellen Lebens dar, ist auch ein Ausfuhrfaktor erster Größe. Der gesamte amerikanische Chemie-Export beträgt 600 Millionen Dollar, wovon die Kunststoffe heute schon einen nicht unerheblichen Anteil haben, obwohl sie noch nicht den amerikanischen Bedarf ganz decken. Man sieht, daß die Chemie in ein Zeitalter der Kunststoffe und Leichtmetalle eingetreten ist. Durch diese neuen künstlich bereiteten und geformten Werkstoffe erfolgt ein weiterer Schritt vom traditionell natürlichen Werkstoff mit festumrissenen und allgemein bekannten Eigenschaften, wie Holz, Leder, Eisen und Stahl, zum Artifizialen, zu neuen Materialien mit neuartigen, ungewohnten Eigenschaften, mit denen sich noch kein fester Begriff und kein Form- und Eigenschafts-

gefühl für die Mehrzahl der Menschen verbindet. Man mag gegenüber z. B. Kunststofftaschen die traditionelle Ledertasche bevorzugen, man muß aber zugeben, daß die Kunststoffe nicht mehr die Verarbeitung und Erscheinungsformen alter Werkstoffe nachahmen, sondern eigene Wege gehen, ähnlich wie es beim Übergang vom Zinngeschirr zu Porzellan und Steingut erfolgte. Die Kunststoffe schaffen zugleich Arbeit für viele Tausende und heben das Lebensniveau der Menschen. Sie erfordern wissenschaftliche Forschung und Gemeinschaftsarbeit, die die Menschen einander näherbringt. Man muß ihnen daher nach den erschreckenden Anwendungen im Kriege eine große Aufgabe und Entwicklung für friedliche Zwecke unter Weiterbildung unseres abendländischen Kulturempfindens wünschen.

### Chronique Chronik Cronaca

Prof. Dr. HANS PALLMANN

Präsident des Schweizerischen Schulrates

Als im Laufe dieses Jahres bekannt wurde, daß Prof. Dr. ARTHUR ROHN endgültig entschlossen sei, von seinem seit 22 Jahren mit bewundernswerter Überlegenheit und nie erlahmender Tatkraft geführten Amt als Präsident des Schweizerischen Schulrates zurückzutreten, da waren es in unserem Schweizerlande nicht wenige, die sich mit einer gewissen Besorgnis fragten, wer wohl als Nachfolger auserkoren würde; denn die Persönlichkeit des Präsidenten ist dank seiner einzigartigen Stellung für die Gestaltung und die Tätigkeit der Eidgenössischen Technischen Hochschule entscheidend. Die am 10. Dezember durch den Bundesrat vorgenommene Wahl hat allseitig Befriedigung und vorbehaltlose Zustimmung erfahren. Prof. Dr. HANS PALLMANN ist wie sein Vorgänger ein Mann der Wissenschaft und, wie jener, entstammt er dem Kollegium der an der ETH wirkenden Professoren.

HANS PALLMANN wurde 1903 in Frauenfeld geboren. Nach bestandener Maturität und, mit dem Diplom der landwirtschaftlichen Schule Cernier versehen, studierte er während der Jahre 1922/27 an der landwirtschaftlichen und an der naturwissenschaftlichen Abteilung der ETH mit Abschluß als diplomierter Fachlehrer für Naturwissenschaften. Es folgte eine Reihe von Jahren, während welchen er als Assistent in dem damals von Prof. Dr. GEORG WIEGNER geleiteten Agrikulturchemischen Institut der ETH tätig war. Als solcher erwarb er im Jahre 1929 den Dr. sc. nat. mit einer Promotionsarbeit, betitelt: «Die Wasserstoffionenaktivität in Dispersionen und kolloiddispersen Systemen.» Eine bemerkenswerte Ergänzung erfuhr der Studien- gang des jungen Forschers durch einen vorübergehenden Aufenthalt in Britisch- und Holländisch-Indien. 1932 habilitierte Dr. PALLMANN, in der durch die WIEGNERsche Schule gegebenen Richtung fortschreitend, in spezieller Agrikulturchemie mit einer Habilitationsschrift über die Böden der Schweiz. Mit der Ernennung zum a. o. Professor für spezielle Agrikulturchemie im Jahre 1935 übernahm HANS PALLMANN das mit einer Lehrverpflichtung in anorganischer und organischer Chemie verbundene agrikulturchemische Institut des in den Ruhestand getretenen Prof. Dr. ERNST WINTERSTEIN. Am 14. April 1936 starb unerwartet und von

vielen betrauert Prof. Dr. GEORG WIEGNER. Ein großer Teil des aus seinem Wirkungsfeld stammenden Erbes fiel an PALLMANN, der nimmehr als ordentlicher Professor für allgemeine Agrikulturchemie die Leitung der früher getrennt marschierenden Institute WINTERSTEIN und WIEGNER in einer Person vereinigte. Seine sich schon vorher in vollem Fluß befindliche Forschungs- und Lehrtätigkeit erfuhr damit eine nach den verschiedensten Richtungen gehende Ausweitung und Vertiefung. Bereichernd wirkten zahlreiche Studienreisen besonders bodenkundlicher Natur in europäischen Ländern und in Nordafrika. In den Jahren 1942/46 amtierte Prof. PALLMANN als Vorstand der Abteilung für Landwirtschaft an der ETH. Als solcher bewies er seine große organisatorische Begabung. In seine Amtsperiode fiel die Gründung der die Abteilung für Landwirtschaft ergänzenden Spezialrichtung in Agrotechnologie; für ihr Zustandekommen hat sich Prof. PALLMANN mit unermüdlichem Eifer eingesetzt. Im Jahre 1947 wurde Prof. PALLMANN mit seltener Einmütigkeit zum Rektor der ETH gewählt, als welcher er rasch in engste Verbindung mit den Dozenten und Studierenden aller Abteilungen der ETH gelangte. Schon als Rektor hatte er Gelegenheit, die Interessen der Hochschule in vielgestaltiger Weise nach außen hin zu vertreten.

Mit der Annahme der Wahl zum Präsidenten des Schweizerischen Schulrates nimmt Prof. PALLMANN von einem schönen, ihm ans Herz gewachsenen Forschungs- und Lehrgebiet Abschied.

Etwas willkürlich lassen sich in der bisherigen Forschungstätigkeit Prof. PALLMANNs drei Hauptgebiete auseinanderhalten:

1. Die B o d e n k u n d e, die, wie schon im WIEGNERschen, so auch im PALLMANNschen Institut eine zentrale Stellung einnahm. Indem von ihr zur Pflanzensozio- logie eine tragkräftige Brücke geschlagen wurde, konnte ihr in fruchtbarer Zusammenarbeit mit J. BRAUN-BLANQUET und mit P. HAFFTER eine durch gänzlich neue Ziele und Methoden gekennzeichnete Forschungsrichtung (Bodentyp und Pflanzensoziologie) gegeben werden. Besondere Aufmerksamkeit widmete PALLMANN ferner der Analyse und Klassifizierung der schweizerischen B o d e n t y p e n, die u. a. zur Aufstellung einer Bodenserienkarte der Schweiz führte (Mitarbeiter H. GESSNER). Im Laufe der Jahre erkannte und verwendete PALLMANN

als ein bestimmendes Klassifikationsmerkmal von allgemeiner Bedeutung die Filtrationsverlagerung Ängström- und kolloiddisperser Teilchen im Bodenprofil, womit er der Bodenklassifikation ein gänzlich neuartiges Gepräge verlieh (Mitarbeiter: J. GEERING, E. FREI u. a.). Weitere Untersuchungen galten dem Humusproblem, umfassend die Verteilung der organischen Bodensubstanz im Profil, kolloidchemische Reaktionen unter Einbeziehung von Modellschubstanzen (wie Lignin und Graphitoxyd) sowie Klassifikation der Humusarten (Mitarbeiter: A. SCHMUZIGER, E. JUNKER, H. HAMDI, H. PERRENOUD, H. ZADMARD, E. FREI). Hervorzuheben sind alsdann die gänzlich neuartigen und einfachen, von der Schule PALLMANN ausgearbeiteten Methoden der Bestimmung ökologischer Faktoren im Boden, wie die auf der Inversion gepufferter Rohrzuckerlösungen beruhenden Temperaturmessungen und die im Abbau von Eiweiß- und Cellulose-Testschüüren zum Ausdruck kommende biologische Bodenaktivität (Mitarbeiter: E. EICHENBERGER, A. HASLER, F. RICHARD).

2. Kolloidchemie und Chemie makromolekularer Stoffe. Die in diese Forschungsrichtung fallenden Arbeiten PALLMANNs befassen sich mit der Aktivität der an kolloiden Teilchen haftenden Ionen (Suspensionseffekt), mit dem Basenaustausch und mit der Hydratation, Quellung und Permeabilität kolloider Stoffe. Besonders eingehend gestalteten sich die Untersuchungen betreffend die Struktur sowie das physikalische und chemische Verhalten von Pektinstoffen (Viskosität, Strömungsdoppelbrechung, Stabilität der Pektinmakromoleküle gegenüber Säuren, Alkali, Oxydationsmitteln und Enzymen sowie Eigenschaften von Pektinderivaten). In die gleiche Forschungsrichtung gehören auch die Untersuchungen über das Lindwerden der Weine, die in mühsamer Arbeit zu einigen bemerkenswerten Ergebnissen im Sinne einer Abklärung dieser eigenartigen Erscheinung führten (Mitarbeiter: H. DEUEL, E. GRAP, E. EICHENBERGER, CH. GODET, L. MARTIN).

3. Allgemeine Agrikulturchemie, Verschiedenes. Im Zusammenhang mit seinem Unterricht in Agrikulturchemie bearbeitete PALLMANN vollständig neu die bekannte, seinerzeit von G. WIEGNER verfaßte «Anleitung zum quantitativen Agrikulturchemischen Praktikum». Hinzuweisen ist ferner auf die aufschlußreichen, in praktischer Beziehung sehr wertvollen Untersuchungen über die Ursachen und Folgen der Heustockgärung und Heustocküberhitzung (Mitarbeiter: G. LAUPFER, O. DÖNZ und K. HÜNT).

Von den weiteren, zahlreichen, dem PALLMANNschen Institut entstammenden und hier einzuordnenden Untersuchungen erwähnen wir noch diejenigen, die sich auf folgende Arbeitsgebiete beziehen: Holzchemie und Holzverzuckerung, Solaningehalt der Kartoffel, Weinanalyse, chemische Veränderung des Apfels am Baum und während der Lagerung, Verwertung von Abwasser als Düngemittel und flammenspektroskopische Analyse nach LUNDEGÄRDH.

Aus dem von Prof. PALLMANN geleiteten Agrikulturchemischen Institut sind eine reiche Fülle von Vorträgen und Publikationen hervorgegangen. Neben über sechzig eigenen Veröffentlichungen zählen wir mehr als zwanzig Promotionsarbeiten und zahlreiche weitere Veröffentlichungen der Mitarbeiter. Eine glückliche Veranlagung und eine gründliche Ausbildung haben es Prof. PALLMANN ermöglicht, seiner wissenschaftlich und praktisch gerichteten Forschungsarbeit ein durchaus eigenartiges, gut fundiertes Gepräge zu verleihen.

Vom In- und Auslande sind die Forschungsweise und der aus dieser herausgewachsene Forschungserfolg Prof. PALLMANNs voll anerkannt worden. Es beweisen dies zahlreiche

ihm zuteil gewordene Ehrungen und Berufungen: 1935 Ruf an die Reichsuniversität Königsberg als ordentlicher Professor für Agrikulturchemie. — Seit 1936 Mitglied des Vorstandes der Internationalen Bodenkundlichen Gesellschaft und der Internationalen Kolloid-Gesellschaft. — 1939 Ernennung zum auswärtigen Mitglied der Königlichen Schwedischen Akademie für Landwirtschaft. — 1940/44 Präsident der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie. — 1947 Ernennung zum auswärtigen Mitglied der Tschechoslowakischen Akademie für Landwirtschaft; Zuerkennung des WERDER-Preises sowie der WERDER-Medaille für wissenschaftliche Verdienste um die Förderung der Lebensmittelchemie; Ernennung zum Ehrenmitglied des obersten spanischen Forschungsrates. — 1948 Wahl zum Präsidenten der Sektion «Bodenchemie» für den Internationalen bodenkundlichen Kongreß 1950. Dazu kommt die Mitherausgabe wissenschaftlicher Zeitschriften, wie «Chimia» und «Makromolekulare Chemie».

Unsere Darstellung sollte einen Begriff von dem erstaunlichen Umfang und von der ebenso erstaunlichen Intensität der Forschungsarbeit Prof. PALLMANNs geben. Doch hat sich Prof. PALLMANN nicht nur als hervorragender Wissenschaftler, sondern ebenso sehr als ausgezeichnete Dozent ausgewiesen. Seine klare, stets das Wesentliche und Grundsätzliche herausarbeitende Vortragsweise sowie sein freies, den Kontakt mit den Studierenden in kürzester Zeit herstellendes Auftreten verlieh seinen Vorlesungen, Übungen und Exkursionen eine eindruckliche und nachhaltige Wirkung. Kein Wunder, daß ihn die Abteilungen für Landwirtschaft und für Forstwirtschaft der ETH, an denen er besonders wirkte, nur ungern zielen lassen.

Eines noch! Prof. PALLMANN hätte als Forscher und Dozent nicht die Resonanz gefunden, die er tatsächlich gefunden hat, wenn ihm nicht eine gewinnende Loyalität und eine aus Herzengüte entspringende Hilfsbereitschaft zu eigen wären, Charakterzüge, die nicht den letzten Grund dafür bilden, daß den neugewählten Präsidenten des Schweizerischen Schulrates von allen, die ihn kennen, die besten Wünsche in seinen neuen Lebensabschnitt begleiten.

E. CRASEMANN

Prof. Dr. T. REICHSTEIN

MARCEL-BENOIST-Preisträger 1947

Der MARCEL-BENOIST-Preis für das Jahr 1947 ist Prof. Dr. T. REICHSTEIN, dem Vorsteher des Organischchemischen und des Pharmazeutischen Instituts der Universität Basel verliehen worden. Eine bessere Wahl hätte die Kommission wohl gar nicht treffen können, spielt doch Prof. REICHSTEIN im chemischen Schaffen der Schweiz eine hervorragende Rolle. Aus seinem Laboratorium sind in den letzten zwanzig Jahren einige hundert wissenschaftliche Arbeiten hervorgegangen, und den meisten Chemiestudierenden der Universität Basel ist es höchster Wunsch, bei Prof. REICHSTEIN doktorieren zu dürfen.

Der erste ganz große Erfolg des mit dem MARCEL-BENOIST-Preis Geehrten war die Synthese des Vitamins C, die in losen Zusammenhang mit früheren Arbeiten auf dem Furangebiet stand. Etwas später begannen die Arbeiten auf dem Zuckergebiet. 1935 setzten dann die Arbeiten über die Inhaltsstoffe der Nebennierenrinde ein; trotz schwerster Konkurrenz durch andere wissenschaftliche Untersucher wurden diese Arbeiten rasch zu einem durchschlagenden Erfolg, und wenn wir heute die große Vielfältigkeit dieser Stoffe, die z. T. lebenswichtige Hormone darstellen, in allen ihren Einzelheiten kennen, so verdanken wir dies vor allem der genialen experimentellen Begabung REICHSTEINs und dem Fleiß und dem Bemühen seiner Mitarbeiter. Diese Arbeiten hatten wichtige technische Synthesen zur Folge und

dank der durch REICHSTEIN geschaffenen synthetischen Präparate ist heute die gefürchtete ADDISONSCHE Krankheit, eine Nebennierentuberkulose, keine sicher tödliche Krankheit mehr. Die Beschäftigung mit diesen Sterinhormonen der Nebennierenrinde hat sofort wieder zu Untersuchungen auf benachbarten Gebieten angeregt, und hier sind vor allem die REICHSTEINSCHEN Untersuchungen über herzkaktive Glykoside zu nennen. In ungefähr vierzig Arbeiten ist unser Wissen über diese interessante Verbindungsklasse stark erweitert worden, mit besonderem Interesse sind auch hier wieder die Zucker dieser komplexen Körper, die aus einem Sterinteil und einem Zuckerteil bestehen, untersucht worden.

Eine Betrachtung über das Wirken von Prof. REICHSTEIN wäre unvollkommen, wenn wir nicht auch seine Tätigkeit als akademischer Lehrer würdigen würden. Wir denken dabei weniger an seine Vorlesungstätigkeit als an seine Erzieherrolle am Arbeitsplatz des angehenden Wissenschaftlers. In diesen zwanzig Jahren sind eine große Zahl von schweizerischen und ausländischen Studenten der Chemie durch seine Laboratorien gegangen und haben hier beste und solideste organische Arbeitstechnik gelernt. Namentlich die Älteren von uns werden sich stets an jene glücklichen Augenblicke erinnern, wo der «Chef» immer wieder mit nie versiegendem Optimismus selbst eingriff, wenn eine Reaktion nicht gehen oder eine Substanz nicht kristallisieren wollte. Die organisatorische Belastung eines Vorstehers von zwei großen Instituten bringt es leider mit sich, daß er nur noch einen Teil seiner Arbeitskraft der persönlichen Beschäftigung mit seinen Mitarbeitern widmen kann; wir hoffen aber alle, daß wir diesen so überaus glücklichen Kontakt mit dem Forscher und Menschen REICHSTEIN immer in dem Maße besitzen werden, wie er noch heute vorhanden ist.

*Ehrenpromotionen*

Die ETH verlieh Dr. MAX HARTMANN, Basel, den Dr. sc. techn. ehrenhalber.

Die philosophisch-naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Basel ernannte Dr. EMIL BARETT, Basel, zum Doktor der Philosophie und zum Magister der freien Künste *honoris causa*.

Dr. MAX RONUS †

Nach langem, schwerem Leiden ist an seinem 72. Geburtstag Dr. MAX RONUS, Basel, dahingegangen.

Er wuchs in Basel auf, studierte an der dortigen Universität Chemie und doktorierte bei Prof. RUPE. Dann übersiedelte er nach Berlin und trat als Betriebschemiker auf dem Farbstoffgebiete bei der «Agfa» ein. Gegen Ende des ersten Weltkrieges kehrte er nach Basel zurück, um hier seit 1921 in angesehener Stellung in der Firma Geigy zu wirken. Er war der verdienstvolle Betriebsleiter eines großen Farbstoffbetriebes und wurde im Jahre 1930 zum Prokuristen ernannt. Acht Jahre später wurde er nach Erreichung der Altersgrenze pensioniert.

*75 Jahre Technikum Winterthur*

Durch die zürcherische Volksabstimmung vom 18. Mai 1873 wurde die Schaffung des Technikums in Winterthur beschlossen. Am 4. Mai 1874 konnte die Schule eröffnet werden. Sie kann deshalb im Jahre 1949 auf ein 75jähriges Bestehen zurückblicken. Es ist geplant, dieses Jubiläum am Samstag, den 14. Mai 1949, festlich zu begehen. Der anschließende Sonntag, der 15. Mai, soll frei bleiben für Klassenzusammenkünfte und Versammlungen der Altersherren-Verbände der Schülervereine.

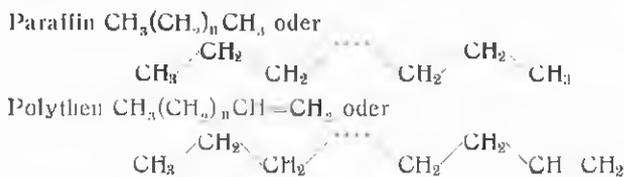
**Assemblées, Congrès    Versammlungen, Kongresse    Riunioni, Congressi**

**Verband Schweizerischer Gummi- und Thermoplast-Industrieller**

Bericht über den 3. Fachkurs vom 27. Mai 1948 an der ETH in Zürich

MALDWIN JONES (Welwyn Garden City, England), *Polythen, seine Eigenschaften und Anwendungen*

Polythen ist der Gattungsname fester Polymerisate des Äthylens. Sie entstehen bei gleichzeitiger Einwirkung von extrem hohen Drücken, hohen Temperaturen und Katalysatoren und wurden im Jahre 1933 in den Laboratorien der «Imperial Chemical Industries Limited» (England) entdeckt. Im Handel erhält man sie unter der Markenbezeichnung «*Alkathene*». Polythen stellt den einfachsten synthetischen Thermoplast dar und ist in seiner chemischen Struktur und seinem Verhalten dem gewöhnlichen Paraffinwachs sehr ähnlich:



Die Anzahl der Methyleneittenglieder des Polythens beträgt üblicherweise über 1000, und sein Molekulargewicht liegt in der Gegend von 15 000 bis 20 000. Mit einem spe-

zifischen Gewicht von nur 0,93 bei 20 ° C ist es außerordentlich leicht und hat infolge seiner kristallinen Struktur ein verhältnismäßig enges Schmelzintervall von 110 bis 115 ° C.

Die verschiedenen Polythen-Grade werden mit Nummern bezeichnet. Diese Nummern sind willkürliche Zahlen, die aber in engem Zusammenhang mit dem «durchschnittlichen Molekulargewicht» stehen. Sie bezeichnen nämlich die Gewichtsmenge Material, welche in 10 Minuten durch eine speziell konstruierte Düse von 2,08 mm Durchmesser bei einem Druck von 16,1 lbs/Zoll<sup>2</sup> (1,13 kg/cm<sup>2</sup>) und bei 190 ° C gespritzt wird. Je tiefer also die Gradnummer, desto höher ist die Viskosität der Schmelze und desto höher ist damit auch das Molekulargewicht.

Alkathene-Grad	Durchschnittl. Molekulargewicht	Angenäherte Viskosität In Poisen × 10 <sup>3</sup>	
		190° C	130° C
2	20 000	26 ... 35	210 ... 290
7	18 000	7,6 ... 10,4	55 ... 75
20	16 500	2,6 ... 3,5	20 ... 30
70	14 000	0,85 ... 1,2	5 ... 7

Physikalische Eigenschaften. Polythen ist im Handel erhältlich in Form von Gries (granules), Folien und Filmen, Stäben, Röhren usw.

Eigenschaft	Alkathene-Grad				
	H	2	7	20	200
Reißfestigkeit kg/cm <sup>2</sup> . . . . .	168	133	123	105	89
Bruchdehnung % > 480	> 400	> 400	300	150...300	100
Brechpunkt °C unter -70	-30 ... 35	-40	-25	-20... -25	-20

**Elektrische Eigenschaften.** Das Polythen weist eine einzigartige Kombination von hervorragenden dielektrischen Eigenschaften auf, die über einen außerordentlich breiten Frequenz- und Temperaturbereich stabil und vom «Grad» oder vom Molekulargewicht unabhängig sind:

Dielektrischer Verlust $\tan \delta$ bei $1,6 \cdot 10^7$ Hz	0,00022
Dielektrizitätskonstante bei $2 \cdot 10^9$ Hz	2,3
Spezifischer Widerstand . . . . .	$3 \cdot 10^{17}$ ohm·cm
Oberflächenwiderstand . . . . .	$10^{14}$ ohm
Durchschlagsfestigkeit . . . . .	ca. 400 kV/cm

**Alterung von Polythen.** Obwohl Polythen eine außerordentlich hohe Chemikalienfestigkeit und eine gute Wetterbeständigkeit aufweist, kann unter gewissen Bedingungen, z. B. bei der Verarbeitung unter Luftzutritt über  $120^\circ\text{C}$ , Oxydation auftreten. Darauf ist besonders bei der Anwendung für Hochfrequenz zu achten, da oxydativ gealtertes Polythen einen erhöhten dielektrischen Verlust aufweist. Durch Zugabe von nur 0,1% eines speziellen Antioxydans «Nonox DCP» wird die Neigung zur Oxydation praktisch vollständig zurückgedrängt. Die chemische Beständigkeit des Polythens ist außer seinen hervorragenden dielektrischen Eigenschaften das Hauptmerkmal dieses Kunststoffes. Bis etwa  $+50^\circ\text{C}$  existiert überhaupt kein Lösungsmittel für Polythen; seine Säure- und Alkalifestigkeit sind für eine organische Substanz außerordentlich hoch. Bemerkenswert ist unter anderem die völlige Beständigkeit gegen Flußsäure.

**Verarbeitungseigenschaften.** Polythen kann zum großen Teil auf den in der Kautschukindustrie üblichen Maschinen verarbeitet werden. Das Spritzen mit der Schneckenpresse ist die am meisten gebrauchte Verarbeitungsmethode. Sie dient hauptsächlich dazu, elektrische Leiter zu isolieren. Die Spritzmaschinen müssen eine lange Förderschnecke mit abgestufter Heizmöglichkeit haben, so daß die Temperatur von der Kanone zur Matrize steigt. Dabei kann man die Spritzmaschine von einer Vorwärmwalze aus bedienen, oder noch besser: man arbeitet direkt mit kaltem Polythen-Grieß. Die Matrizeutemperatur für «Alkathene»-Grad 20 beträgt etwa  $150^\circ\text{C}$ .

**Formen.** Polythen ist sehr gut geeignet für Spritzguß, wofür hauptsächlich «Alkathene»-Grad 2 empfohlen wird. Die Spritzdrücke sind niedrig und die Arbeitszyklen kurz. Spritzformen, häufig zur Verarbeitung von Polythen gebraucht, ist eine Kombination des Schneckenprinzips mit dem Formpressen. Die Spritzmaschine braucht man, um das Spritzgut zu erwärmen und um es rasch in die Form zu bringen. Durch diese Methode wurden bei einem Ausspritzdruck von  $40\text{ kg/cm}^2$  Formstücke von  $75\text{ kg}$  hergestellt.

**Schmelzimpregnierung.** Polythen kann auf Papier oder Gewebe in Form einer  $160^\circ\text{C}$  warmen Schmelze mit der Streichmaschine aufgetragen werden. Dafür eignet sich am besten der Grad 200. Je nach Wunsch kann man dicke oder dünne Schichten in einem Arbeitsgang herstellen. Schleuderguß wird auch viel für die Verarbeitung der Polythene gebraucht. Man schmilzt einfach Polythen-Grieß in einer geeigneten Form,

rotiert, bis die Formwände gleichmäßig bedeckt sind, läßt abkühlen und zieht den Formling heraus. Auf diese Weise können Gefäße, Kolben, Röhren usw. fabriziert werden. Die Anwendungen von Polythen werden bestimmt durch seine hervorragenden dielektrischen Eigenschaften, seine hohe Chemikalienbeständigkeit und seine große Zähigkeit. Während des Krieges fast ausschließlich für Hochfrequenz (Radar) gebraucht, ist heute sein größtes Anwendungsgebiet das der Tiefseekabel, wo es beginnt, die Guttapercha zu verdrängen. Steigende Anwendung findet es ferner für chemische Apparate, z. B. für Gefäße für Flußsäure, für Ventile, für Hähnen in Schwefelsäureanlagen, für das Auskleiden von Gefäßen bei der Herstellung von Photochemikalien, für Kupferammoniakleitungen in Kunstseidefabriken und für Wasser und andere Flüssigkeiten in der Lebensmittelindustrie.

Der Vortrag, der in ausgezeichneter Weise durch Diagramme unterstützt wurde, und die anschließende Diskussion vermittelten ein anschauliches Bild von den vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten der Polythene, welche heute sicher noch lange nicht alle ausgenutzt werden können.

#### H. RAALF (Troisdorf, Bezirk Köln), *Erfahrungen mit Thermoplasten*

Der Vortragende behandelt den heutigen Stand der Verarbeitung und Anwendung thermoplastischer Kunststoffe in Deutschland. Die weiteste Verwendung aller dieser Werkstoffe besitzt das Polyvinylchlorid, welches sowohl als Mischpolymerisat (Igelit MP), wie auch als reines Polyvinylchlorid (Igelit PCU) in harter und weichgemachter Form gebraucht wird.

Igelit MP ist etwas leichter als das «Igelit PCU» zu verarbeiten, besonders in der weichmacherfreien Form, wo es als «Astralon» die mannigfachsten Anwendungen findet. Da «Astralon» im Gegensatz zu Celluloid infolge des Fehlens von Lösungsmitteln und Weichmachern nicht schrumpfen kann, wird es mit Vorteil gebraucht, wo es auf absolute Maßhaltigkeit ankommt, nämlich für kartographische und topographische Zwecke, Maßstäbe, Rechenschieber, Skalenscheiben für Präzisionsinstrumente und Schilder. Infolge seiner geschmacklichen und geruchlichen Neutralität braucht man «Igelit MP» auch für Bierleitungen.

Igelit PCU, das reine Polyvinylchlorid, ist in seiner weichmacherfreien Form in Handel und Technik als «Vinidur» und «Hartnipolam» bekanntgeworden. Seine hervorsteckendsten Merkmale sind Korrosionsfestigkeit, verbunden mit guten mechanischen Eigenschaften und leichter Verarbeitbarkeit. Aus diesem Grunde findet es in der chemischen Industrie sein Hauptanwendungsgebiet, wo es als Behälter, Gefäßauskleidung, Armatur usw. im Apparatebau außerordentlich geschätzt ist. «Vinidur» kommt als Folie, als Platte (bis zu  $50\text{ mm}$  Stärke), als Rohr, Stab und Profil in den Handel. «Luvitherm» ist der Name von sehr dünnen, absolut porenfreien Folien, welche ausgedehnte Anwendung als Verpackungsmaterial für Lebensmittel, als Isolation für Starkstrom, als Magnetophonfolien für Schallaufnahmen und als Separatoren für Akkumulatoren finden. Reines PVC (Polyvinylchlorid) dient aber auch als Borstenmaterial für Bürsten und Besen, welches auch bei ständiger Feuchtigkeit nicht fault oder weich wird. Bewährte Verarbeitungsmethoden für «Vinidur» sind das Verschweißen durch Zusatzdraht und Heißluftstrom und das Verschweißen mit Heizkeil. Bei diesem letzteren Verfahren, welches z. B. zum Stumpfschweißen von Rohrleitungen dient, benutzt man ein Gerät, das die beiden zu verbindenden Teile in Prismenbacken festhält

und von beiden Seiten an ein quer zur Rohrachse gelagertes Stahlblech anpreßt. Dieses wird durch elektrische Widerstandsheizung erhitzt und nach genügendem Erwärmen herausgezogen. Dann wird gestaucht. Eine außerordentlich interessante Schweißmethode ist das Reibungsschweißverfahren, welches zur Herstellung kleiner, aber dicker Blöcke dient. Man spannt den einen der miteinander zu verbindenden Teile fest ein, während man den andern unter Druck auf dem ruhenden rotieren läßt. Sobald infolge der Reibungswärme die beiden Berührungsfächen erweicht sind, setzt man die Drehbank still und preßt beide Teile fest gegeneinander. «Vinidur» kann ähnlich dem Celluloid unterhalb seiner Fließtemperatur geblasen und gezogen werden. Diese Verformung ist größtenteils elastisch. Deshalb bleiben eingefrorene innere Spannungen zurück, welche sich beim Erwärmen über die Einfrieretemperatur von  $78^{\circ}\text{C}$  durch Rückfederung äußern. Einige bewährte Anwendungsbeispiele des «Vinidurs» in der chemischen Industrie, wo es oft mit Erfolg VA-Metall ersetzen kann, sind Säureleitungen, Meßgefäße für Schwefelsäure, Filterplatten, Ventile, Kreiselpumpen, Dachrinnen, Ablaufrohre in Säurefabriken usw. PVC-Pulver kann aber auch bei  $165^{\circ}\text{C}$  direkt in Preßformen verarbeitet werden. Infolge mangelnder Wärmebeständigkeit eignet es sich allerdings nicht für Spritzguß, hingegen hervorragend für das übliche Warmpreßverfahren und für das Preßspritzen.

Noch viel größere Bedeutung als dem «Vinidur» kommt dem weichgemachten PVC zu. Gegenüber früher, wo man lediglich das Trikresylphosphat als Weichmacher brauchte, steht heute eine ziemlich große Auswahl Weichmacher der Kunststoffindustrie zur Verfügung. Es handelt sich mehrheitlich um Ester der Phthalsäure und von Vorkaufettsäuren mit verschiedenen Alkoholen, wie Butanol, Octanol, Di- und Triglykol, Thiodiglykol, Pentaerythrit usw. Die Brauchbarkeit eines Weichmachers, d. h. seine erweichende Wirkung über einen möglichst großen Temperaturbereich, hängt im wesentlichen von seiner Viskosität im gewünschten Temperaturbereich ab. Je höher die Viskosität des Weichmachers ist, desto härter werden die PVC-Massen, und je flacher die Viskosität-Temperaturkurve, desto unabhängiger sind die Eigenschaften der damit hergestellten Massen von der Temperatur. Deshalb werden im allgemeinen Weichmacher mit möglichst tiefer und temperaturunabhängiger Viskosität bevorzugt, wobei die Praxis allerdings zeigt, daß die unterste Grenze bei etwa 15 Centipoise liegt, weil darunter die Flüchtigkeit allzugroß wird.

Die älteste Anwendung des weichgemachten PVC ist diejenige der Kabelmassen für Drahtisolierung. Diese haben sich infolge vieler Vorteile, wie Unbrennbarkeit, Schimmelfestigkeit und leuchtender Farben, schon lange gut eingeführt. Vor allem werden sie gebraucht für Zünderdrähte in Bergwerken, Schwachstromleitungen und Hausinstallationen. Leider eignet sich PVC wegen des zu hohen dielektrischen Verlustes nicht als Isolation für die Hochfrequenztechnik. Während es noch vor wenigen Jahren unmöglich war, hohen Isolationswiderstand und ausgeprägte Kältefestigkeit zu verbinden, gelingt dies heute dank den verbesserten Weichmachern im allgemeinen in zufriedenstellender Weise. Da das PVC, wenn genügend stabilisiert, im Gegensatz zum schwefelhaltigen Kautschuk Kupfer nicht angreift, kann man auf die Verzinnung des Leiters verzichten. Weichgemachtes PVC

darf bei Gegenwart von Wasser nur für Wechselstrom gebraucht werden. Für Gleichstromisolationen unter feuchten Bedingungen hat sich das Material infolge mangelnder Dauerbeständigkeit als ungeeignet erwiesen. Zum Isolieren der Drähte bedient man sich der in der Kautschukindustrie üblichen Schneckenpressen, die allerdings so konstruiert sein müssen, daß das Material nur kurze Zeit der hohen Verarbeitungstemperatur ausgesetzt ist und daß alle toten Winkel vermieden werden. Eine große Enttäuschung bereitete das weichgemachte PVC zunächst in seinem Einsatz als Kabelmantel für Hochspannungskabel, wobei man das Blei ersetzen wollte. Es zeigte sich nämlich, daß sich in Wasser die Isolation langsam aber sicher verschlechterte. Grundlegende Untersuchungen zeigten nun, daß es keinen organischen Stoff gibt, der gegen Wasser undurchlässig ist, wenn er als Membrane in ein Dampfdruckgefälle eingeschaltet wird. Die trockene Papierisolation des Hochspannungskabels saugt daher stetig soviel Feuchtigkeit durch den Kunststoffmantel hindurch, bis der Dampfdruckgradient aufgehoben ist. Deshalb stellen mit Papier oder Textilien isolierte Kabel, welche mit weichem PVC ummantelt sind, technisch unbefriedigende Lösungen des bleimantellosen Kabels dar. Etwas ganz anderes ist es, weichgemachtes PVC direkt auf blankes Kupfer zu bringen. Da Kupfer keine Feuchtigkeit ansaugt, entsteht auch kein Dampfdruckgefälle. Deshalb brauchen solche isolierte Leiter auch keinen Bleimantel, solange man nicht mit Gleichstrom arbeitet. Außer zu Kabelmassen verarbeitet man weichgemachtes PVC, besonders in Zeiten der Kautschukknappheit, zu einer Vielfalt von Artikeln, von denen wir nur einige wenige als Beispiele aufzählen: Bougieöhre, Spinnzylinderbezüge, Dichtungen, Fahrradbereifung, Folien für Regenschutz, Schürzen, Bettelagen, Fußbodenbelag, Fischerhemden und Schuhsohlen. Die Verarbeitung geschieht auf dem Kalander, in der Presse und in der Spritzmaschine (Schneckenpresse). Interessant scheint besonders die Verwendung von «Pasten» (PVC-Aufschlämmungen in Weichmachern), welche durch Spritzen, Streichen, Tauchen oder Gießen, gefolgt von einer Gelatinierung bei  $160\text{--}180^{\circ}\text{C}$ , verarbeitet werden. Dadurch entstehen u. a. Signierstempel, Druckstöcke, Stopfen, Malerwalzen, Operations- und Haushalthandschuhe, Überschuhe und Kunstleder.

Am Schluß berührte der Referent noch kurz das Polyisobutylene (Oppanol B) und die Polyamide. Ersteres findet ähnlich dem «Vinidur» ausgedehnte Anwendung zur Auskleidung von Gefäßen. Das letztere, ein dem amerikanischen «Nylon» ähnliches Produkt, braucht man hauptsächlich in der Spritzgußtechnik, wo es zu alkalifesten Akkumulatorengehäusen, Reißverschlüssen, Dichtungsmanschetten usw. verarbeitet wird. In seiner weichgemachten Form dient es unter der Bezeichnung «Polyamidleder» als Kernlederersatz.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der Vortrag einen interessanten Einblick über die heutige Thermoplasttechnik Deutschlands vermittelte. Diese steht sicher, allgemein betrachtet, auf einer beachtlichen Höhe, hat aber während des Krieges, soweit das aus dem Vortrag ersichtlich ist, keine große Weiterentwicklung durchgemacht. So scheinen unter anderem die Verarbeitung der Thermoplaste durch Hochfrequenz und die Verwendung von hochpolymeren Weichmachern noch ziemlich wenig bekannt zu sein, wie aus der nachfolgenden lebhaften Diskussion hervorging.

RUDOLF HERZOG

**Compte rendu de publications    Bücherbesprechungen    Recensioni**

*Lehrbuch der gesamten Chemie.* Von F. L. BREUSCH. 604 Seiten, 86 Abbildungen. Verlag Wepf & Co., Basel 1948. Gebunden Fr. 45.—.

Das vorliegende Buch stellt die erste deutsche Übersetzung des Werkes von F. L. BREUSCH, Professor der Chemie und Direktor des zweiten chemischen (biochemischen) Institutes an der Universität Istanbul dar, das in türkischer Sprache schon die 3. Auflage erlebt hat. Sein Inhalt entspricht einer zweisemestrigen, wöchentlich vierstündigen Experimentalvorlesung über Chemie vor Studenten der Medizin. Es geht aus von den allgemeinen physikalisch-chemischen Grundlagen und gibt hierauf eine Darstellung der anorganischen und der organischen Chemie, soweit sie vom Mediziner, Pharmazeuten, Naturwissenschaftler und vom Chemiker (in den ersten Semestern) erwartet werden darf. Der Verfasser schält das Wesentliche der gesamten Chemie mit großer Klarheit und sehr übersichtlich heraus. Im ersten mehr physikalisch-chemischen Teil werden modernste Anschauungen vermittelt, während der anorganische und organische Teil eher der klassischen Auffassung folgt, und man vermißt hier neuere Gesichtspunkte, was um so mehr auffällt, als im ersten Teil die Grundlagen hierfür gegeben sind. Störend wirkt, neben anderen drucktechnischen Unzulänglichkeiten, daß der Benzolkern in mindestens fünf verschiedenen Formen dargestellt ist. Man wird aber dem Autor zugute halten müssen, daß das Buch unter schwierigen Verhältnissen gedruckt werden mußte. Im großen und ganzen dürfte jedoch der Versuch des Verfassers, ein «allgemeines Chemiebuch in einem Band» zu schaffen, schon weitgehend gelungen sein. H. MOHLER

*Lehrbuch der organischen Chemie.* Von W. LANGENBECK. Siebente, verbesserte und ergänzte Auflage. 538 Seiten. Verlag Theodor Steinkopf, Dresden und Leipzig 1948. Gebunden RM 15.—.

Das nun in der 7. Auflage erschienene Lehrbuch der organischen Chemie wendet sich an Chemiker, Mediziner, Pharmazeuten und Biologen. Den Charakter eines «Lernbuches» hat es bewahrt. Die Einteilung des Buches in einen einführenden und weiterführenden Teil ist sehr geschickt ausgeführt. Der Katalyse ist mit Recht wiederum ein größeres Kapitel reserviert worden. Sehr zu begrüßen wäre es, wenn es dem Verfasser, vielleicht durch eine leichte Kürzung des Farbstoffkapitels und ökonomischere Aufstellung der Strukturformeln, gelingen würde, noch etwas Raum für Elektronenformulierungen zu gewinnen. H. FORSTER

*An Introduction to Color.* Von R. M. EVANS. 340 Seiten, 305 Abbildungen, 15 Seiten mit farbigen Bildern. Verlag John Wiley & Sons, New York 1948. Gebunden \$ 6.—.

Im vorliegenden Werk unternimmt der Verfasser den nicht einfachen Versuch, das gesamte Gebiet der Farbe, also physikalisch, physiologisch, psychologisch und technisch ohne mathematische Hilfsmittel darzustellen. Behandelt werden in dem stattlichen, doppelspaltigen, sorgfältigsten illustrierten Band: Farbe und Licht, physikalische Natur des Lichtes, Lichtquellen, Beleuchtung, farbige Objekte, Farbmessung, Eigenschaften des Auges, psychologische Frage, Effekt der Beleuchtung, Farben und Pigmente, Farbe in Photographie und Kunst u. a. m. Den einzelnen Abschnitten folgen Literaturhinweise. Wenn ohne Mathematik kein laienhaftes, sondern ein wertvolles und auch für den Fachmann sehr anregendes Buch entstanden ist, so ist dies in erster Linie dem Umstand zuzuschreiben, daß

der Autor als Spezialist für Optik und Photographie durch seine leitende Stellung in den Eastman-Kodak-Werken über umfassende Kenntnisse auf dem Gebiet der Farbe besitzt. H. MOHLER

*Outlines of Physical Chemistry.* Von F. DANIELS. 713 Seiten, 161 Abbildungen. Verlag John Wiley & Sons, New York 1948. Gebunden \$ 5.—.

Das Buch stellt eine vollständig umgearbeitete Auflage des seit 1913 erscheinenden Werkes von F. H. GETMAN dar, das später in Verbindung mit F. DANIELS, dann von E. H. GETMAN und F. DANIELS herausgegeben wurde und nun unter dem Namen von F. DANIELS allein erscheint. Nach einer kurzen Einführung in die Gasgesetze werden die atomaren und molekularen Kräfte behandelt und die elektronentheoretische Betrachtungsweise der angelsächsischen Schule in den Vordergrund gestellt, um anschließend Thermochemie und Thermodynamik sowie chemisches Gleichgewicht und Reaktionskinetik zu besprechen. Besondere Kapitel sind der Kolloidchemie, Photochemie, Quantentheorie und der Struktur des Atomkerns sowie der Elektronenhülle gewidmet. Die wesentlichen physikalisch-chemischen Methoden sind sehr geschickt in das Werk eingebaut. Jedem Kapitel folgen Literaturhinweise und Übungsbeispiele; bei jeder Aufgabe ist die Lösung direkt zu finden. Mit verhältnismäßig wenig mathematischen Mitteln (schwierigere mathematische Abhandlungen finden sich im Anhang) wird in dem Werk von DANIELS eine dem heutigen Stand der Wissenschaft angepaßte Darstellung der physikalischen Chemie gegeben. Der Druck ist vorzüglich und auch die Abbildungen sind mit größter Sorgfalt dargestellt. Das Werk ist zwar in erster Linie für den Studierenden bestimmt, doch wird es auch der bereits in der Praxis stehende Chemiker mit Vorteil zur Hand nehmen, um sich über die Entwicklung der physikalischen Chemie zu unterrichten. H. MOHLER

*Morphologie und Struktur von Holzfasern.* Von Dr. HANS BUCHER und LOUIS PIERRE WIEDERKEHR-SCHERR. Untersuchungen aus dem Laboratorium der Cellulosefabrik Attisholz AG. vorm. Dr. B. Sieber, Attisholz bei Solothurn (Schweiz). 26 Seiten Text, 153 Mikro-Aufnahmen. Druck: Werner Habegger, Derendingen 1947.

Die Verfasser haben in ihrer Abhandlung versucht, den derzeitigen Stand der Faserforschung durch eigene bild-dokumentierte Untersuchungen unter Berücksichtigung der bisherigen Literatur seit 1892 bis 1947 wiederzugeben. Im ersten Teil werden die Mikrostruktur speziell der Nadelhölzer und die morphologischen Erscheinungen beim Bisulfitaufschluß des Holzes anhand von rund 25 Bildern gezeigt. Der zweite Teil bringt die Struktur der Zellwand unter Vorschlag einer klaren Terminologie, insbesondere der Lamellierung der Faserwand und die Diskontinuitäten in der Faserstruktur an rund 75 Mikro-Aufnahmen. Im dritten Teil werden rund 50 Bilder dem Verhalten beim Mahlen und Verfilzen zu Blättern sowie dem Quellen und Auflösen der Fasern gewidmet. Die ganze Abhandlung stellt eine sorgfältige Kompilation und Verarbeitung des umfangreich zur Verfügung stehenden Untersuchungsmaterials aus der Cellulosefabrik Attisholz dar und gibt dem interessierten Fachmann einen geordneten Überblick insbesondere der Nadelholzfaserstruktur. Die Abhandlung erscheint in gleichem Umfang in englischer und französischer Sprache. R. CH. BROWN

*Unfälle beim chemischen Arbeiten.* Von E. RÜST und A. EBERT. 403 Seiten. Rascher Verlag, Zürich 1948. Gebunden Fr. 21.—.

Die von K. EGLI in den Jahren 1902 und 1903 als Beilage zum Programm der Kantonsschule in Zürich in zwei Heften veröffentlichte Arbeit «Über die Unfälle beim chemischen Arbeiten» wurde 1924 nach dem Tode von K. EGLI von E. RÜST in erweiterter Darstellung als Buch herausgegeben. Die vorliegende zweite Auflage wurde von Dr. A. EBERT, langjährigem Betriebsleiter und Redaktor der Schweizerischen Chemiker-Zeitung, stark vermehrt und auf den neuesten Stand gebracht. Das Buch entspricht zweifellos einem großen Bedürfnis, denn es leistet nicht nur dem Chemiker, sondern auch dem Mediziner große Dienste. Sehr wichtig ist das ausführliche Stichwortverzeichnis, denn sonst wäre die Benützung des Buches sehr mühsam und es könnte seinen Zweck nicht immer erfüllen, weil bei Unfällen eine rasche Orientierung nötig ist und keine Zeit verbleibt, sich zuerst in das Buch einzuarbeiten. Bei einer Neuauflage dürfte es sich daher empfehlen, die Frage zu prüfen, ob das wertvolle und sorgfältig zusammengetragene Material nicht anders geordnet werden könnte, z. B. nach Stoffklassen,

wobei dann die Kapitel über «Unfallbegriff», «Die Betroffenen und Allgemeines», «Giftlisten» u. a. an den Schluß kommen sollten. Auch wäre zu begrüßen, wenn nach jeder Beschreibung von Vergiftungs- und Unfallmöglichkeiten Angaben über «Verhütung» und «Erste Hilfe» folgen würden. Aber schon in seiner jetzigen Gestalt dürfte das Buch in keinem Laboratorium fehlen. H. MOHLER

*Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie.* Neu herausgegeben von P. RAMDOHR. Dreizehnte, durchgesehene Auflage. 674 Seiten, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1948. Geheftet DM 47.80, gebunden DM 50.—.

Die 1943 geplante, durch die Verhältnisse jedoch verzögerte Neuauflage dieses geschätzten Lehrbuches berücksichtigt in seinem speziellen Teil auch die während des Krieges erschienenen Veröffentlichungen. Ergänzende Zusätze wurden eingeschoben über «Atomgitter, Ionengitter, Molekülgitter», «Idealkristall und Realkristall», «anormale Mischkristalle». Ferner wurde ein Teil der Gruppe «Schichtsilikate» stark umgearbeitet. Das Buch ist geeignet, dem «fertigen» Chemiker zu helfen, gewisse Lücken in seiner Bildung auszufüllen. H. FORSTER

### Extraits Referate Relazioni

#### Allgemeine chemische Technik Technique chimique générale

66.0... *Grundverfahren der chemischen Industrie.* Ind. Eng. Chem. 40, 1551—694 (1948). — Als «Unit Processes» werden in den USA jene allgemeinen chemischen Verfahren bezeichnet, die sich auf eine ganze Anzahl von Fabrikationen anwenden lassen. Nach einem Vorschlag, den uns Dr. A. L. BADGER, Professor für «Chemical Engineering» an der Universität Michigan, in freundlicher Weise gemacht hat, wenden wir auf diese Verfahren den deutschen Ausdruck «Grundverfahren» an. Die vorliegende Rundschau umfaßt die seit etwa dem Beginn des zweiten Weltkrieges veröffentlichten Arbeiten. Sie wird mit einer Übersicht über die auf dem Gebiet der angewandten Kinetik und Statik erzielten Resultate eingeleitet. Daran schließen sich Fortschrittsberichte über Alkylieren, Aminieren durch Reduktion, Ammonolyse (direkte Einwirkung von  $\text{NH}_3$  auf organische Verbindungen), Verbrennen, Verestern, Vergären, FRIEDEL-CRAFTSSche Reaktion, Halogenieren, Wasseranlagerung und Hydrolyse, Isomerisieren, Nitrieren (Gewinnung sowohl von Nitraten als auch von Nitroverbindungen), Oxydieren, Polymerisieren, Pyrolyse von Kohle und Kohlenschiefer sowie von Kohlenwasserstoffen, Sulfonieren und andere chemische Grundverfahren. CH. SCHWEIZER

#### Allgemeine anorganische Industrien Industries inorganiques générales

661.98... *Bindung atmosphärischen Stickstoffs in mit Gas beheizten Öfen.* N. GILBERT und F. DANIELS, Ind. Eng. Chem. 40, 1719—23 (1948). — Das Gleichgewicht  $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$  wird bekanntlich bei Temperaturen über  $2000^\circ \text{C}$  deutlich nach rechts verschoben. Im BIRKELAND-EYDE-Verfahren wird diese Temperatur durch den elektrischen Funken («elektrische Sonne») erreicht. Dieses Verfahren konnte aber nur in Ländern mit billiger Elektrizität angewendet werden. Seit dem Aufkommen der Ammoniaksynthese nach HABER ( $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ ) hat das Verfahren stark an Bedeutung verloren. Die Verfasser glauben nun, aus einigen Versuchen schließen zu können, daß die für die NO-Syn-

these benötigte Wärme durch Verbrennung von Gas in geeigneten Öfen erzielt werden könnte. Es wurde teilweise ein Gehalt von über 1 % NO in den verbrannten und wieder abgekühlten Gasen festgestellt. CH. SCHWEIZER

#### Metallurgie / Métallurgie

669.189... *Kontinuierlicher Stahlguß.* Chem. Eng. News 26, 3028—9 (1948). — Die *Babcock & Wilcox Tube Co.* in Beaver Falls (Pa., USA) hat den kontinuierlichen Stahlguß im großen aufgenommen. Dabei werden aus dem geschmolzenen Material Stahlbarren von ovalem Querschnitt erhalten. Anlage- und Betriebskosten sind geringer als bei der bisherigen Arbeitsweise, auch wird ein reineres Produkt erhalten. Das Verfahren soll auch für kleinere Anlagen wirtschaftlich sein. CH. SCHWEIZER

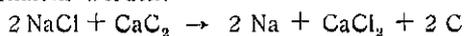
669.71... *Herstellung von Tonerde aus Lehm nach dem Kalk-Sinterverfahren (II. Teil).* F. R. ARCHIBALD und C. M. NICHOLSON, Metals Technol. 15, Nr. 4 (Juni 1948). — Zum Ausprobieren des früher beschriebenen Ancor-Verfahrens zur Gewinnung von Tonerde aus Lehm durch Sintern mit Kalk und anschließendem Auslaugen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (vgl. auch *Chimia* 2, 17, 1948) wurde in Harleyville (South Carolina) eine Versuchsanlage für täglich 50 t  $\text{Al}_2\text{O}_3$  errichtet. Die in der Betriebszeit vom Januar 1945 bis Juli 1946 gesammelten Erfahrungen über technische und wirtschaftliche Fragen vermochten nicht in allen Teilen zu befriedigen, und die Anlage wurde dann stillgelegt. A. KOLLER

669.88... *Einige spezielle Eigenschaften von Natrium und Kalium.* H. N. GILBERT, Chem. Eng. News 26, 2604—6, 2660 (1948). — Während früher Na und K vorwiegend durch Elektrolyse ihrer geschmolzenen Hydroxyde erhalten wurden, gewinnt man sie heute fast ausschließlich durch Elektrolyse ihrer Chloride ( $2\text{MeCl} \rightarrow 2\text{Me} + \text{Cl}_2$ ). Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß man von einem natürlichen Rohmaterial (NaCl, KCl) ausgehen kann und außerdem ein wertvolles Nebenprodukt (Cl) erhält. Mit Na werden namentlich NaCN,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaNH}_2$  und NaH hergestellt. Ganz besondere Bedeutung hat es bei der Gewinnung von Bleitetraäthyl, auch spielt es eine wichtige

Rolle beim Sb-Freimachen von Pb. K wird namentlich zur Herstellung von  $K_2O_4$  gebraucht. Außerdem finden aber die beiden Metalle noch zahlreiche Verwendungen sowohl in der organischen (z. B. als Reagens bei der Indigofabrikation) als auch in der anorganischen Industrie. In der vorliegenden Arbeit werden die zahlreichen Anwendungen in der anorganischen Chemie und in der Betriebstechnik (z. B. Wärmeaustausch durch die flüssigen Metalle) besprochen, wobei besonders auf die Unterschiede der beiden Metalle eingegangen wird. Da aber in den meisten Fällen die beiden Metalle sich gleichartig verhalten, wird man gewöhnlich das billigere und dementsprechend auch in bedeutend größeren Mengen gewonnene Na vorziehen.

CH. SCHWEIZER

669.88... *Reduktionsvermögen von Calciumcarbid (I-V)*. H. KAWAHARA, J. Soc. Chem. Ind. Japan 47, 322-4, 511-5, 620-2, 754-6 (1944); Ref. Chem. Abstr. 42, 6994-5 (1948). — Na kann auch durch Erhitzen im Vakuum von NaCl mit  $CaC_2$  erhalten werden:



Die höchste Ausbeute (92 %) wurde bei 900 ° C erzielt.

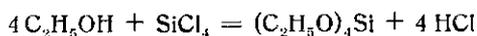
CH. SCHWEIZER

#### Allgemeine organische Industrien Industries organiques générales

661.718... *Beitrag zur direkten Synthese von Phenylchlorosilanen*. L. RICCOBONI und M. ZOTTA, J. Soc. Chem. Ind. 67, 235-7 (1948). — Das wichtigste Verfahren zur Herstellung von «organischen» Silicium-Chlor-Verbindungen, welche durch Polymerisieren die Silicone liefern (vgl. *Chimia* 1, 232, 1947), scheint die direkte Synthese nach ROCHOW und Mitarbeitern (J. Amer. Chem. Soc. 67, 963, 1945) zu sein. Nach diesem Verfahren werden Alkyl- oder Arylhalogenide in dampfförmigem Zustand bei geeigneter Temperatur mit elementarem Si in Berührung gebracht, manchmal in Gegenwart eines als Katalysator wirkenden Metalls. Dabei tritt eine äußerst komplexe Reaktion ein, wobei sich  $R_3SiCl$ ,  $R_2SiCl_2$ ,  $RSiCl_3$  und  $SiCl_4$  bilden. Im Falle von Phenylderivaten führt dieses Verfahren vorwiegend zu  $C_6H_5SiCl_2$ , wenn mit einer künstlich gealterten Si-Cu-Legierung (50 %) bei 430 ° gearbeitet wird. Es konnte nun gezeigt werden, daß mit einer Si-Fe-Legierung und einer Temperatur von 500 ° vorwiegend  $C_6H_5SiCl_3$  gebildet wird.

CH. SCHWEIZER

661.718... *Äthylsilikate*. H. D. COGAN und C. A. SETTERSTROM, Ind. Eng. Chem. 39, 1364-8 (1947). — Im Gegensatz zu den neuen Siliciumverbindungen finden die Ester der Siliciumsäure schon seit einiger Zeit Anwendung in der Technik, hauptsächlich zur Herstellung reiner Kieselerde  $(SiO_2)_x$ , die sie unter Hydrolyse abscheiden. Obschon Methylsilikate einen höheren Si-Gehalt aufweisen, eignen sich die Äthylester besser hierfür. Es wird ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung nach folgendem Schema beschrieben:



Dank ihrer Fähigkeit, Kieselerdegele abzuschneiden, finden die Äthylsilikate Anwendung als Überzugsmittel für Präzisionsgüßwaren, als Bindemittel für keramische Produkte, als Geliermittel für Alkoholbrennstoffe, zur Gewinnung feindisperser amorpher Kieselerde, als Imprägnierungsmittel zum Wetterfestmachen von Bausteinen und zur Herstellung von an Glas haftenden Lacken.

CH. SCHWEIZER

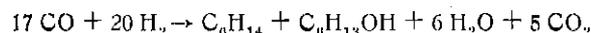
661.718... *Tertiäre Alkoxyaminosilane*. C. S. MINER und 3 Mitarbeiter, Ind. Eng. Chem. 39, 1368-71 (1947). — Außer den eigentlichen organischen Siliciumverbindungen,

bei denen die organischen Reste über Kohlenstoff an Silicium gebunden sind, sowie den Siliciumsäureestern (s. vorstehendes Referat) haben noch Verbindungen vom Typus  $(tert.-RO)_2Si=(NH_2)_2$  technische Bedeutung. Sie werden in einem zweistufigen Verfahren aus tertiären Alkoholen,  $SiCl_4$  und  $NH_3$  gewonnen. Diese tertiären Alkoxyaminosilane machen verschiedene Materialien, wie Textilien, Papier, Keramik, Straßenbeläge und Kieselerdegele, wasserabstoßend.

CH. SCHWEIZER

661.72... *Das Synolverfahren, eine neue Synthese aliphatischer Alkohole*. W. WENZEL, Angew. Chem. B 20, 225-31 (1948). — Ausgehend von Synthesegas (Wassergas), lassen sich nicht nur Kohlenwasserstoffe (vgl. *Chimia* 2, 211, 1948), sondern auch aliphatische Alkohole erhalten. Zuerst erzielte die IG-Farbenindustrie die *Methanol-Synthese* (USA-Pat. 1 558 559 u. a.) nach folgender Gleichung:  $CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$ ,

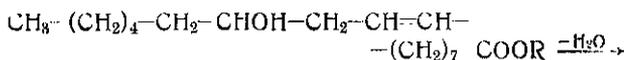
indem sie bei 200 atü mit Chromoxyd-Zinkoxyd-Katalysator arbeitete. Bei Verwendung kondensierend wirkender Kontakte gelang es, in der sogenannten *Isobutylöl-Synthese* (Brit. Pat. 238 319) höhere Alkohole bis zu  $C_8$  zu erhalten. Es wird nun ein als «Synol-Synthese» (Synol = Synthetischer Alkohol) bezeichnetes Verfahren beschrieben, nach welchem man bei etwa 180 ° mit Eisen-Schmelzkontakten arbeitet, und welches neben Kohlenwasserstoffen hauptsächlich normale aliphatische Alkohole  $C_2-C_{20}$  liefert. Ein in großen Zügen zutreffendes Bild des gegenwärtigen Entwicklungszustandes mit 55 % Alkoholen in den Produkten gibt folgende Gleichung:



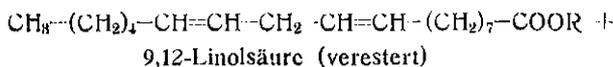
Eine allgemein gültige Bruttoformel läßt sich aber noch weniger als für die Kohlenwasserstoffsynthese aufstellen. Es entstehen je nach den Bedingungen wechselnde Mengen von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen des verschiedensten Molekulargewichts, ebenso schwankende Mengen  $CO_2$  und  $H_2O$  als Abfallprodukte.

CH. SCHWEIZER

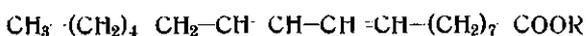
665.3 + 615.3 : 577.16... *Fettsäuren aus dehydratisiertem Ricinusöl mit sogenannter Vitamin-F-Wirkung*. A. C. MUHR, Experientia 4, 355 (1948). — Wegen des Fehlens von Holzöl während der Kriegsjahre wurde nach einem anderen trocknenden Öl gesucht, welches die Eigenschaften des Holzöls besitzt. Den Anforderungen entsprach weitgehend dehydratisiertes Ricinusöl, welches bereits schon früher bekannt war, aber erst in den letzten Jahren seine jetzige Bedeutung erlangt hat. Es wird gewonnen, indem Ricinusöl im Vakuum mit Zusatz von wasserabspaltenden Katalysatoren (Fullererde, gewissen Metalloxyden und -salzen, Schwefel- oder Phosphorsäure usw.) erhitzt wird. Die Ricinolsäure, welche ungefähr zu 88 % im Ricinusöl enthalten ist, wird durch die Wasserabspaltung in eine zweifach ungesättigte Säure übergeführt. Der Prozeß ist mit einem Gewichtsverlust von etwa 5 % verbunden. Nach PRIEST und MIKUSCH (Ind. Eng. Chem. 32, 1314, 1940) verläuft die Dehydratisierung folgendermaßen:



Ricinolsäure (verestert)



9,12-Linolsäure (verestert)



9,11-Linolsäure (verestert)

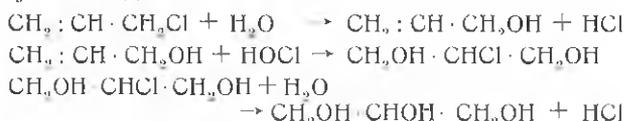
Möglicherweise sind im Reaktionsgemisch auch noch strukturisomere Linolsäuren mit anderer Lage der Doppel-

bindungen und eventuell auch Stereoisomere enthalten. Dehydratisiertes Ricinusöl enthält naturgemäß auch die übrigen, im Ricinusöl in geringen Mengen vorkommenden Fettsäuren, wie Stearinsäure, Ölsäure usw. Aus den mit konzentrierter Schwefelsäure dehydratisiertem Ricinusöl gewonnenen Fettsäuren bzw. mit den Linolsäuren konnte nun im Tierversuch die sogenannte Vitamin-F-Wirkung festgestellt werden. . . .  
Autoreferat

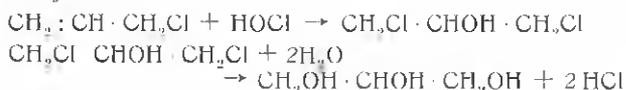
668.2 . . . *Glycerinsynthese in großem Maßstab*. Chem. Eng. News **26**, 2770—1, 2774—5 (1948). — Die *Shell Chemical Corp.* hat in einer Fabrikanlage in Deer Park, (Houston, Tex.) die erste Fabrikation in großem Maßstab von synthetischem Glycerin aufgenommen. Die von den danebenliegenden großen katalytischen Crackanlagen gelieferten, Propen enthaltenden Gase werden so behandelt, daß man einen Strom von sozusagen reinem Propen erhält. Dieses wird bei etwa 500° C zu Allylchlorid chloriert:



Aus Allylchlorid kann Glycerin auf zwei Wegen erhalten werden: 1. durch Hydrolyse zum Allylalkohol, der dann in wässriger Lösung chlorhydriert und schließlich hydrolysiert wird:



2. durch direkte Chlorhydrierung und nachfolgende Hydrolyse:



Aus der Chlorhydrinlösung wird durch verschiedene Operationen ein Glycerin von über 99 % Reinheit gewonnen.  
CH. SCHWEIZER

668.741 . . . *Die katalytische Äthylierung von Benzol mit Äthylalkohol in der Dampfphase*. N. M. CULLIANE und 2 Mitarbeiter, J. Soc. Chem. Ind. **67**, 232 (1948). — Das zur Gewinnung von Styrol (DK 665.581) benötigte Äthylbenzol kann nicht nur aus Benzol und Äthylen (Chimia **2**, 18, 1948), sondern auch durch katalytische Äthylierung von Benzol mit Äthanol in der Dampfphase erhalten werden. In letzter Zeit sind für diese Alkylierung in der Dampfphase zahlreiche Katalysatoren vorgeschlagen worden, namentlich in den USA. Verfasser erzielten mit Kieselsäure-Tonerde-Katalysator 25 % Äthylbenzolausbeute, bezogen auf das verbrauchte Benzol. Mit Tonerde allein war die Ausbeute etwas geringer.  
CH. SCHWEIZER

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

677.46 . . . *Über den Aufbau von natürlichen und synthetischen Cellulosefasern*. H. STAUDINGER und 2 Mitarbeiter, Makromol. Chem. **1**, 60—9 (1947). — Man hat früher den geringeren Gebrauchswert der synthetischen Zellwollen und Kunstseiden gegenüber dem der Naturfasern Baumwolle, Flachs und Ramie auf die geringere Länge der Fadenmoleküle bei den künstlichen Fasern zurückgeführt. Nun konnte aber festgestellt werden, daß auch Viscosefasern vom gleichen Polymerisationsgrad wie dem der Baumwolle schlechtere Eigenschaften aufweisen. Für die guten Eigenschaften der Baumwolle ist also nicht nur die Länge der Fadenmoleküle von Einfluß, sondern auch ihre besondere Lagerung in der gewachsenen Faser.  
CH. SCHWEIZER

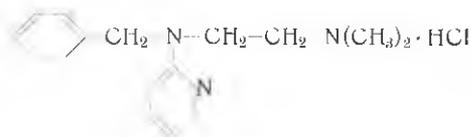
677.461.47 . . . *Definition des Ausdrucks «Rayon»*. Dyer **99**, 253 (1948); Ref. Textil-Rdsch. **3**, 360 (1948). — Der Ausdruck «Rayon» wird in Zukunft im britischen Sprachgebiet alle Fasern umfassen, die nicht natürlichen Ursprungs sind, wie Viscosekunstseide, Zellwolle, Acetatseide, Nylon, Proteinfasern usw.  
CH. SCHWEIZER

677.47 . . . *Vinyon-N-Harz und -Fasern*. E. W. RUGELEY und Mitarbeiter, Ind. Eng. Chem. **40**, 1724—31 (1948). — Wenn man Vinylchlorid anstatt mit Vinylacetat, wie bei der Gewinnung von gewöhnlichem Vinyon (vgl. Chimia **2**, 257, 1948), mit Acrylnitril polymerisiert, so erhält man das Vinyon N (vgl. Chimia **2**, 234, 1948), dessen Erweichungspunkt ganz bedeutend höher liegt. Außerdem zeigt es auch bessere Färbbarkeit und größere Widerstandsfähigkeit gegen Lösungsmittel. Durch Einwirkung höherer Temperaturen wird Vinyon N unlöslich und erfährt gleichzeitig eine weitere Erhöhung des Erweichungspunktes,  
CH. SCHWEIZER

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

615.31 . . . *Verhinderung des experimentell erzeugten Lungenödems durch ein synthetisches Antihistamin der Thiodiphenylaminreihe*. B. N. HALPERN und S. CRUCHAUD, Experientia **4**, 34—5 (1948). — Antihistamine (welche die giftige Wirkung des Histamins aufheben) verhindern oder hemmen bekanntlich gewisse entzündliche bzw. anaphylaktische Reaktionen, bei denen Histamin gebildet wird. Es ist nun auch gelungen, mit dem Antihistamin N-dimethylamino-2-propyl-1-phenothiazin (vgl. Präparat Nr. 3277 RP, Chimia **1**, 181, 1947) das nach intravenöser Injektion großer Adrenalinmengen oder nach Chlorpikrinverabreichung auftretende Lungenödem beim Kaninchen zu verhindern. Dieses Präparat scheint eine bisher unerreichte antihistaminische und antianaphylaktische Wirkung zu haben. Die Verfasser nehmen an, daß die Verhinderung des Lungenödems auf eine kapillarabdichtende Wirkung zurückzuführen ist.  
CH. SCHWEIZER

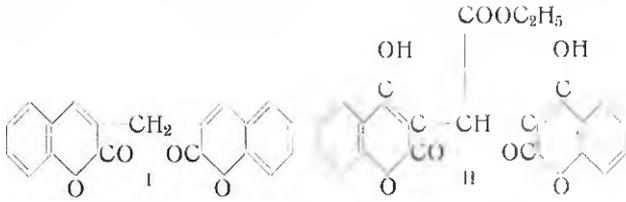
615.31 . . . *Die Wirkung von synthetischen Antihistamin-körpern auf die Senfölkemosis am Kaninchenauge*. F. GROSS und R. MEIER, Experientia **4**, 400—1 (1948). — Die am Kaninchenauge durch Senföl erzeugte ödematöse Schwellung der Konjunktiva konnte sowohl durch subkutan als auch durch intravenöse Vorbehandlung mit *Pyribenzamin Ciba*



verzögert und ihre Ausbildung herabgesetzt werden. Andere Antihistaminkörper waren weniger wirksam. Ebenso wie beim anaphylaktischen Schock wirken aber auch bei der Senfölkemosis eine Anzahl von Substanzen, die nicht zur Gruppe der Antihistaminika gehören, so daß die antagonistische Beeinflussung von freigesetztem Histamin zwar eine mögliche, aber keineswegs die ausschließliche Erklärung der Wirkung der Antihistaminika darstellt.  
CH. SCHWEIZER

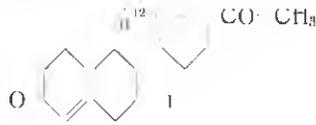
615.31 . . . *Tierexperimentelle Untersuchungen mit dem neuen Antithrombotikum Tromexan*. K. N. v. KAULLA und R. PULVER, Schweiz. med. Wschr. **78**, 806—10 (1948). — Die Bildung von Thrombosen aller Art kann durch gerinnungshemmende Substanzen verzögert oder verhindert werden. Eine solche Wirkung hat das aus Lunge oder Leber isolier-

bare Heparin, ein Mucotinschwefelsäureester. Gegenüber diesem bietet das Dicumarol (I) den Vorzug, oral verabreicht werden zu können. Ganz besonders gut eignet sich aber das neue Dicumarolderivat Tromexan Geigy (II), der Äthylester der Di-4-cumarinyl-essigsäure.



Dieses Präparat weist die Vorteile des Dicumarols auf, ohne dessen Nachteile zu besitzen. CH. SCHWEIZER

615.361... Über 11-Dehydro-progesteron, das wirksamste Gestagen. CH. MEYSTRE, E. TSCHOPP und A. WETTSTEIN, Helv. Chim. Acta 31, 1463—9 (1948). — Therapeutisch wird bekanntlich Progesteron (I), das natürliche Corpus-luteum-Hormon, bei drohendem Abort zur Aufrechterhaltung der Gravidität verwendet. An kastrierten, weiblichen Kaninchen zeigte 11-Dehydro-progesteron (Doppelbindung zwischen den C-Atomen 11 und 12) eine dreimal stärkere progestative Wirkung.



CH. SCHWEIZER

615.372... Untersuchungen über einige Penicillin-Depotpräparate. J. BÜCHI und F. O. GUNDERSON, Pharm. Acta Helv. 23, 290—303 (1948). — Die Verweildauer des Penicillins im Blut kann gegenüber Intracillin (vgl. Chimia 2, 212, 1948) noch erhöht werden, wenn man eine Penicillin-Procaïn-Suspension in Öl (Duracillin) verwendet. Noch etwas länger verweilt diese Suspension im Körper, wenn man ihr Aluminiummonostearat zusetzt, welche Kombination Flo-Cillin genannt wird. Mit Duracillin und Flo-Cillin hält die Penicillinwirkung mindestens einen Tag lang an.

CH. SCHWEIZER

615.38... Trockenplasma und Plasmafraktionen. I. Die Herstellung von Trockenplasma. G. WEISFLOG, Schweiz. Apotheker-Ztg. 86, 717—23, 733—5 (1948). — Bluttransfusionen werden bekanntlich bei großen Blutverlusten angewendet. Im vergangenen Krieg fand das beim Stellenlassen von Blut sich abscheidende Plasma in gefrorener oder getrockneter Form weitgehende Verwendung. Gegenüber dem gefrorenen Plasma hat das Trockenplasma den Vorteil, daß es ohne Kühlschrank gelagert bzw. transportiert werden kann und sich in viel kürzerer Zeit löst, als zum Auftauen nötig ist. Beim Trocknen sind folgende drei Gesichtspunkte wesentlich: 1. das Einfrieren des Materials, 2. der Unterhalt eines einwandfreien Hochvakuums und 3. die Zufuhr einer dosierten Verdampfungswärme zum sublimierenden Material. Bedingung ist natürlich auch, daß steril gearbeitet wird. Eine Raumersparnis wird beim Mitführen von Trockenplasma allerdings nicht erreicht, da auch das Lösungsmittel mittransportiert werden muß.

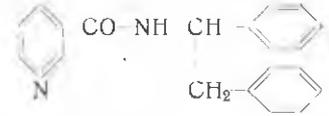
CH. SCHWEIZER

615.38... Trockenplasma und Plasmafraktionen. II. Die Plasmafraktionierung. G. WEISFLOG, Schweiz. Apotheker-Ztg. 86, 735—41 (1948). — Für gewisse Fälle ist die Verwendung von Plasmafraktionen vorteilhafter als die des

Gesamtplasmas. Professor COHN (Boston) hat deshalb unter Anwendung verschiedener Wasserstoffionenkonzentrationen, Temperaturen und Alkohol- bzw. Ätherkonzentrationen ein Fraktionierungsverfahren ausgearbeitet. Bei diesem verbleibt als letztes Fraktionierungsprodukt das Albumin, das sich besonders zur Steigerung des Blutvolumens eignet. Die 25prozentige Albuminlösung wird für die gleichen Zwecke verwendet wie Trockenplasma. Diesem gegenüber bietet sie aber den Vorteil, daß sie stets injektionsbereit ist, daß das Injektionsvolumen etwa 20mal kleiner ist und daß Transportvolumen und Gewicht infolge Wegfalls des sterilen Wassers und der weiteren Zubehör 40—50mal geringer sind. Das momentan größte Interesse bietet die zweite Fraktion, welche die Gesamtheit des Gamma globulins enthält und mit Antikörpern besonders angereichert ist. Diese Fraktion kann weiter aufgeteilt werden in 1. Gamma globulin mit den Antikörpern, 2. Isohämagglutinine als Testsera für die Blutgruppenbestimmung und 3. Thrombin. Dieses ist bekanntlich zusammen mit Fibrinogen maßgebend an der Blutreinigung beteiligt. Reaktionsprodukte von Thrombin und Fibrinogen sind der Fibrinschaum und der Fibrinfilm. Jener wird durch Schaumschlägen und Trocknen im Hochvakuum bei tiefer Temperatur, dieser durch Pressen zu cellophandünnen Blättern unter hohem Druck erhalten. Die Anwendung von Fibrinogen, Thrombin, Fibrinschaum und Fibrinfilm kann in all den Fällen vorgesehen werden, wo *in situ* ein physiologisches, resorbierbares Koagulum aus den beiden isolierten Komponenten Fibrinogen und Thrombin erwünscht ist (Abdecken von Wunden und andere Anwendungen).

CH. SCHWEIZER

615.78... Über Lyspamin und einige weitere, neue Abkömmlinge der Nicotinsäure. H. SUTER, Schweiz. med. Wschr. 78, 853—5 (1948). — Es wurden einige Amide der Nicotinsäure hergestellt. Von diesen zeigte das Nicotinylamino-1,2-diphenyläthan (Lyspamin Cilag)



ausgeprägte krampflösende Eigenschaften.

CH. SCHWEIZER

615.78... Zur Pharmakologie des Nicotinylamino-1,2-diphenyläthan (C 1065). T. GORDONOFF, Schweiz. med. Wschr. 78, 855—7 (1948). — Lyspamin wirkt sowohl auf Nerven als auch auf Muskeln. Seine Verträglichkeit ist besser als die der im Handel befindlichen krampflösenden Mittel. Es hat gegenüber diesen Präparaten auch den Vorteil, an sich schon analgetisch zu wirken. Seine Toxizität ist sehr gering. Bei wiederholter Anwendung konnten keine Kumulationseffekte festgestellt werden.

CH. SCHWEIZER

615.78... A propos d'un nouvel antispasmodique, le nicotinylamino-1,2-diphényléthane (C 1065). J. P. DUBOIS, Schweiz. med. Wschr. 78, 857-61 (1948). — Le nouvel antispasmodique et analgésique de la Cilag S. A., Schaffhouse, en vente sous le nom de Lyspamine, possède une action spasmolytique importante, d'une durée relativement prolongée. L'effet est rapide dans les crises d'angine de poitrine, mais plus lent dans l'asthme. Ce produit semble plutôt devoir servir au traitement préventif et de longue durée des affections spasmodiques qu'au traitement d'urgence des spasmes.

CH. SCHWEIZER

<b>Economie    Wirtschaft    Economía</b>
---

**Schweizerische chemische Industrie**

In den Monaten Oktober und November 1948 wies die chemische Industrie folgende Exporte auf:

Warengruppe	Oktober	November
	1948	1948
	Exportwerte in 1000 Fr.	
a) Apotheker- und Drogeriewaren	18 367	17 340
b) Chemikalien	12 591	8 878
c) Farbwaren	22 889	23 754
d) Technische Fette, Öle usw.	979	520
Total	54 826	50 492
zum Vergleich 1947	54 608	47 799

Seit unserem letzten Bericht sind neue handelsvertragliche Vereinbarungen mit Spanien, Holland, Ungarn und Bulgarien getroffen worden.

Wie wir in der Juli-Nummer der «Chimia» mitteilten, hat Spanien auf den 31. Dezember 1948 das Waren- und Zahlungsabkommen vom 7. Juli 1945 und alle damit zusammenhängenden Vereinbarungen gekündigt. Eine Einigung über die Grundlagen eines neuen Abkommens konnte bis heute noch nicht gefunden werden. Aller Voraussicht nach wird deshalb das geltende Abkommen verlängert werden, so daß wahrscheinlich auch noch über den 31. Dezember 1948 hinaus das gegenwärtige Prämien- und Leistungssystem aufrechterhalten bleibt. Dieses System hat es ermöglicht, den spanischen Clearingüberhang weitgehend abzutragen und den laufenden Verkehr in einer Reihe von Branchen wieder in Gang zu bringen. Der Hauptnachteil des Leistungssystems liegt in den teilweise viel zu hohen Kompensationsprämien, die sowohl den schweizerischen Exporteur als auch den spanischen Importeur zu übermäßigen Preisopfern zwingen. Schweizerischerseits ist man deshalb entschlossen, diese den ganzen Verkehr mit Spanien gefährdenden anormal hohen Kompensationsprämien soweit als möglich zu beseitigen. Der schweizerische Importeur wird deshalb für gewisse Waren nur noch dann die 30prozentige Prämie der schweizerischen Verrechnungsstelle erhalten, wenn er sich verpflichtet, einen von den schweizerischen Behörden festgesetzten Minimalstandspreis nicht durch zu große Prämienbegehren zu unterschreiten. Vorderhand soll dieser Minimalpreis auf Wein und Mandeln angewendet werden.

An den letzten Verhandlungen mit Holland, wo die Kontingente für die Zeit vom 1. Juli 1948 bis 30. Juni 1949 festgesetzt wurden (vgl. *Chimia* 2, 171, 1948), ist mit einer Einfuhr aus Holland und den holländischen Gebieten aus Übersee von 18 Millionen Franken monatlich gerechnet worden. Die hinter der budgetierten Ziffer zurückgebliebene Einfuhr hat bereits holländische Goldrimesen nötig gemacht, da die Ausfuhrkontingente im allgemeinen vertragsgemäß ausgenützt worden sind, was eine Gleichgewichtsstörung im Zahlungsverkehr zur Folge hatte. Es fanden deshalb kürzlich Verhandlungen statt, um Mittel und Wege zum Ausgleich der Zahlungsbilanz zu suchen. Nachdem es sich erwies, daß für die nächste Zeit kaum

mit einer wesentlichen Steigerung der holländischen Exporte nach der Schweiz gerechnet werden kann, blieb nichts anderes übrig, als Maßnahmen zur Verlangsamung der schweizerischen Exporte zu treffen. Das geschah nicht durch eine direkte Reduktion der Kontingente, sondern durch eine Erstreckung der Kontingentsperiode um drei Monate bis Ende September 1949. Dabei verpflichteten sich die holländischen Behörden — was einen kleinen Trost bedeuten mag —, den Übergang von der bisherigen zur neuen, verlangsamten Einfuhrpraxis möglichst schonend vorzunehmen, um soweit als möglich einen Unterbruch in den Lieferungen zu vermeiden.

Am 22. Oktober 1948 wurde in Budapest ein neues Abkommen über den ungarisch-schweizerischen Warenverkehr unterzeichnet. Die neuen Warenlisten, gültig vom 1. Oktober 1948 bis 30. September 1949, sehen die Einfuhr ungarischer Waren in die Schweiz im Umfange von etwa 60—70 Millionen Schweizerfranken und schweizerische Lieferungen nach Ungarn im Werte von etwa 50—60 Millionen Schweizerfranken vor. Bei den Exporten entfallen rund 17 Millionen Schweizerfranken auf die chemische Industrie. Zahlreiche schweizerische Exportbegehren, wovon auch solche unserer Branche, ließen sich nicht oder nur nach allergrößten Anstrengungen und unter teilweise bedeutenden Abstrichen durchsetzen, weil die ungarische Planwirtschaft überhaupt keine Einfuhr von Waren vorsieht, welche von ihr als «nicht lebenswichtig» betrachtet werden.

Vom 20. Oktober bis 9. November 1948 fanden in Bern Wirtschaftsverhandlungen mit einer bulgarischen Delegation statt. Es wurden neue Warenlisten aufgestellt, die vom 1. November 1948 bis 31. Dezember 1949 gültig sind. Die vereinbarten schweizerischen Ausfuhrkontingente für Produkte der chemischen Industrie belaufen sich auf 2,5 Millionen Schweizerfranken, einen Betrag, der das Vorkriegsvolumen des Handelsverkehrs mit diesem Lande bei weitem nicht erreicht.

Nachdem Frankreich in den letzten Monaten nur noch für sehr geringe Beträge Einfuhrlizenzen für neue Geschäfte mit schweizerischen Waren erteilt hat und die Devisenzuteilung im Reiseverkehr ganz aufhörte, erwies es sich als unmöglich, zu einer Verständigung über ein neues Abkommen — das alte lief am 30. November 1948 ab — zu gelangen. Es wurde deshalb lediglich eine Verlängerung des alten Abkommens um drei Monate, also bis zum 28. Februar 1949, vereinbart, ohne Erhöhung der Kontingente. Frankreich wird im Laufe der Monate Dezember, Januar und Februar für total 20 Millionen Schweizerfranken Einfuhrbewilligungen zu Lasten der alten Kontingente erteilen, soweit diese noch nicht ausgenützt sind. Dieser Betrag entspricht nur ungefähr einem Drittel der bestehenden Kontingentsaldi. Es ist zu hoffen, daß diese äußerst bescheidene Lizenzerteilung in den folgenden drei Monaten zu einer weitgehenden Abdeckung des «Überhanges» der Banque de France und damit zu einer wesentlichen Bereinigung der Situation führen wird.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

**Nouveaux brevets suisses    Neue Schweizer Patente    Nuovi brevetti svizzeri**

**Elektrochemie**

*1. Anodische Oxydation von Aluminium und Aluminiumlegierungen*

*Compagnie de Produits Chimiques et Electrometallurgiques Alais, Froges et Camargue, Paris:*

**HP 248 217** (25. 10. 45)<sup>1</sup>. Dichten der erhaltenen Oxydschichten durch Eintauchen in eine Salzlösung, deren Kationen (Barium) instande sind, mit den Anionen des (noch in den Poren vorhandenen) Oxydationsbades (Schwefelsäure) bei einem pH zwischen 4 und 9 eine unlösliche Verbindung zu bilden.

**HP 248 218** (25. 10. 45). Verbesserung der Haftung der Oxydschichten (insbesondere als Isolierschichten auf Drähten) durch Erhitzen auf eine Temperatur zwischen 100 und 600° C.

**HP 252 763** (15. 1. 46). Herstellung stark reflektierender Oberflächen auf Aluminiumgegenständen durch Dichten der nach dem elektrolytischen Glänzen erzeugten Oxydschicht mittels eines nichtwässrigen Mittels (Öl, Fett, Lack).

**HP 252 764** (15. 1. 46). Oberflächenbehandlung von Aluminiumgegenständen durch elektrolytisches Glänzen, Oxydieren, Dichten der Oxydschicht und Abreiben der oberflächlich gebildeten pulverigen Schicht nach vorheriger Erhitzung der Gegenstände.

*AGMA AG., Vaduz (Liechtenstein):*

**HP 249 384** (19. 9. 44). Die Oxydschichten erhalten eine die Vergoldung nachahmende Färbung durch Eintauchen in eine 40–90° C warme, 0,1–25prozentige Lösung wenigstens einer Eisenverbindung (Eisen- bzw. Eisen-Ammonium-oxalat oder -citrat), die instande ist, kolloidales Eisenhydroxyd in den Poren abzulagern.

*Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft, Chippis:*

**HP 249 878** (12. 2. 46). Herstellung glänzender Gegenstände durch elektrolytisches Glänzen und Oxydieren von Gegenständen, bei welchen mindestens die Oberfläche aus einer Legierung besteht, die mindestens 97,5% Reinaluminium (mit mindestens 99,8% Al) und eine darin lösliche Kupfermenge von 0,4–2% (eventuell noch bis 1% Magnesium) enthält.

*Oswald Furer, Schaffhausen:*

**HP 251 403** (1. 10. 46). Erzeugung von opaken, anfärbbaren Oxydschichten in einem Chromsäurebad, das eine Calciumionen abgebende Verbindung (Calciumbicarbonat oder Calciumsulfat) enthält.

*2. Galvanische Metallisierung*

*Callender-Suchy Developments Limited und Charles Theodor Suchy, London:*

**HP 250 381** (26. 11. 45). Gegenstände aus porösen, elektrisch nichtleitenden Stoffen (Papier, Filz, Asbest, Holz, unglasierte Keramik, Leder, Textilien usw.) werden durch Eintauchen in eine Lösung, die eine Silberverbindung und ein Reduktionsmittel enthält, wenigstens in einer oberflächenschicht der porösen Masse elektrisch leitend gemacht, worauf (durch Entfernen, Abbürsten der oberflächlich haftenden Metallteilchen) die Oberfläche der Gegenstände praktisch nichtleitend gemacht wird. Auf diese Weise kann der nachfolgende galvanische Metallnieder-

schlag aus dem Innern der porösen Masse herauswachsen und gut haften.

*N. V. Philips' Gloeilampfabrieken, Eindhoven (Niederlande):*

**HP 250 911** (18. 12. 45). Herstellung galvanoplastischer Abdrücke von Gegenständen mit nichtleitender Oberfläche (Sprechmaschinenplattenoriginale oder Kopien derselben). Die nichtleitende Oberfläche wird vorerst mittels miteinander reagierender Lösungen (Silber- bzw. Hydrazinlösung) mit einer leitenden Schicht versehen, wobei diese Lösungen dem gemeinsamen Mundstück einer Spritze getrennt zugeführt und gemeinsam zerstäubt werden.

*Ringier & Co. AG., Zofingen:*

**HP 251 404** (4. 11. 46). Erzeugung galvanischer Niederschläge von gleichmäßiger Beschaffenheit und glatter Oberfläche auf rotierenden Druckformen. Durch wenigstens eine mechanisch angetriebene Rolle, deren Umfangsgeschwindigkeit von derjenigen der Druckform abweicht, wird während des galvanischen Prozesses auf den Niederschlag eine Schleifwirkung ausgeübt.

*3. Aluminiumherstellung*

*Reynolds Metals Company, Richmond (USA):*

**HP 251 178** (4. 8. 45). Elektrolyse von Tonerde in einem fluoridhaltigen Schmelzbad. Der Elektrolyt zirkuliert durch eine Serie von Zellen, wobei man den aus der letzten Zelle entnommenen, an Tonerde verarmten Elektrolyten vor der Wiedereinführung in die erste Zelle an Tonerde anreichert (von 2 auf über 12%). Das in der ersten Zelle erhaltene Metall von geringster Reinheit kann von dem in den übrigen Zellen erhaltenen Metall getrennt verarbeitet werden.

**HP 252 394** (25. 1. 46). Elektrolyse von Tonerde in einem mindestens ein Fluorid enthaltenden Schmelzbad. Die Auflösung der Tonerde im Schmelzbad erfolgt in Gegenwart von Kohlenstoff (Koks). Nach dem Filtrieren der Schmelze durch eine kohlenstoffhaltige Masse (Koks) läßt man sie mit Aluminium reagieren und filtriert nochmals, worauf elektrolysiert wird. Es wird eine reinere Schmelze elektrolysiert, weil vorher Verunreinigungen (wie Silicium, Eisen, Titan) ausreduziert und ausgeschieden werden können.

**Metallurgie**

*1. Erzaufbereitung*

*Roger Paul, Rouen (Frankreich):*

**HP 252 578** (11. 6. 45). Anreicherung von Eisenerz durch Granulieren des Erzes auf eine Größe von weniger als 12 mm und Rösten in einem rotierenden Ofen, wo es nach einer oxydierenden eine reduzierende Zone passiert. Nach dem Abschrecken in einer Flüssigkeit wird in dieser pulverisiert und der nach elektromagnetischer Trennung erhaltene magnetische (Oxyd-) Schlamm getrocknet.

**HP 253 297** (1. 9. 45). Abtrennung der magnetischen Teilchen aus einer wäßrigen Suspension (zermahlener magnetischer Erze) durch Elektromagnete, die sich innerhalb einer rotierenden Trommel befinden, über die ein endloses Band läuft. Die auf dem Band festgehaltene Masse wird alsdann über solche Elektromagnete geführt, die nur intermittierend betrieben werden, um ein Auswaschen der mitgerissenen nichtmagnetischen Teilchen zu ermöglichen.

<sup>1</sup> Datum der Einreichung des Patentgesuches.

*Société d'Etudes et de Brevets, Neuilly-sur-Seine (Frankreich):*

HP 252 823 (28. 9. 45). Gewinnung von Eisenoxiden aus eisenoxydhaltigen Erzen durch vollständiges Schmelzen der Erze (eventuell unter Zusatz von die Schmelzung erleichternden Mitteln, wie Kalk, Soda, Kieselsäure). Die Gangart sammelt sich in einer auf der Eisenoxydschmelze schwimmenden Schlacke.

## 2. Eisen und Stahl

*Alloy Research Corporation, Baltimore (USA):*

HP 250 951 (15. 3. 45). Herstellung von rostfreiem Stahl im elektrischen Ofen unter Mitverwendung chromhaltiger Abfälle, wobei wenigstens ein Teil der in der Schlacke enthaltenen Oxyde von Eisen und Chrom mittels eines kohlenstofffreien Reduktionsmittels (Silicium) reduziert wird. Spätestens während dieser Reduktion wird zwecks Verflüssigung der Schlacke ein titanoxydhaltiger Stoff (Ilmenit, Titanit, Rutil) zugesetzt.

HP 252 170 (23. 2. 45). Herstellung von rostfreiem Stahl durch direkte Reduktion von chromhaltigen Erzen mittels eines kohlenstoffhaltigen Reduktionsmittels (Koks) in Gegenwart von Eisen oder Eisenoxiden und Entkohlung des unreinen Stahls durch Oxydation (z. B. mit Hämatit), wonach wenigstens ein Teil des in der Schlacke enthaltenen Chromoxyds mittels eines kohlenstofffreien Reduktionsmittels (Ferro-Silicium) reduziert wird. Auf diese Weise ist ein Stahl mit 10–35 % Chrom und 0,03–0,20 % Kohlenstoff erhältlich.

HP 252 824 (24. 1. 45). Rostfreier Stahl mit geringem Schwefelgehalt (0,002–0,010 % S). Zum Entschwefeln eines 10–35 % Chrom enthaltenden kohlenstoffarmen Stahlbades wird eine aus gebranntem Kalk und einem die Schmelzung erleichternden Mittel (Ilmenit, Rutil, Titanit) bestehende Schlacke verwendet.

*Gebr. Böhler & Co. AG., Wien:*

HP 251 935 (15. 11. 44). Dauerstandfester und warmfester Stahl, dessen Stickstoffgehalt (0,002–0,2 %) mindestens teilweise an ein Nitrid bildendes Element der 4. Gruppe des periodischen Systems (Titan, Zirkonium) gebunden ist.

HP 251 936 (15. 11. 44). Herstellung warm- und dauerstandfester Stähle durch Windfrischen, wobei mindestens ein Nitrid von Elementen der 3. und 4. Gruppe des periodischen Systems (Titan-, Zirkonium- oder Aluminiumnitrid) gebildet wird. Der Stickstoffgehalt kann 0,002–0,1 % betragen.

HP 251 937 (19. 12. 46). Verwendung von Thomasstahl, dessen Stickstoffgehalt (0,002–0,1 %) an Aluminium gebunden ist, für Konstruktionsteile, die bei Temperaturen von über 400° C beansprucht werden. Die ungünstige Wirkung des Stickstoffs, der aus der beim Frischen eingeblasenen Luft stammt, ist vermindert. Es kann bei 500° C eine Dauerstandfestigkeit (VDM-Verfahren) von 8 kg/mm<sup>2</sup> erreicht werden.

HP 254 010 (19. 12. 46). Warm- und dauerstandfester Chromstahl, dessen Stickstoffgehalt (0,002–0,1 %) mindestens teilweise an ein Nitrid bildendes Element der 3., 4. und 5. Gruppe des periodischen Systems (Titan, Zirkonium, Aluminium, Niob) gebunden ist. Steigerung der Schnittleistung.

*Kohle- und Eisenforschung G. m. b. H. Forschungsinstitut, Dortmund (Deutsches Reich):*

HP 252 392 (5. 5. 43). 2- bis 8prozentiger Chromstahl, der weder Anlaßsprödigkeit noch Neigung zur Warmversprödung aufweist. Der Kohlenstoff- und der Phosphorgehalt werden so eingestellt, daß die Summe des Kohlen-

stoffgehaltes und des fünffachen Phosphorgehaltes 0,25 % nicht überschreitet. Die Kerbschlagzähigkeit nach Ölverglütung von beispielsweise 17 mkg/cm<sup>2</sup> kann durch Glühen während 1000 Stunden bei 500° C sogar auf 21 mkg/cm<sup>2</sup> steigen.

*Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie., Baden:*

HP 249 675 (30. 3. 46). Zementieren und Härten von Werkstücken aus Eisen und Stahl, wobei die Aufkühlung (im Vakuum, in Luft oder einem Schutzgas) durch mit den Werkstücken in Berührung gebrachtem Graphit (in Pulver- oder Stückform) erfolgt. Die erforderliche Aufheizung der Werkstücke kann mittels direkten Stromdurchganges erfolgen.

## 3. Leichtmetalle

*Dominion Magnesium Limited, Toronto (Canada):*

HP 251 704 (8. 10. 45). Herstellung von Magnesium durch Erhitzen eines Magnesiumoxyd und Reduktionsmittel (Ferro-Silicium) enthaltenden Gemenges, das in zylindrischen Behältern von höchstens 30 cm Innendurchmesser umgesetzt wird.

HP 251 705 (19. 10. 45). Herstellung von Magnesium durch thermische Reduktion von Magnesit mit Ferro-Silicium unter vermindertem Druck in einer Mehrzahl von metallenen Retorten. Der mittlere Teil jeder Retorte befindet sich in einem Ofen, während die aus dem Ofen herausragenden beiden Enden je zwei Zonen verschiedener Temperatur aufweisen, um einesteils die Magnesiumdämpfe und andernteils die Metaldämpfe mit höherem Dampfdruck als derjenige des Magnesiums zu kondensieren.

HP 251 939 (19. 10. 45). Extraktion von flüchtigen Metallen (Magnesium) aus diese enthaltenden Stoffen. In einer vertikalen Heizkammer mit einer Mehrzahl von Prallflächen, unter welchen je ein Heizelement angebracht ist, werden die durch den Ofen fallenden Stoffe der Strahlung dieser Heizelemente ausgesetzt. Die (eventuell erst durch eine Umsetzung in der Heizkammer erhaltenen) Metaldämpfe können mittels eines Gasstromes (Wasserdampf) nach oben abgeführt werden.

HP 251 940 (24. 10. 45). Herstellung von Magnesium durch Reduktion von Magnesiumoxyd mittels eines festen Reduktionsmittels (Ferro-Silicium) im Vakuum. Das agglomerierte Gemisch (Briketts) wird in ständig in einem Ofen auf 1100–1200° C gehaltene Retorten gebracht. Der Wasserdampf sowie die in der Masse adsorbierten Gase werden vor Beginn der Magnesiumdestillation entfernt. Die Magnesiumdämpfe werden im Kopfteil der Retorten kondensiert.

*Wieland-Werke AG., Ulm-Donau (Deutsches Reich):*

HP 248 873 (26. 10. 42). Aluminiumlegierung mit 2,5–12 % Mg, 1,5–16 % Zn und bis 8 % mindestens eines weiteren Elementes (Pb, Bi, Tl, Cd, Na, K, As), das im binären System mit Al im flüssigen Zustand eine Mischungslücke bildet und in der fertigen Legierung in feiner tropfenförmiger Verteilung enthalten ist. Diese Verteilung bewirkt ungefähr die gleiche Zerspanbarkeit wie bei Drehmessing. Für Warmpreßteile und Lager geeignet.

## 4. Übrige Nichteisenmetalle

*Gustav Newton Kirsebom, Nordeide in Sogn (Norwegen):*

HP 252 826 (26. 4. 44). Herstellung von reinem Mangan durch Lösen des (mit Eisen, Kohlenstoff oder Silicium) verunreinigten Mangans in einem bleihaltigen Lösungsmittel (Blei oder Bleilegierung) und Ausscheidung des gelösten Mangans aus der erhaltenen Schmelze bei tieferer Temperatur. Das Verfahren kann auch kontinuierlich durchgeführt werden.

*Austenel Laboratories, Incorporated, New York:*

HP 251 952 (30. 1. 46). Verwendung einer Kobalt-Chrom-Legierung, welche 50—70% Co, 20—40% Cr, 3—7% eines oberhalb 2000° C schmelzenden Metalles der Chromgruppe (Mo, W) und bis zu 0,5% C enthält, zum Gießen von Turbinenschaufeln, die in einem Strom von Verbrennungsgasen mit hoher Temperatur und Geschwindigkeit eine hohe Zugfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit aufweisen sollen.

*Rolls Royce Limited, Derby (Großbritannien):*

HP 253 298 (8. 7. 46). Nickellegierung mit großer Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation und Korrosion bei Temperaturen zwischen 600 und 900° C. Enthält 2—14% Al, 1—23% Cr und 0,1—10% Co, aber so, daß Al und Cr zusammen 10—25% betragen. Für Auslaßventile von Verbrennungsmaschinen oder für Schaufeln von Verbrennungsturbinen geeignet.

*Imperial Chemical Industries Limited, London:*

HP 251 706 (31. 1. 46). Verwendung einer verformbaren Kupferlegierung, die höchstens 0,2% Silicium, 0,1—3% Aluminium, 5—15% Mangan, ein das Kornwachstum bei erhöhten Temperaturen hemmendes Mittel (Chrom, Titan, Aluminiumoxyd, Magnesiumoxyd, Ceroyd, Eisensilicid, in einer Menge von 0,05—1,0%) und mindestens 80% Kupfer enthält, als elektrisches Widerstandsmaterial.

*«Fides», Gesellschaft für die Verwaltung und Verwertung von gewerblichen Schutzrechten m. b. H., Berlin:*

HP 252 393 (20. 3. 45). Goldlegierung mit 3—10% Nickel und 0,005—5% Rhenium. Wegen hoher Festigkeit gegen Reibungsabnutzung insbesondere für elektrische Kontakte geeignet.

**5. Pulvermetallurgie***Vogel & Noot AG., Wartberg-Mürztal (Österreich):*

HP 250 961 (7. 7. 43). Für die Erzeugung von Sintermetallen geeignete Metallpulver. Durch Reduktion von gepulverten Metalloxyden, die durch oxydierendes Niederschmelzen von Abfallmetallen (eventuell unter Zusatz von Metalloxyden oder Erzen) gewonnen werden.

HP 251 189 (7. 7. 43). Für die Erzeugung von Sintermetallen geeignetes Eisenpulver. Durch Reduktion von Eisenoxydpulver, das durch eine im festen Zustand erfolgende Verbrennung (in einem oxydierenden Gasstrom) von zerkleinertem Abfallisen gewonnen wird. Das Abfallisen oxydiert ohne zu schmelzen und liefert nach der Reduktion ein voluminöses Pulver mit guten Preßeigenschaften.

*Erik Harry Eugen Johansson, Viggbyholm (Schweden):*

HP 253 055 (10. 10. 45). Herstellung pulverisierter Metalle und Metallegierungen durch Elektrolyse (einer Schmelze oder wasserfreien Lösung) eines Salzes, dessen Metall unedler ist als das Anodenmetall, welches mindestens teilweise aus dem Werkstoff des herzustellenden Pulvers besteht. Vorzugsweise wird eine Schmelze eines Alkalichlorids verwendet; bei Zusatz eines Halogenids des herzustellenden Metalls wird ein gröberes Pulver erhalten.

*Standard Telephon und Radio AG., Zürich:*

HP 254 020 (10. 4. 46). Herstellung von Metallstaub (aus magnetischem Material). Vor dem Vermahlen wird das Metall (Ni-Fe-Mo-Legierung) einer spröder machenden Behandlung und einer Verfeinerung des Kristallkornes bewirkenden mechanischen Bearbeitung in der Wärme (Walzen oberhalb Rekristallisationstemperatur) unterworfen und nach erneutem Erhitzen (auf Rekristallisationstemperatur) in kaltem Wasser abgeschreckt.

*Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft, Chippis:*

HP 250 118 (17. 7. 46). Leichtmetallkörper mit einer Zugfestigkeit von mindestens 30 kg/mm<sup>2</sup> und einer Brinellhärte von mindestens 80 kg/mm<sup>2</sup>, auch im geglähten Zustande. Durch Pressen und Sintern von Leichtmetallpulver (Aluminium- oder Aluminiumlegierungspulver, eventuell unter Zusatz weiterer Legierungselemente). Erhöhung des Oxydgehaltes des Leichtmetallpulvers bewirkt Erhöhung der Härte, aber Abnahme der Zugfestigkeit.

HP 253 056 (3. 9. 46). Anwendung oben genannter Erfindung zur Herstellung von Kokillen für Metallguß.

*Murex Limited, Rainham (Großbritannien):*

HP 251 459 (2. 3. 45). Sinterung von gepreßten Metallpulvern, die mindestens ein leicht oxydierbares Metall (oder Legierung) enthalten, wobei letzteres gegen Oxydation durch die Gegenwart eines fein verteilten Materials (Si, Cr, Al, Ti oder deren Legierungen, wie z. B. Ferro-Silicium, Ferro-Titan usw.) geschützt wird. Das Überdecken der zu sinternden Preßkörper mit leicht oxydierbarem Schutzmaterial ermöglicht die Verwendung von im Handel erhältlichen Gasen (elektrolytisch erzeugter Wasserstoff) als Sinterungsatmosphäre.

*Bound Brook Bearings Limited, Birmingham:*

Hauptpatente 250 130, 250 962 und 251 714 (alle drei 25. 4. 45). Verwendung von Eisenpulver bzw. eines (85—95%) Eisen und (15—5%) Kupfer bzw. eines (88—90%) Kupfer und (12—10%) Zinn enthaltenden Pulvers zur Herstellung von porösen, mit einem Schmiermittel imprägnierten Ventillführungen.

**6. Chemische Metallreinigung, Beizen***Ciba AG., Basel:*

HP 250 383 (27. 6. 46). Mittel zum Entfernen von Schwermetallverbindungen, enthaltend ein wasserlösliches Salz einer stickstofffreien, wasserlösliche komplexe Schwermetallverbindungen bildenden Säure (Weinsäure, Zitronensäure, Thioglykolsäure) und ein starkes Reduktionsmittel (Natriumhydrosulfit). Das Mittel (zum Entrosten) kann noch alkalisch reagierende Stoffe (Natriumcarbonat) und Verdickungsmittel sowie Netzmittel enthalten.

HP 252 362 (8. 2. 46). Entfernen von Metallverbindungen von Schwermetalloberflächen durch Behandeln der Oberflächen mit alkalischen Lösungen von aromatischen Oxyverbindungen, die mindestens zwei benachbarte Hydroxylgruppen aufweisen (Brenzcatechin, Gallussäure). Durch Zusatz eines Reduktionsmittels (Alkalihydrosulfit) kann der Reinigungsprozeß (Entrosten von Eisen) beschleunigt werden.

*«Fides», Gesellschaft für die Verwaltung und Verwertung von gewerblichen Schutzrechten m. b. H., Berlin:*

HP 252 361 (15. 5. 45). Entzundern von aufgerolltem Stahlband und Stahldraht mit Alkalihydroxydschmelzen, welche freies Alkalimetall enthalten, wobei das Alkalimetall ständig elektrolytisch regeneriert wird. Die Regenerierung kann im Zwischenraum eines doppelwandigen Behälters erfolgen.

*American Chemical Paint Company, Ambler (USA):*

HP 253 262 (10. 1. 46). Beizen von Metallen (Eisen und Stahl) unter Verwendung eines Kondensationsproduktes aus einer stickstoffhaltigen Thioverbindung (Rhodanid, Thiouharinstoff), einer organischen Verbindung mit alkylgebundenem Chlor (Dichloräthyläther, Benzylchlorid, Äthylendichlorid) und einer Steinkohlenteerbase (Pyridin, Chinolin, Anilin) als Sparbeizmittel.

W. TSCHUDI



### *Hommage au Professeur E. BRINER*

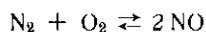
*Le 10 février 1949, le professeur E. BRINER fêtait son soixante-dixième anniversaire. Nous sommes heureux de pouvoir lui présenter aujourd'hui nos vives félicitations. Enseignant depuis trente années la chimie technique, puis la chimie théorique et l'électrochimie, à l'Université de Genève, il est parmi les professeurs suisses l'un de ceux qui ont le plus contribué au développement pris par l'étude de la chimie dans nos Hautes Ecoles. Deux de ses collaborateurs diront les principaux domaines de ses recherches et les nombreuses charges qui lui ont été confiées. Rappelons cependant que par ses relations avec l'industrie, comme ancien Président de la Société Suisse de Chimie, comme Président du Conseil de la Chimie suisse, le professeur BRINER a rendu de grands services soit en Suisse, soit dans les relations avec l'étranger.*

*Nos meilleurs vœux vont au jubilaire avec tous les souhaits que nous formons pour la suite de ses travaux.*

## Les travaux d'E. Briner

Les travaux d'E. BRINER touchent à des domaines variés : cinétique et statique chimiques, électrolyse, action chimique des différents genres de décharges électriques, photochimie, spectrochimie, catalyse, ozonides et oxydations . . . ; nous n'en donnerons qu'un aperçu.

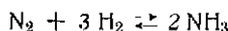
Elève et collaborateur de PH. A. GUYE dont on connaît les belles recherches sur la détermination des poids atomiques par la mesure des densités de gaz et sur la fixation de l'azote par le procédé à l'arc, E. BRINER se sert dans ses investigations des méthodes physico-chimiques et confronte les résultats de ses expériences avec les données que fournissent la mécanique et la thermodynamique chimiques. Il utilise les élégantes techniques de manipulation des gaz, mises au point sous la direction de PH. A. GUYE, et communique à ses élèves et collaborateurs l'enthousiasme et la patience nécessaires pour vaincre les difficultés. Il s'intéresse à la cinétique des réactions génératrices de l'oxyde d'azote dans l'arc et montre que le mécanisme de formation de ce corps ne peut être représenté uniquement par la réaction endothermique:



proposée par NERNST. En effet, aux hautes températures de l'arc, il doit se produire des atomes d'oxygène et d'azote libres par dissociation de ces éléments; ces atomes peuvent se combiner dans les parties relativement froides de la décharge selon une réaction exothermique:



Toute une série d'expériences montre qu'il en est bien ainsi. En particulier, en dépression, le meilleur rendement énergétique en azote fixé s'obtient pour un mélange surazoté, ce que ne laisse pas prévoir l'équation stœchiométrique de NERNST. D'autre part, si l'on envisage une synthèse purement thermique de l'ammoniac à partir de ses éléments à l'état moléculaire:

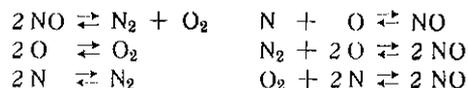


les lois des équilibres chimiques indiquent que cette synthèse ne peut s'accomplir pratiquement aux températures élevées de l'arc. Or l'expérience montre que sous l'action de l'arc, il se produit des quantités appréciables d'ammoniac et que le rendement énergétique en azote fixé croît en dépression avec l'emploi d'un mélange surazoté.

Mettant à profit les progrès de la thermodynamique chimique et ayant déterminé à 1600° avec une précision supérieure à celle des travaux de JELLINEK la constante d'équilibre de la formation de l'oxyde d'azote

$$K = \frac{p^2(\text{NO})}{p(\text{O}_2) \cdot p(\text{N}_2)}$$

E. BRINER calcule la concentration de cet oxyde que l'on peut atteindre à différentes températures en admettant dans l'arc l'existence de plusieurs équilibres simultanés:

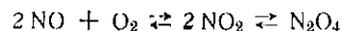


Contrairement aux prévisions de NERNST, cette concentration d'équilibre passe par un maximum à 3750—4000°.

Au nombre des particules existant dans l'arc électrique et dont on ne peut en toute rigueur négliger l'influence dans l'étude des actions chimiques exercées par les décharges se trouvent des ions et des électrons. E. BRINER s'intéresse à cet aspect de la question et entreprend une série de recherches portant sur la nature des électrodes dont le pouvoir émissif électronique peut être augmenté (emploi de recouvrements d'oxydes alcalino-terreux ou d'alliages cuivre-lithium) et sur la fréquence du courant alimentant l'arc. A des fréquences élevées (10<sup>6</sup> cycles/sec.), ce dernier peut être stabilisé dans des conditions impliquant une faible intensité et une faible tension aux bornes, ce qui correspond à une énergie moindre et à une température moyenne moins élevée que dans l'arc à 50 cycles/sec. Dans les fours de laboratoire, la concentration d'oxyde d'azote n'étant point diminuée, le rendement énergétique est augmenté et cette augmentation peut être attribuée entre autres aux actions électroniques. Ces essais ont nécessité la mise au point de méthodes de mesure des puissances électriques à haute fréquence, ce qui est délicat; le meilleur procédé et le plus sûr est celui qui fait appel à la calorimétrie. Les oscillogrammes des décharges donnent d'utiles indications et sont également étudiés.

Ces recherches ont été étendues à d'autres systèmes gazeux: hydrocarbures et azote en vue de la synthèse de l'acide cyanhydrique; hydrocarbures seuls ou additionnés d'hydrogène pour l'obtention de l'acétylène. Quelques déterminations de la nature des particules pouvant exister dans la décharge ont été faites à l'aide de procédés spectrographiques.

Un problème étroitement rattaché au précédent est celui de la peroxydation de l'oxyde d'azote:



Cette réaction, dont il est intéressant de connaître la constante de vitesse pour le calcul du volume des chambres d'oxydation dans l'industrie, présente la curieuse particularité d'être accélérée par l'abaissement de température. E. BRINER, avec différents collaborateurs, établit qu'en présence d'un excès d'oxy-

gène cette réaction est pratiquement du deuxième ordre et que sa constante de vitesse est environ 60 fois plus grande à la température de l'air liquide qu'à la température ordinaire. Pour expliquer ce comportement anormal, certains auteurs ont admis une dimérisation du NO en  $(NO)_2$  d'autant plus marquée que la température est plus basse, suivie d'une oxydation. Des recherches sur la compressibilité de l'oxyde d'azote n'ont pas permis de mettre en évidence l'existence de formes polymères. En revanche elles ont montré qu'à des pressions élevées (700 atm.) ce corps subit une décomposition spontanée. Cette dernière constatation a été le point de départ d'une série d'essais sur les « faux équilibres ». Citons encore dans les travaux relatifs aux oxydes d'azote, des expériences sur l'eau régale, le chlorure de nitrosyle, la stabilisation de l'acide nitreux, les réactions entre le peroxyde d'azote et différents corps : carbonates et oxydes alcalino-terreux, ozone.

L'ozone a fait l'objet de multiples recherches d'E. BRINER, aussi bien pour sa production par étincelle, effluve, électrolyse, action des radiations ultra-violettes sur l'oxygène que pour son utilisation, principalement dans le domaine de la chimie organique.

Certains auteurs ayant supposé l'existence d'un oxozone ( $O_4$ ) et même de polymères plus élevés, E. BRINER étudie la distillation fractionnée d'ozone liquéfié produit par différents genres d'effluveurs fonctionnant soit avec du courant de basse fréquence, soit avec du courant de haute fréquence; cette étude ne révèle pas l'existence de l'oxozone ou d'autres polymères de l'oxygène relativement stables et confirme les résultats de RIESENFELD concernant la température d'ébullition de l'ozone.

D'autres essais ont porté sur la détermination du rendement énergétique de production de l'ozone dans l'effluveur, en utilisant deux méthodes indépendantes de mesure de l'énergie dépensée, l'une purement électrique, l'autre calorimétrique.

L'électrolyse de solutions aqueuses de divers acides (sulfurique, ortho-phosphorique) donne lieu à un dégagement anodique d'oxygène ozoné. Des recherches entreprises avec des solutions de potasse caustique à basse température montrent qu'il en est de même avec les alcalis. Mais, dans les conditions ordinaires, la plus grande partie de l'ozone est détruite par l'action même de ces alcalis et ne se retrouve plus, ou seulement en faible concentration, dans les gaz anodiques. On doit en conclure que cet ozone prend naissance à l'anode par la décharge d'ions communs à toutes les solutions aqueuses, les anions  $OH'$ . Des essais d'électrolyse à basse température de solutions aqueuses concentrées d'acide fluorhydrique le confirment. Le potentiel de décharge normal de l'ion  $F'$  est de 2,85 volts alors que celui de l'ion  $OH'$  est de 0,40 volt. Il en résulte que ce dernier, même à l'état de grande dilution, se décharge toujours avant

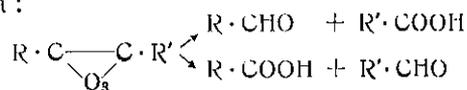
l'ion  $F'$  et que les gaz anodiques renfermeront de l'ozone dilué dans l'oxygène.

Pour analyser ces gaz, E. BRINER et ses collaborateurs ont eu recours à l'étude des spectres d'absorption dans l'ultra-violet. En effet, en plus de faibles concentrations de gaz fluorhydrique, ces gaz auraient pu contenir du fluor et du fluorure d'oxygène qui libèrent comme l'ozone de l'iode en réagissant sur l'iodure de potassium. Mais l'ozone présente une série de bandes d'absorption caractéristiques dans une région du spectre où ces autres gaz n'en montrent pas d'importantes. Et d'autre part, la liquéfaction du mélange gazeux dégagé à l'anode, refroidi à la température de l'air liquide, fait apparaître la teinte bleue caractéristique de l'ozone liquide.

MOISSAN avait pensé que l'action du fluor sur l'eau donnait naissance à de l'ozone. E. BRINER reprend ces expériences avec l'un de ses élèves. A la température ordinaire, on n'observa pas de formation d'ozone et l'erreur de MOISSAN s'explique par l'existence du fluorure d'oxygène, qui donne les mêmes réactions d'analyse et qui n'était pas connu à son époque. L'étude des spectres d'absorption combinée avec une condensation fractionnée des gaz dégagés a permis comme dans le problème précédent d'effectuer l'analyse. Mais si l'on fait réagir le fluor avec une solution de potasse caustique à la concentration eutectique, ce qui permet de refroidir à la température de  $-55^\circ C$ , on constate la production d'une faible quantité d'ozone (concentration de 1 %).

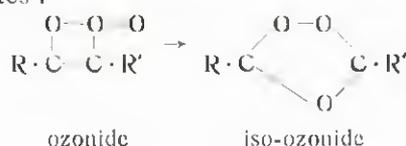
La synthèse photochimique de l'ozone dans l'air ou l'oxygène sous l'influence des radiations ultra-violettes est connue depuis fort longtemps et de nombreux travaux ont été entrepris pour déterminer avec précision les longueurs d'onde actives, ce qui permettrait de déterminer plus exactement le mécanisme de cette réaction. Les résultats obtenus jusqu'à lui étant contradictoires, E. BRINER procède à une série de recherches sur ce sujet; il a déjà établi que seules les radiations d'une longueur d'onde inférieure à 2200 Å entrent en ligne de compte pour cette synthèse.

Les travaux d'E. BRINER sur les ozonides sont nombreux, et grâce à l'emploi d'une méthode d'ozonation vraiment quantitative, ils ont permis de préciser plusieurs points qui avaient échappé à l'attention de HARRIES. La scission des ozonides peut être spontanée et aboutir à une dégradation poussée de ces corps avec dégagement d'hydrogène, d'oxyde de carbone ou de gaz carbonique et non d'oxygène. En présence d'eau, cette décomposition se fait selon le schéma :



Tous les ozonides renferment de l'oxygène actif caractérisé par sa réaction avec l'iodure de potassium; la constitution proposée par STAUDINGER pour

ces corps est celles qui rend le mieux compte de leurs propriétés :



La méthode d'ozonation quantitative a servi à mettre en évidence l'action qu'exerce l'ozone comme catalyseur d'autoxydation dans l'oxydation des aldéhydes par l'air ou l'oxygène. Ce processus a été découvert presque simultanément par F. G. FISCHER, H. DULL et J. L. VOLZ, et E. BRINER. Ce dernier en collaboration avec plusieurs élèves a étudié systématiquement l'ozonation de divers aldéhydes et précisé quelles étaient les conditions dans lesquelles l'ozone manifestait au maximum ses propriétés de catalyseur d'autoxydation. Ce phénomène peut servir au dosage des faibles quantités d'ozone existant dans l'air atmosphérique et les valeurs ainsi obtenues par E. BRINER avec un appareillage simple concordent sensiblement avec celles que donne la méthode classique de la spectrophotométrie. Elles ont été confirmées en mettant à profit la capacité que possède l'ozone, même à l'état très dilué, d'être absorbé dans le gel de silice refroidi à basse température ( $-70^{\circ}$  à  $-80^{\circ}\text{C}$ ).

A côté des électrolyses destinées à l'étude de la production anodique de l'ozone, E. BRINER s'est intéressé à différents problèmes : électrolyse des chlorures et des azohydrates alcalins, réduction et oxydation électrolytiques de corps organiques. Ces phénomènes sont connus depuis longtemps, mais ils n'ont été que peu étudiés au point de vue des conditions électriques : influence de la densité de courant et de la nature des électrodes sur les sauts de potentiel (anodiques et cathodiques) et les surtensions, relation de ces derniers avec les rendements chimique et du courant.

Nous avons déjà cité quelques travaux basés sur les méthodes spectrochimiques d'absorption ou d'émission mais il faut mentionner encore que le laboratoire du Professeur E. BRINER fut le premier en Suisse à déterminer les spectres de diffusion connus sous le nom d'effet RAMAN. Ce phénomène optique permet de calculer les fréquences de vibration des atomes dans les molécules et son importance est bien connue des chimistes organiciens, en particulier dans le domaine des liaisons multiples et de l'isomérisation

trans. De nombreuses recherches sur les spectres RAMAN, dont un certain nombre sur des composés importants de la chimie des parfums, ont été effectuées dans le laboratoire de chimie théorique de Genève.

Le professeur BRINER est l'un de ces savants dont on met volontiers à contribution les talents personnels et l'inlassable dévouement à l'intérêt général, pour leur confier de nombreuses et souvent délicates fonctions. Ancien Doyen de la Faculté des Sciences de l'Université de Genève, ancien Président de la Société suisse de Chimie (1929—1932), il fait partie du Comité de Rédaction des « *Helvetica Chimica Acta* » et de diverses commissions fédérales (Prix Benoit, Bourses suisses de chimie) ou internationales (Président de la Commission des Tables de constantes physico-chimiques). Il préside depuis dix ans le Conseil de la Chimie suisse qui assure une bonne liaison avec les associations étrangères et fut délégué officiel de la Suisse aux Congrès internationaux de chimie de Rome (1938) et de Londres (1948).

Très connu à l'étranger, le professeur BRINER est souvent invité à faire des conférences. Dès le deuxième Congrès Solvay de chimie (1925), il a été appelé à participer aux réunions de cet organisme à Bruxelles. En 1937, il a reçu la médaille Lavoisier décernée par la Société chimique de France, dont il est Membre d'honneur depuis 1946, ainsi que de celle de Belgique. L'Académie des Sciences de Paris (Institut) l'a nommé Membre correspondant étranger (1947). D'autre part les Universités de Bâle, Bruxelles et Paris lui ont conféré le diplôme de docteur *honoris causa*.

Nous ne voudrions pas terminer cet aperçu, incomplet sans doute, des travaux et des titres du professeur BRINER, sans dire en quelques mots la place importante qu'il tient à l'École de chimie de Genève. Directeur durant de longues années des études de chimie, conseiller d'innombrables étudiants, il a toujours montré à leur égard, ainsi qu'envers ses assistants, une très grande bienveillance et un intérêt constant. Pendant la guerre, pour les savants étrangers, depuis plus de quinze ans pour les étudiants genevois, il n'a pas hésité à consacrer un temps précieux à des œuvres d'entraide.

Nous voulons espérer que ces quelques lignes contribueront à exprimer au professeur BRINER la reconnaissance de ses collègues et de ses élèves.

H. PAILLARD  
B. SUSZ

## Seesalzgewinnung an der bulgarischen Schwarzmeerküste

(Über die Arbeit eines schweizerischen Auslands-Unternehmens)

Von Dr. KURT JAKUBOWSKY

Staatliche Saline «Wilhelmshall», Rottweil

Bis vor wenigen Jahrzehnten war die Versorgung der bulgarischen Bevölkerung mit Salz in erster Linie eine Frage des Importes. Waren die Handelsbeziehungen zu den auswärtigen Lieferanten gestört oder abgeschnitten, wie während der wiederholten Balkankonflikte oder im ersten Weltkriege, so trat jeweils empfindlicher Salz-mangel ein. Als Importland ist vor allem Rumänien mit seinem Steinsalz-überschuß zu nennen, doch wurde gelegentlich auch Steinsalz aus Deutschland und Seesalz aus der Türkei und Ägypten bezogen. Die Gesamteinfuhr an Salz bewegte sich damals zwischen 20 000 und 30 000 Tonnen jährlich.

Unter den geschilderten Verhältnissen ist es verständlich, wenn sich die bulgarische Regierung im Zuge des Wiederaufbaues der Wirtschaft des Landes nach dem ersten Weltkriege um eine erhebliche Steigerung der eigenen Salzerzeugung bemühte. Da das Steinsalzvorkommen bei Provadia noch nicht bekannt bzw. noch nicht erschlossen war, kam nur Seesalzgewinnung an der Küste des Schwarzen Meeres in Frage, wofür die im folgenden skizzierten natürlichen Voraussetzungen gegeben waren.

Der Salzgehalt des Schwarzen Meeres beträgt 1,7 %, an der bulgarischen Küste sogar nur 1,5 %, was eine erfolgreiche Salinenwirtschaft von vornherein aussichtslos erscheinen läßt, steht doch an allen anderen Meeresküsten Salzwasser von wenigstens 3 % zur Verfügung, im Mittelmeer 3,5 % und an der ägäischen Küste bei Porto Lagos sogar 4 %. Die meisten und größten Betriebe am Schwarzen Meer befinden sich daher ausschließlich auf der Halbinsel Krim im Gebiete des Siwasch mit seinen hochkonzentrierten Salzseen. Wenn an der Westküste des Schwarzen Meeres trotz des geringen Salzgehaltes des Wassers mit Erfolg Seesalz gewonnen wird, so ist dies anderen, günstigen Voraussetzungen zu verdanken. Diese sind zunächst klimatischer Art. Bei wechselnden jährlichen Niederschlagsmengen von 450—700 mm sind länger andauernde Regenperioden in den Sommermonaten verhältnismäßig selten. In den Monaten August bis Oktober kann im allgemeinen mit Trockenheit, also mit günstigem Erntewetter, gerechnet werden. Auch der Vorsommer, die Zeit des Aufkonzentrierens der Sole, ist meist niederschlagsarm. Regelmäßig gegen Mittag auftretende NO-Winde sind die Ursache einer starken Verdunstung, die bei gesättigter Sole mehr als 5 mm pro Tag beträgt. Von ihrer Stärke und Dauer hängt im wesentlichen der Erfolg der Salinenwirtschaft ab. Bei einer mittleren Jahrestemperatur

von 12,8 °C stellt sich die mittlere absolute Luftfeuchtigkeit auf 9,5 g, die relative auf 78 %. Eine nicht unbedeutliche wirtschaftliche Gefahr für Salinen bilden allerdings gelegentliche, sehr ergiebige Wolkenbrüche in Begleitung der üblichen Juli-Gewitter. So betrug infolge von Sturzregen die Niederschlagsmenge im Juli 1936 178,6 mm.

Neben diesen klimatischen bieten sich für die Salzgewinnung an der bulgarischen Küste auch günstige geographische Voraussetzungen. Etwa bei der altgriechischen Küstensiedlung Mesembria versinkt der Faltenbalkan unvermittelt infolge einer gewaltigen, westöstlichen Störung in die Tiefe und weicht einer ausgedehnten Niederung mit der tiefeingeschnittenen Bucht von Burgas. Der Verlauf der meist flachen, dünenreichen Sand- und Lößküste ist gekennzeichnet durch das Vorhandensein von größeren und kleineren Lagunen. Hierher gehört die Lagune von Anchialo sowie die von Athanaskoi, Vajakoi und Mandreskoi bei Burgas. Während Mandreskoi und Vajakoi starke Zuflüsse aufweisen und sich daher für eine Salinenbewirtschaftung nicht eignen, stellt der Athanaskoi eine frühere Flußmündung dar, die heute nur noch geringe Süßwassermengen zuführt. Die Sohle ist mit einem zähen, schwarzen Schlick bedeckt, der infolge seiner Wärmeundurchlässigkeit die besten Vorbedingungen für eine intensive Verdunstung bietet.

In der Lagune von Anchialo (Pomorie) wurde seit altersher eine kleine Meeressaline betrieben, deren Produktionskapazität indessen für die Gesamtversorgung des Landes keine Bedeutung besaß.

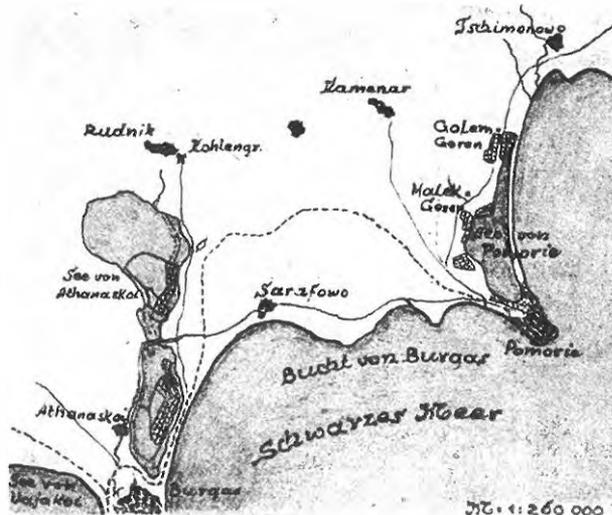


Abb. 1. Die Lagunen am Nordrande der Bucht von Burgas

Am 7. Juli 1921 erteilte die Narodno Sobranje in Sofia der Schweizer «AG. für Handel und Industriewerte in Glarus» eine 25jährige Konzession zur Ausbeutung der Lagune Athanaskoi bei Burgas für die Gewinnung von Seesalz (Abb. 1). Die von der Schweizer Gesellschaft daraufhin gegründete bulgarische «AG. Glarus» mit Sitz in Sofia und Filiale in Burgas übernahm den Ausbau des Sees zu einer modernen Meeressaline sowie die Produktion und den Verkauf des Salzes. Im Konzessionsvertrage waren die zu fördernden Salz mengen genau vorgeschrieben, und zwar insgesamt 337 000 Tonnen. Die jährlich ansteigenden Produktionszahlen wurden als Minimalleistungen angesehen. Für jedes zu wenig erzeugte Kilogramm Salz war eine Buße von 2 Goldstotinki vorgesehen, was eine ungewöhnlich harte Maßnahme bedeutete. Außerdem hatte die Gesellschaft für die Überlassung des Geländes eine jährliche Miete, steigend von 5000 Lewa auf 100 000 Lewa bis zum Ende der Konzession, zu zahlen. Der bulgarische Staat beanspruchte ferner jeweils am Saison-schluß den Gegenwert von 10 % des geernteten Salzes auf der Basis des Vorjahrespreises. Das Gebiet um den See von Athanaskoi, das seit jeher eine der gefährlichsten Malariagegenden des Landes war, sollte von der «AG. Glarus» im Laufe der Vertragsdauer durch Ableitungskanäle für das Süßwasser und andere geeignete Maßnahmen saniert werden. Als Sicherheit für die Erfüllung dieser und zahlreicher anderer, kaum weniger schwerer Konzessionsbedingungen hatte die Gesellschaft bei Beginn der Arbeiten eine Kaut ion von 500 000 Lewa an die Bulgarische Nationalbank abzuführen, die für die letzten fünf Jahre verdoppelt werden mußte. Mit Ablauf des Vertrages sollte die gesamte Anlage der Saline mit allen Maschinen, Bauten, Verladeeinrichtungen, Bahnanlagen einschließlich rollendem Material usw. dem bulgarischen Staate verfallen mit der Verpflichtung, alles in einem Zust ande zu übergeben, der eine mindestens fünfjährige reibungslose Benutzung gewährleisten würde. Amtliche Kommissionen hatten am 1. November jedes Jahres die Erfüllung der Vertragsverpflichtungen nachzuprüfen.

Wenn die «AG. Glarus» sich trotz der unvorteilhaften Bedingungen des Lastenheftes entschloß, an den Aufbau des Unternehmens heranzugehen, so geschah dies aus der nach eingehenden Vorstudien ihrer Fachleute gewonnenen Erkenntnis, daß nur bei Anwendung neuer, in den bestehenden Salinen im allgemeinen nicht üblichen Gewinnungsmethoden in genauer Anpassung an die besonderen geographischen und klimatischen Verhältnisse mit einer wesentlichen Steigerung der vorgeschriebenen Produktion und dadurch mit einer Rentabilität des Betriebes gerechnet werden konnte. Daß diese Erwartung voll erfüllt wurde, beweisen die erzielten Ergebnisse.

Die Lagune von Athanaskoi erstreckt sich nördlich der Hafenstadt Burgas vom Dorfe Athanasowo (Athanaskoi) bis an den Fuß der Andesitberge von Rudnik (Hodjamar). Sie bildet bei einer Längenausdehnung von annähernd 10 km und einer von 1—4 km wechselnden Breite eine weite, flache Rinne mit Gefälle von +0,2 bis -0,8 m, bezogen auf den mittleren Pegelstand der Bucht von Burgas. Als ehemalige Flußmündung war sie früher mit dem Meere in Verbindung, ist aber jetzt durch eine schmale, niedrige Düne von 3 km Länge seeseitig abgeschlossen. Die auf einem Damme erbaute Staatsstraße von Burgas nach Pomorie teilt die Lagune in eine kleinere südliche und eine größere nördliche Hälfte, erstere mit 5,3 km<sup>2</sup>, die andere mit 10,3 km<sup>2</sup> Oberfläche. Der südliche Teil hat keinerlei Zufluß, während in den nördlichen drei kleine Bäche von NO, N und NW einmünden, die im Sommer wenig, im Winter jedoch bisweilen beträchtliche Mengen von Süßwasser zuführen.

Der Ausbau des Werkes erfolgte seitens der «AG. Glarus» in zwei Abschnitten. Zunächst wurde der Lagunenteil südlich der Staatsstraße nach Pomorie als Saline eingerichtet und bewirtschaftet, wodurch wertvolle Betriebserfahrungen gesammelt werden konnten, die sich dann bei dem 1930 begonnenen Ausbau des Nordteiles vorteilhaft verwerten ließen.

Von Anfang März bis etwa Mitte Mai, wenn der Meeresspiegel der Bucht von Burgas normalerweise seinen höchsten Stand hat, erfolgt die Zuführung des Seewassers in die Lagune mit eigenem Gefälle durch einen 6 km langen und an seiner Basis 6 m breiten Einlaßkanal. Um 50 000 Tonnen Salz zu erzeugen, wie dies in den trockenen Jahren 1945 und 1946 möglich war, müssen 6 000 000 m<sup>3</sup> Seewasser zur Verdunstung gebracht werden, da für ein hochwertiges Produkt nur wenig mehr als die Hälfte des im Meerwasser enthaltenen Natriumchlorids zum Ausfall gebracht wird. Die in den ersten Betriebsjahren regelmäßig eingetretene Versandung des Kanals wurde durch eine Anzahl 18 m ins Meer hinausragender Stahlrohre von 0,6 m lichter Weite, deren Mündungsstück etwa 1,5 m über dem Grunde liegt, vermieden bzw. stark vermindert. Ein Motorbagger ist außerdem dauernd zur Regelung der erforderlichen Breite und Tiefe der Kanalsohle eingesetzt. Je nach Bedarf wird das Seewasser der südlichen oder nördlichen Salinenanlage zugeführt oder im Hauptreservoir gespeichert. Dieser Kanal ist die Lebensader des Betriebes. Durch ihn wird nicht nur der erforderliche Rohstoff zugeführt, sondern er dient in gleicher Weise zur raschen Entleerung der Lagune bei plötzlichen Naturkatastrophen, wie Überflutungen durch das Meer oder starken Wolkenbrüchen. Diese Ereignisse können bisweilen ein gewaltiges Ausmaß erreichen und neben der unerwünschten Verdünnung



Abb. 2. Salzernte mittels tragbarer Bandstraßen

der hochkonzentrierten Sole die Vernichtung großer Salzbestände und weiter Teile der Anlagen mit sich bringen.

Bei der Einteilung der verfügbaren Seefläche ging man von dem Grundsatz aus, die flachen Randgebiete bei dünner Wasserbedeckung zur schnelleren Aufkonzentration auszunutzen, während das Meerwasser zunächst dem tieferen Zentrum zugeleitet wird, wo es bei einem Stand von 30—60 cm auf etwa 4—6 % Salzgehalt angereichert wird. Diese weiten Flächen der sogenannten «Vorkonzentratoren» sind vielfach unterteilt und können schnellstens entleert und nach intensiver Bodenbestrahlung erneut überrieselt werden. Durch diese Flächengradierung erfolgt eine stufenweise Erhöhung der Solekonzentration bis zur Sättigung unter gleichzeitigem Ausfall der schwerer löslichen Nebensalze Eisenoxyd, Kalk und Gips. Die bei 25,6 Bé an NaCl gesättigte Sole wird in die «Kristallisatoren» oder Salzbeete gepumpt, von denen sich in der Südsaline 46, in der Nordsaline 26 in zwei bzw. drei Reihen an der Ostseite der Anlage befinden. Bis zur Erreichung des Sättigungsgrades werden auch diese Flächen als Konzentratoren ausgenutzt. Ehe sie ihrem eigentlichen Zwecke zugeführt werden, bedürfen sie einer besonderen Bodenbearbeitung, der «Glädilka», d. h. Glättung. Einebnen mittels Walzen kommt hier wegen des weichen Schlickes nicht in Frage. Für

diese schwierige Arbeit besonders ausgebildete Arbeiter glätten den Boden mit flachen, an 5 m langen Stangen horizontal befestigten Brettern und stehen dabei auf schlitzenartigen Rutschen, die sie durch Druck mit dem Körper fortbewegen. Die Arbeit wird zweimal im Jahre ausgeführt, im Frühjahr bei einer dünnen Bedeckung mit etwa 16prozentiger Sole, um ausgefallenen Gips in den Boden einzuarbeiten, und nach beendigter Salzernte, um die größten Unebenheiten wieder auszugleichen. Die Füllung der Beete kann etwa Mitte Juni erfolgen, womit der Kristallisationsprozeß eingeleitet wird. Das Größenverhältnis der Vorbereitungsteile zu den eigentlichen Produktionsflächen beträgt bei den Athanaskoi-Salinen 7 : 1 und ist durch den geringen Salzgehalt des Meerwassers bedingt. Alle Salinenteile sind durch holzverschaltete Dämme eingefast und durch ein ausgedehntes Kanalsystem miteinander verbunden. Breite Längsdämme zwischen den Beeten bieten genügend Raum für die Stapelung des geernteten Salzes sowie die Aufstellung der Waschmaschinen. Eine Kleinbahnlinie verbindet die Lagerplätze mit der normalspurigen Bahnlinie nach Burgas.

Mitte Juni beginnt in normalen Jahren der Ausfall der Salzkristalle, und zwar etwa 1 mm täglich, was einer Soleverdunstung von 5 mm entspricht. Bei ungestörter Kristallisation hat sich im Laufe eines Monats eine 3 cm starke Salzdecke auf dem Boden des

Bassins abgesetzt. Meist treten jedoch durch plötzliche Gewitterregen Rückschläge in der Kristallisation auf, die zu einer Wiederauflösung des bereits ausgefallenen Salzes führen. Gewöhnlich kann vor Anfang August nicht mit einer erntefähigen Salzdecke gerechnet werden. Durch den Betrieb einer meteorologischen Beobachtungsstation sucht man sich nach Möglichkeit gegen unliebsame Überraschungen zu sichern. Außerdem sind am äußeren Rande der Beete sogenannte «Schutzetagen» angelegt, in denen in genügender Menge hochkonzentrierte Sole zum Überfluten der Kristallisatoren bei plötzlich einsetzenden Wolkenbrüchen bereitgehalten wird. Diese in Salinengebieten mit konstanter sommerlicher Trockenheit nicht erforderliche Einrichtung hat sich außerordentlich bewährt und größere Salzverluste durch Wiederauflösung immer seltener gemacht. Die Unsicherheit der klimatischen Verhältnisse an der Westküste des Schwarzen Meeres schließt allerdings trotz aller Vorsichtsmaßnahmen gelegentliche Mißernten nicht ganz aus.

Der Salzausfall wird besonders durch die regelmäßig um die Mittagszeit einsetzenden NO-Winde begünstigt sowie durch nächtliche Abkühlung der tagsüber oft bis auf über  $50^{\circ}\text{C}$  erwärmten Sole. Um ein möglichst reines, d. h. an Bittersalzen armes Salz zu erzielen, läßt man die Konzentration nicht über  $27,5^{\circ}\text{Bé}$  ansteigen, sondern führt frische Sole von  $25^{\circ}\text{Bé}$  zu. Eine Anzahl von Kontrolleuren ist ständig mit der Nachprüfung der Grädigkeit und einer zweckdienlichen Regelung der Wasserführung beschäftigt.

Anfang bis Mitte August haben die ersten Salzbeete eine Kristalldecke von 3–4 cm Stärke, so daß mit der Ernte begonnen werden kann. Je nach der Dauer der Bewirtschaftung verstärkt sich die Salzschiebt derart, daß die erst im September oder Oktober abgeernteten Flächen oft mit 5–10 cm Salz bedeckt sind (Abb. 2). Der Erntevorgang ist durch die «AG. Glarus» in den letzten Konzessionsjahren weitgehend mechanisiert worden. Die Zahl der beschäftigten Arbeitskräfte kann infolgedessen stark vermindert werden, was sich bei dem Mangel an Hilfsarbeitern als notwendig erwies. Insgesamt sind in der Saline während der Saison je nach der abzurichtenden Salzmenge 500 bis 800 Mann beschäftigt. Jeweils ein Komplex von zwei bis vier Beeten bildet eine Erntegruppe. Die reifen Beete werden von Sole freigepumpt und mit mehreren Reihen von Bohlen belegt, auf denen die Arbeiter das mit verzinkten Schaufeln vorsichtig vom Boden gelöste Salz in Karren von etwa 80 kg Fassungsvermögen zu der auf dem Stapeldamm montierten Waschmaschine bringen (Abb. 3). Auf  $1\text{ m}^2$  Beetfläche kann durchschnittlich 30 kg Salz produziert werden. In besonders günstigen Jahren erhöht sich das Ergebnis bis auf  $50\text{ kg/m}^2$ , vor allem wenn ein langandauernder Sommer eine zweite Bewirtschaftung einiger Beete ermöglicht. Der Transport des Salzes vom Beet mittels elektrisch angetriebener Bandstraßen, der an sich die ideale Lösung darstellen würde, befindet sich noch im Versuchsstadium. Im ganzen sind zehn Waschmaschinen vorhanden, die auf Grund der Erfahrungen der «AG. Glarus» von der bekannten Fa-



Abb. 3. Waschmaschine. Zufuhr und Abtransport des Salzes durch tragbare Bandstraßen

brik für Salineneinrichtungen *Adler & Hentzen* in Coswig (Bezirk Dresden) gebaut wurden. Der Antrieb erfolgt elektrisch. In der Waschmaschine wird das Salz mittels einer rotierenden Schnecke gegen einen starken Strom von konzentrierter Sole bewegt und dabei von mechanischen Verunreinigungen und anhaftendem  $MgCl_2$  befreit. Lange, hintereinander geschaltete Bandstraßen transportieren das nunmehr saubere Rohsalz zum Stapel. Die Leistung einer Waschmaschine beträgt pro Schicht von 8 Stunden etwa 80 Tonnen, so daß bei Einsatz aller Aggregate 800 Tonnen Salz täglich geerntet, gewaschen und gestapelt werden können. Die regelmäßig geformten, 13 m breiten und 4—5 m hohen Stapel von wechselnder Länge fassen in der Regel 2000—3000 Tonnen Salz, doch werden bei besonders befestigtem Untergrund gelegentlich auch solche von 5000 Tonnen angelegt.

Die bei Abschluß der Ernte noch verbliebene, nicht ausgebeutete Sole wird über den Winter in tiefen Reservoirs aufgespeichert, wo die Konzentration trotz Regen und Schnee bis zum Frühjahr selten unter 10—12°Bé sinkt. Dieser Vorrat bedeutet für den Beginn der nächsten Bewirtschaftung einen großen Vorteil gegenüber einem Anfang mit dem verhältnismäßig salzarmen, frischen Meerwasser. Bereits ausgebeutete Sole wird wegen ihres hohen Gehaltes an Mutterlaugensalzen ins Meer zurückgepumpt. Eine geringe Menge davon wird während der Wintermonate nach einem besonderen Verfahren zu Glaubersalz verarbeitet.

Ein von Jahr zu Jahr geringer werdender Teil des grobkristallinen Rohsalzes kommt als solches in den Handel. Es wird mechanisch abgefüllt, gewogen und in Jutesäcken zu 100 kg Inhalt zum Versand gebracht. Das Rohsalz wird vorwiegend in Käsereien, zum Einsalzen von Fischen und als Futterbeigabe für Groß- und Kleinvieh verwendet. Für die Herstellung des Tafelsalzes stehen drei Anlagen zur Verfügung, bestehend aus je einem Rotationstrockenofen und einer Salzmühle. Als Heizmaterial für die Trockenöfen dient Rohbraunkohle von 3000/4000 Kal. Heizwert aus der 5 km entfernten Kohlengrube «Tschernomore». Der Kohlenverbrauch beträgt für 1 Tonne Tafelsalz im Durchschnitt 75 kg. Die Tagesleistung der drei Anlagen stellt sich auf 110 Tonnen Tafelsalz. Es kommt in Baumwollsäcken zu 50 und 25 kg Gewicht in den Handel. Ein kleiner Teil erhält durch Zusatz von Natrium-Pyrophosphat erhöhte Rieselfähigkeit und gelangt als besonders feines Streusalz unter der Marke «Edelweiß» in Paketen zu 1 kg zum Versand. Eine von den *Krupp-Gruson-Werken* in Magdeburg-Buckau gebaute hydraulische Presse verarbeitet Rohsalz zu Briketts von 5—7 kg, die als hochwertige Lecksteine für die Viehhaltung guten Absatz finden. Die Leistung der Anlage beträgt etwa 20 Tonnen Steine in 24 Stunden.

Die Qualität des von der «AG. Glarus» hergestellten Seesalzes ist als recht gut zu bezeichnen, wie die nachstehende Analysentafel zeigt:

	% NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub>	Unlöslichkeit	Feuchtigkeit
<i>Athanaskoi:</i>							
Tafelsalz	99,010	0,324	0,136	0,092	0,009	0,013	0,416
Rohsalz	98,083	0,148	0,160	0,254	0,046	0,047	2,017
Salzsteine	98,050	0,476	0,377	0,943	0,298	0,057	—
<i>Pomorie:</i>	86,097	3,094	1,874	3,180	0,866	1,060	4,180

Ein eindrucksvolles Bild von der Produktionsleistung der «AG. Glarus» in den 25 Konzessionsjahren vermittelt die nachstehende Tabelle, in der zum Vergleich auch die Seesalzerzeugung von Pomorie und die Siedesalzgewinnung von Provadia, eines im Jahre 1923 errichteten Betriebes, enthalten sind.

	Seesalz «AG. Glarus»	Seesalz Pomorie	Siedesalz Provadia	Gesamte Salzerzeugung Bulgariens
	t	t	t	t
1922	5 144	15 495	—	20 639
1923	10 155	14 438	253	24 846
1924	18 986	15 867	581	35 434
1925	10 970	15 467	—	26 437
1926	12 063	15 266	1 241	28 570
1927	30 820	21 173	3 940	55 933
1928	31 682	19 023	4 085	54 790
1929	11 736	13 458	3 554	28 748
1930	16 725	12 757	2 072	31 554
1931	9 150	12 319	3 499	24 968
1932	14 393	17 180	3 080	34 653
1933	5 445	9 312	6 076	20 833
1934	28 962	19 428	6 470	54 860
1935	21 606	21 438	5 195	48 239
1936	22 166	18 090	6 522	46 688
1937	18 301	15 449	8 492	42 242
1938	39 553	27 678	10 498	77 729
1939	23 881	15 004	12 057	50 942
1940	16 451	6 062	12 960	35 473
1941	6 124	4 308	14 530	24 962
1942	29 546	11 822	9 300	50 668
1943	30 951	18 823	13 150	62 924
1944	16 973	11 596	12 001	40 570
1945	50 083	36 673	15 343	102 099
1946	53 789	23 048	12 358	89 195
	535 655	411 084	167 257	1 113 996

Im Vergleich mit der im Konzessionsvertrage vorgesehenen Gesamterzeugung von 337 000 Tonnen Meeressalz stellt die tatsächliche Produktion von 535 655 Tonnen ein Mehr von annähernd 60 % und damit eine beachtliche Leistung seitens der «AG. Glarus» dar. Da die dem bulgarischen Staate zu entrichtende jährliche Produktionsabgabe von 10 % vom Werte des Rohsalzes berechnet wird, erfolgte am 1. November jedes Jahres durch eine Regierungskommission die Feststellung der Erntemenge durch Vermessen der Stapel. Das spezifische Gewicht des

sehr grobkristallinen Rohsalzes wurde mit 0,96 bestimmt.

Die gesamte Salzerzeugung Bulgariens hat sich in den letzten 25 Jahren mehr als vervierfacht. Sie betrug 1946 89 195 Tonnen und verteilte sich auf:

Seesalz aus dem See von Athanaskoi	
(«AG. Glarus») =	60,3 %
Seesalz aus dem See von Pomorie . . .	= 25,8 %
Siedesalz aus den Salzquellen von	
Provadia =	13,9 %

Wie sich die weitere Entwicklung der Salzversorgung Bulgariens in Zukunft gestalten wird, läßt sich bei der zurzeit im Gange befindlichen radikalen Umstellung der Wirtschaft des Landes heute noch nicht übersehen. Die Erteilung einer Salinen-Konzession an die schweizerische «AG. für Handel und Industrierwerte in Glarus» im Jahre 1922 hat aber zweifellos den entscheidenden Anstoß zu einer Entwicklung gegeben, die in kürzester Zeit zu einer völligen Unabhängigkeit Bulgariens von ausländischen Salzimporten führen wird.

### Chronique Chronik Cronaca

#### WERNER KUHN fünfzigjährig

Am 6. Februar feierte Prof. Dr. WERNER KUHN, Ordinarius für physikalische Chemie an der Universität Basel, seinen fünfzigsten Geburtstag.

Der Jubilar studierte Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich und beendigte dieses Studium im Jahre 1921 mit dem Diplom als Ingenieur-Chemiker. Nach zweijähriger Tätigkeit als Assistent bei Prof. V. HENRI am physikalisch-chemischen Institut der Universität Zürich erwarb er sich die Doktorwürde und habilitierte sich daselbst im Jahre 1925, nachdem er vorher während zweier Jahre bei Prof. NIELS BOHR in Kopenhagen gearbeitet hatte. Von 1928 bis 1930 war er in Heidelberg bei Prof. K. FREUDENBERG tätig und siedelte dann nach Karlsruhe über, wo er als außerordentlicher Professor wirkte; bereits 1936 wurde er als Ordinarius nach Kiel berufen und leitete dort drei Jahre lang das physikalisch-chemische Institut der Universität. 1939 folgte er einer Berufung an die Universität Basel, wo er als Nachfolger von Prof. A. L. BERNOULLI bis heute der physikalisch-chemischen Anstalt vorsteht.

Professor KUHN ist der Verfasser wichtiger, z. T. bahnbrechender Veröffentlichungen; seine über 140 Originalarbeiten erstrecken sich über die verschiedensten Zweige der physikalischen Chemie und ihrer Nachbarwissenschaften. 1930 erzeugte er optisch aktive Stoffe durch Bestrahlen mit zirkularpolarisiertem Licht; er konnte damit als erster eine optisch aktive Verbindung aus inaktiven Stoffen synthetisieren. Wenige Jahre später gelang ihm die Voraussage der absoluten Konfiguration optisch aktiver Stoffe auf Grund theoretischer Betrachtungen. 1933 führte er die erste photochemische Trennung von Isotopen durch. Seine Arbeiten auf dem Gebiete hochmolekularer Verbindungen nahmen ihren Anfang im Jahr 1934, als er nachwies, daß die Fadenmoleküle dieser Stoffe im gelösten Zustand die Gestalt loser Knäuel besitzen. In einer Anzahl darauffolgender Arbeiten gelang ihm auf Grund dieses Bildes die Deutung der Elastizität von Kautschuk sowie insbesondere der Viskosität und Strömungsdoppelbrechung von Lösungen hochmolekularer Stoffe. 1941 wandte er sich der Frage nach dem Zustand des Erdinnern zu und zeigte, daß der Erdkern nicht, wie vorher angenommen, aus einzelnen diskreten Schalen besteht, sondern weitgehend stoffliche Homogenität besitzt. Professor KUHN arbeitet ebenfalls auf dem Gebiete der Biologie; wir möchten nur auf seine interessanten Arbeiten über den Zusammenhang des Alterns eines Organismus und der irreversiblen Razemisierung optisch aktiver Stoffe im Körper hinweisen. Ebenso sind

seine bedeutungsvollen Arbeiten über Stofftrennungsvorfahren, insbesondere über die Destillation, hervorzuheben.

Professor KUHN ist nicht nur ein hervorragender Wissenschaftler, sondern auch ein bedeutender Lehrer; weiter Verbreitung erfreut sich sein «Lehrbuch der physikalischen Chemie», welches 1938 erschienen ist und bereits in der vierten Auflage vorliegt.

Wir wünschen dem Jubilar noch viele Jahre erfolgreichen Arbeitens.

#### Dr. GUSTAVE BONIFAZI †

A Lausanne est décédé le 21 décembre 1948, dans sa 63<sup>e</sup> année, M. GUSTAVE BONIFAZI, chimiste cantonal vaudois.

Le défunt, originaire de Moudon (Grisons), était né le 6 août 1885 à Odessa. Rentré au pays pour y faire ses études, il suivit les cours du collège St-Michel à Fribourg, puis s'inscrivit à la Faculté des Sciences de l'Université de Lausanne, d'où il sortit en 1909 avec le diplôme de chimiste analyste. De bonne heure attiré par le domaine des denrées alimentaires (l'ordonnance fédérale sur les denrées venait d'entrer en vigueur) il travailla pendant deux ans au Laboratoire cantonal de Bâle sous la direction du Professeur KREIS. De retour dans le canton de Vaud, il entra au Laboratoire cantonal de Lausanne en 1911 et se présenta aux épreuves du diplôme fédéral de chimiste pour les denrées alimentaires qu'il obtint en 1912. Il travailla dès lors au Laboratoire cantonal vaudois en qualité de chimiste jusqu'en 1938, année où il fut nommé au poste d'adjoint. Lors de la démission du Prof. Dr. BORNAND comme chimiste cantonal, en janvier 1948, le Conseil d'Etat du canton de Vaud l'appela à la direction du Laboratoire cantonal, poste qu'il occupa jusqu'à sa mort.

Homme cultivé, d'une probité scientifique intransigeante, M. BONIFAZI fut un chimiste de grande valeur. L'esprit toujours en éveil et à l'affût de toutes les méthodes nouvelles d'investigation dans le domaine de l'analyse des denrées alimentaires, il publia de nombreux travaux, en particulier sur le dosage des acides organiques du vin, et sur la recherche des falsifications dans les eaux-de-vie. Ses travaux sur la distillation fractionnée des spiritueux font autorité, et lui valurent en 1945 le prix de chimie du Professeur WERDER, avec médaille d'or. Au laboratoire c'était un véritable artiste de la profession. Combien de fois n'a-t-on pas vu des collègues venir quêter des renseignements s'attarder avec lui à le regarder travailler. Il avait acquis une maîtrise toute spéciale dans les recherches toxicologiques, et c'était merveille de le voir aborder de telles analyses, avec un sens peu ordinaire de l'anticipation chez les hommes de laboratoire. Sa modestie n'avait d'é-

gale que sa distinction; distinction naturelle, racée, qui témoignait d'une intégrité morale à toute épreuve. Bien que très attaché au Pays de Vaud où il était fixé depuis une quarantaine d'années, il avait gardé l'amour de sa patrie grisonne, et du romanche qu'il parlait volontiers avec ses compatriotes.

Son départ, si brusque et prématuré, laisse un grand vide au Laboratoire cantonal vaudois et au sein de l'Association suisse des chimistes cantonaux où il sera unanimement regretté.

E. MATTHEY

#### Schweizer Verein der Chemiker-Koloristen (SVCK)

In ihrer Sitzung vom 11. Dezember 1948 beschloß die bisherige «Sektion Schweiz des Internationalen Vereins der Chemiker-Koloristen» (IVCK) sich unter der Bezeichnung «Schweizer Verein der Chemiker-Koloristen» (SVCK) als selbständiger Verein zu konstituieren. Der Hauptverein, welcher seit dem Kriege nur noch formell bestand, hat sich aufgelöst. Damit ist die Klärung der Lage vollzogen worden.

Selbstverständlich liegt es nicht in der Absicht des Schweizer Vereins der Chemiker-Koloristen, das wenige, was an internationalen Beziehungen den Krieg überdauert hat, nun vollends abzubringen. Im Gegenteil, das Bestreben ist, die zerrissenen Fäden, wo immer es geht, wieder anzuknüpfen. Schon als «Sektion Schweiz» hat der Verein das mögliche zur Pflege internationaler Beziehungen beigetragen durch Heranziehung prominenter ausländischer Referenten zu seinen Sitzungen. Die Internationale Föderation textil-chemischer und koloristischer Vereine, welche außer den Sektionen des bisherigen «Internationalen Vereins» die französische Association des Chimistes de l'Industrie Textile (A.C.I.T.) und die englische Society of Dyers and Colourists umfaßte, besteht nach wie vor und soll neu belebt werden. Für September 1949 ist eine gemeinsame Sitzung des SVCK und der A.C.I.T. in Lyon vorgesehen. Ursprünglich war Basel als Tagungsort ins Auge gefaßt worden, doch mußte mit Rücksicht auf die Devisenschwierigkeiten für die französischen Teilnehmer davon Abstand genommen werden.

E. HERZOG

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

#### Neue Mitglieder

Ammann Roger, stud. chem., Sonnenbergrain 51, Bern  
 Bangerter Werner, dipl. Ing.-Chem., Uetikon am See  
 Bucher Erwin, stud. chem., Weinbergstr. 115, Zürich  
 Comte Jean-Louis, Ing.-Chem., Sonneggstr. 61, Zürich  
 Douady Paul, ing. chim., Saint-Aubin NE  
 Fehrlin Alfred, Dr., Ing.-Chem., Tannenstr. 33, St. Gallen  
 Gerber Hanni, dipl. Chemikerin, Laupenstr. 18, Bern  
 Gräub R., Chemiker, Leimbachstr. 72, Zürich  
 Grivel Pierre, cand. ing. chim., Florimont 6, Lausanne  
 Häfliger O., stud. chem., Dufourstr. 24, Aarau  
 Herren Roger, stud. chem., Spitalackerstr. 74, Bern  
 Heuberger Oscar, dipl. Ing.-Chem., Bellerivestr. 42, Zürich  
 Hürlimann Werner, dipl. Chem., in Halten, Ennenda GL  
 Koestler W., Dr., Kirchplatz 12, Baden  
 Kopp Jakob, dipl. Ing.-Chem., Birmensdorferstr. 15, Zürich  
 Matthys G., Holzstr. 848, Schönenwerd SO

Messerli Max, stud. chem. TB, Bahnhofstr. 20, Wabern BE  
 Nußbaumer Thomas, stud. chem., 6, chemin du Mont Blanc, Chêne-Bougeries GE  
 Produits Chimiques et Pharmaceutiques N. Bonstein S. A., Av. des Deux Ponts 9, Château-Sec., Lausanne  
 Schneider Max, dipl. Chem. TB, Hardtmattstr. 7, Pratteln  
 Schoenberg Max, Dr., Chemiker, Benkenstr. 17, Basel  
 Société de la Viscose Suisse, Emmenbrücke  
 Stäger H., stud. chem., Neptunstr. 10, Zürich  
 Vogler Willy, stud. chem., Römerstr. 20, Aarau  
 Wüthrich Max, Ing.-Chem., Ober-Murgenthal AG  
 Zobrist F., Dr., Chemiker, Hendschiken AG  
 Zumstein Heinz, dipl. Ing.-Chem. ETH, c/o. Union Carbide Europa S.A., 6, Rue de la Corraterie, Genève

*Begründete Einsprachen sind laut Artikel 3 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des SChV zu richten.*

**Assemblées, Congrès    Versammlungen, Kongresse    Riunioni, Congressi**

#### Physikalische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 24. Juni 1948

V. WEISSKOPF (Cambridge, USA), *Mesonen*

Als vor etwa fünfzehn Jahren die Mesonen entdeckt wurden, kannte man bereits folgende Korpuskeln: Elektron, Proton und Neutron. Man wußte auch, daß die Atomkerne aus Protonen und Neutronen bestehen, welche durch Kräfte zusammengehalten werden, die viele tausend Male stärker sind als die chemischen bzw. elektrischen Kräfte, aber im Gegensatz zu diesen nur auf außerordentlich kurze Distanz zu wirken vermögen. Bei Abständen in der Größenordnung eines Atomkerndurchmessers erreicht ihre Wirkung bereits den Wert Null.

Nun stellte sich der japanische Physiker YUKAWA die Frage: Woher kommen die Kräfte, welche den Atomkern zusammenhalten? Ein elektromagnetisches Feld besteht aus Quanten, welche sich mit Lichtgeschwindigkeit be-

wegen und denen man also nach EINSTEIN die Masse 0 zuschreiben muß. YUKAWA berechnete das Feld, welches entstehen müßte, wenn diese Quanten eine endliche Masse hätten. Er kam dabei auf ein Feld von ganz ähnlichen Eigenschaften, wie wir es im Atomkern annehmen müssen. Er berechnete die voraussichtliche Masse dieser Art «Quanten» mit ca. 300 mal der Masse des Elektrons.

Tatsächlich wurden Teilchen, welche der Berechnung YUKAWAS entsprachen, im Jahre 1933 in der kosmischen Strahlung von STREET und NEDERMEIER aufgefunden. Ihre Masse konnte damals noch nicht genau bestimmt werden, lag aber zwischen der 200- und 400fachen Masse des Elektrons. Da die Masse dieser Teilchen zwischen der des Elektrons und der der Protonen und Neutronen lag, benannte man sie Mesonen.

Es stellte sich nun heraus, daß die Mesonen gar keine Elementarteilchen sind, sondern eine endliche und zwar recht kurze Lebensdauer haben. Aus dem Weltall könnten

sie also nicht kommen, weil sie sonst die Erde niemals erreichen würden. Tatsächlich entstehen Mesonen innerhalb der Atmosphäre durch Zusammenstöße zwischen aus dem Weltall kommenden Protonen ( $\alpha$ -Strahlen) und Atomkernen. Die Kerne zerfallen hierbei explosionsartig unter Ausstoßung von Mesonen. Es ist gelungen, solche Explosionen in der WILSON-Kammer und auf der photographischen Platte sichtbar zu machen. Dieses spielt sich zur Hauptsache oberhalb 4000 Meter über Meer ab, so daß das Observatorium Jungfrauoch für derartige Beobachtungen sehr günstig ist.

Im Gegensatz zu den Elektronen, welche absorbiert werden, durchdringen die Mesonen die Materie ungehindert und könnten noch tief unter der Erdoberfläche in Bergwerken nachgewiesen werden. Trotzdem erreichen die wenigsten von ihnen die Erdoberfläche, weil ihre Lebensdauer nur  $2 \cdot 10^{-6}$  Sekunden beträgt.

Innert dieser Frist zerfallen sie explosionsartig unter Ausstoßung eines sehr energiereichen Elektrons. Logischerweise muß auch in der entgegengesetzten Richtung eine Korpuskel ausgestoßen werden, welche jedoch keine elektrische Ladung trägt und sich darum bis jetzt der Beobachtung entzogen hat.

Nach dem Befunde von POVELL gibt es zweierlei Mesonen:  $\pi$ -Mesonen mit der Masse 300 und einer Lebensdauer von nur  $10^{-9}$  Sekunden. Diese legen nur einen kurzen Weg zurück und zerfallen spontan in  $\mu$ -Mesonen von der Masse 200 und  $10^{-8}$  Sekunden Lebensdauer. Was daneben entsteht, hat sich bis jetzt der Beobachtung entzogen. Die beim Zerfall der  $\mu$ -Mesonen freiwerdenden Elektronen verlieren beim Durchgang durch Materie ihre überschüssige Energie unter Entstehung ganzer Schwärme neuer Elektronen.

In allerjüngster Zeit ist das Riesencyclotron in Berkeley (USA) in Betrieb genommen worden, welches beschleunigte Protonen von 400 Millionen Volt liefert. Bei der Bestrahlung von Materie, speziell Kohlenstoff mit diesen, erhält man künstlich Mesonen. Hierbei gab es abermals eine Überraschung. Es stellte sich heraus, daß die  $\mu$ -Mesonen von der Masse 200 nicht durch den Zerfall der  $\pi$ -Mesonenmasse 300 entstehen, sondern daß bereits primär beim Kernzerfall Mesonen Masse 200 neben Mesonen Masse 300 auftreten.

E. HERZOG

### Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 14. Juli 1948

G. SCHWARZENBACH, *Die Sonderstellung des Wasserstoffions*. Der Vortrag erschien in der *Chimia* 3, 1 (1949).

H. MOHLER

G. KARAGOUNIS, *Trennung polarer Moleküle von unpolaren mit Hilfe elektrischer Felder*

Der Vortragende zeigte zunächst rechnerisch, daß bei einer Mischung polarer und nicht polarer Partikel in einem nicht homogenen elektrischen Feld an den Stellen des größten Spannungsabfalles, d. h. in der nächsten Umgebung der Elektroden, Konzentrationsverschiebungen zu erwarten sind. Sodann schilderte er den Werdegang einer Vorrichtung zur Trennung polarer und nicht polarer organischer Substanzen wie z. B. Nitrobenzol und Benzol. Für die ersten Versuche wurde als wirksame Elektrode ein Wolframdraht von 0,02 mm Durchmesser verwendet, wie er zur Glühlampenfabrikation dient. Dieser Draht ragt nur wenig aus einer Glaskapillare von 0,1 mm lichter Weite heraus. Die Glaskapillare dient zum Heraussaugen der Flüssigkeit aus der unmittelbaren Nachbarschaft des Wolframdrahtes. Die zugehörige Gegenelektrode ist ein Hohlzylinder. Tatsächlich wurde mit dieser Versuchsanordnung eine Anreicherung an Nitrobenzol erreicht, wenn

auch nur im Ausmaß bis zu 0,7%. Der nächste Schritt war die Verwendung eines Gewebes aus isoliertem Kupferdraht, wobei die Kette die Anode und der Schuß die Kathode bildete. Auch so wurde eine Anreicherung erzielt, doch war die Gefahr von Kurzschlüssen zu groß. Der dritte Schritt war die Verwendung poröser Metallröhren von 1 mm lichter Weite, 0,1 bis 0,2 mm Wandstärke und 30 cm Länge. Diese Röhren werden hergestellt, indem rotierende Quarzfäden von 1 mm Durchmesser mit der Spritzpistole abwechselnd mit einem säurelöslichen und einem säurebeständigen Metall bespritzt werden. Sodann kommt das Ganze in Flußsäure, welche das unedlere Metall und den Quarzfaden herauslöst. Die so erhaltenen Röhren, die vorgezeigt wurden, sind erstaunlich stabil. Es bestehen aber noch Schwierigkeiten, sie fehlerfrei zu erhalten.

Die andere Elektrode ist ein Hohlzylinder von 2–3 cm Durchmesser, welcher geerdet ist. Das poröse Röhren bildet die Achse dieses Zylinders und steht unter einer Spannung bis zu 160 000 V. Es entsteht so ein elektrostatisches Feld, wobei die Spannung an der Außenseite des porösen Röhrens sehr beträchtlich ist, um so höher, je dünner das Röhren ist. An der Innenseite des Röhrens aber herrscht die Spannung 0, nach dem Prinzip des FARADAYSchen Käfigs. Wir haben also innerhalb der Rohrwand, d. h. in molekularen Dimensionen, einen sehr beträchtlichen Spannungsabfall. Dieser beeinflusst die Osmose der nicht polaren Partikel gar nicht, behindert dagegen die Bewegung der Dipole. Der Flüssigkeitsstrom wird geteilt. Der eine Teil zirkuliert im Inneren der porösen Elektrode, der andere an der Außenseite, und zwar so, daß ein hydrostatischer Überdruck in keiner Richtung wirksam sein kann. Das Resultat ist eine Anreicherung an der nicht polaren Substanz im Inneren der porösen Elektrode. Der vorhandene dreistufige Apparat reichte aus, um bei einer großen Anzahl Substanzgemische die Konzentrationsverschiebungen analytisch, bzw. — bei gefärbten Dipolen — kolorimetrisch zu bestimmen. Sie sind in manchen Fällen sehr beträchtlich, bis zu 40%. Für eine weitergehende Trennung und für die Gewinnung größerer Substanzmengen wäre, wie bei verschiedenen anderen physikalischen Trennungsmethoden, ein vielstufiger Apparat notwendig.

E. HERZOG

### Sektion Schweiz des Internationalen Vereins der Chemiker-Koloristen

Sitzung vom 11. September 1948 in Zürich

T. H. MORTON (Laboratorium Bocking von Courtaulds Ltd.)  
*Diffusion von Farbstoffen in Cellulose*

Dieser Vortrag war eine Zusammenfassung einer zwanzigjährigen Forschungsarbeit, die auf Anregung von C. M. WHITTAKER, dem früheren Färbereileiter und jetzigen Direktor von Courtaulds Ltd., durchgeführt wurde, und an welcher sich, außer den drei Forschungslaboratorien der Firma in Droylsden, Bocking und Maidenhead, das College of Technology in Manchester und das Laboratorium der British Cotton Industry Research Association in Manchester beteiligten.

Ausgangspunkt der Forschung waren Schwierigkeiten, welche sich beim Egalfärben von Viscosekunstseide ergeben hatten, wo sich infolge von im Material liegenden Differenzen helle Streifen ergaben. Diese Schwierigkeit ist inzwischen durch Verbesserungen in der Kunstseidenfabrikation fast verschwunden. Das Endergebnis der Forschung aber ergibt eine physikalische Chemie der Färbepvorgänge, welche ein rationelleres Färben ermöglicht als bisher.

Die ursprünglichen, zunächst empirischen Bestimmungen waren: Kapillarsteigvermögen, Temperatureinfluß

und zeitlicher Verlauf des Färbens. Dabei ergaben sich zwischen den verschiedenen substantiven Baumwollfarbstoffen überraschend große Unterschiede. Diese Proben ermöglichen bereits eine rationellere Auswahl der für Viscosekunstseidefärberei besonders geeigneten Produkte.

Es folgten Messungen der Diffusionsgeschwindigkeit der Farbstoffe in Viscose, Berechnung der Diffusionskonstanten, quantitative Bestimmungen des zeitlichen Verlaufes des Färbeproganges, mit dem Resultat, daß dieser nicht nur von der Faseroberfläche, sondern auch vom Faservolumen abhängig ist, und daß sich je nach dem Farbstoff im Laufe einer kürzeren oder längeren Zeit ein Gleichgewicht zwischen dem Farbstoff im Bade und dem Farbstoff auf der Faser einstellt, welches vollkommen reversibel ist. Allerdings dauert die Einstellung dieses Gleichgewichtes so lange, daß es beim praktischen Färben nicht möglich ist, es abzuwarten.

Auch bei verschieden leicht zu färbendem Viscosematerial ist die im Gleichgewicht aufgenommene Farbstoffmenge annähernd die gleiche, es variiert lediglich die Zeit bis zur Erreichung des Gleichgewichtes. Im Gleichgewichtszustand ist die Faser gleichmäßig durchgefärbt, vorher sitzt der Farbstoff, wie mikroskopische Querschnitte durch Viscoseborsten zeigten, an der Oberfläche.

Weitere Versuchsreihen betrafen den Einfluß des Kochsalzzusatzes auf den zeitlichen Verlauf des Färbeproganges und auf das Gleichgewicht. Als besonders nützlich erwies sich die Bestimmung einer Art «Halbfärbezeit», die angibt, in welcher Zeit die Hälfte der dem Gleichgewichtszustand entsprechenden Farbstoffmenge aufgenommen wird. Bei dieser Bestimmung wurde der Salzzusatz so reguliert, daß im Gleichgewichtszustand 50 % des gebotenen Farbstoffes von der Faser aufgenommen wurden.

Andererseits wurde die Tiefe des Eindringens von Farbstoffen in Cellophanfolien direkt gemessen. Diese variierte je nach dem Farbstoff unter den gegebenen Bedingungen von 1,55—0,11 mm.

Sehr groß ist der Temperatureinfluß auf den Diffusionskoeffizienten der Farbstoffe; auch hierüber liegen umfangreiche Versuchsreihen vor. So ist die Diffusionsgeschwindigkeit von Diaminreinblau FF bei 90 °C 400mal so groß als bei 25 °C.

Es ergab sich, daß die schnellst diffundierenden Farbstoffmoleküle sich innerhalb der Poren der Cellulose fast mit der gleichen Geschwindigkeit bewegen wie im freien Wasser, die langsam diffundierenden dagegen sehr viel langsamer.

Es zeigte sich, daß sich die zeitlichen Absorptionskurven verschiedener Farbstoffe auf Grund von bestimmbareren Daten berechnen lassen, und daß diese berechneten Kurven mit den Meßergebnissen überraschend gut übereinstimmen. Kleinere, aber regelmäßig auftretende Abweichungen fanden ihre Erklärung.

CRANK lieferte einen wertvollen Beitrag zur Theorie der Färberei. Er bewies, daß die elektrische Ladung an der Oberfläche der Faser, welche teils von der negativen Ladung der Cellulose, teils von den absorbierten Farbstoffanionen herrührt, den scheinbaren Diffusionskoeffizienten herabsetzt. Er bewies ferner, daß dieser Effekt zusammen mit dem «Substantivitätseffekt» die Abhängigkeit der scheinbaren Diffusionskoeffizienten von der Salzkonzentration erklärt. CRANK konnte auch die meisten Differenzen zwischen den berechneten und gemessenen Absorptionskurven von Benzopurpurin 4B auf den elektrischen Effekt zurückführen.

Obwohl sich die Untersuchungen in der Hauptsache auf das Färben von Viscosekunstseide mit substantiven Baumwollfarbstoffen bezogen, erwies es sich, daß die gefundenen Gesetzmäßigkeiten sich auch bei anderen Färbeprogängen

bestätigen, so bei der Absorption von reduzierten Küpenfarbstoffen durch Viscosecellulose. Die Diffusionsgeschwindigkeit der Küpenfarbstoffe ist im allgemeinen von der gleichen Größenordnung wie die der langsamer diffundierenden Direktfarbstoffe.

Es gibt auch Unterlagen dafür, daß Schwefelfarbstoffe, «Naphthole» und kationaktive Seifen nach ganz ähnlichen Gesetzen absorbiert werden wie substantive Farbstoffe.

Das Studium der Diffusionsvorgänge und anderer Teilvorgänge der Färberei hat es möglich gemacht, sich ein ziemlich präzises Bild von den Molekularvorgängen, auf welchen die Färberei aufgebaut ist, zu machen.

Die Viscosecellulose besteht etwa zur Hälfte aus Kristalliten und aus amorphen Teilen. Beim Quellen bleiben die Kristallite unverändert, obwohl das anderthalbfache Volumen an Wasser aufgenommen wird. Das ganze Wasser muß also von dem amorphen Anteil aufgenommen werden. In diesem entsteht ein zusammenhängendes Netz von Kapillaren, die mit Wasser gefüllt sind, und in welchen die Farbstoffmoleküle wandern können.

So theoretisch die geschilderten Untersuchungen auf den ersten Blick auch erscheinen mögen, so können sie doch für die Zukunft der Färberei eine große praktische Bedeutung gewinnen. Es ist jetzt möglich, das Aufziehen jedes direktfärbenden Farbstoffes durch einige wenige Konstanten oder Kurven eindeutig zu beschreiben, die in jedem Falle günstigsten Färbebedingungen in bezug auf Temperaturregelung, Salzzusatz und Färbedauer eindeutig zu bestimmen und für Mischfärbungen Farbstoffe auszusuchen, welche in ihrem ganzen Verhalten möglichst übereinstimmen.

E. HERZOG

### Universität Basel

Antrittsvorlesung vom 28. Oktober 1948

#### K. JASPERS, *Philosophie und Wissenschaft*

Der von Heidelberg nach Basel berufene Ordinarius für systematische Philosophie ging bei seiner Antrittsvorlesung von der Feststellung aus, daß die Philosophie, die seit ihren Anfängen als Wissenschaft auftrat, im 19. Jahrhundert jedoch infolge der Entwicklung der modernen Wissenschaften in eine kritische Lage gekommen ist. Man forderte von ihr, Wissenschaft wie jede andere Wissenschaft zu sein und konkrete Resultate von völliger und ausgewiesener Richtigkeit zu liefern; andernfalls raube sie Kräfte, die für Wichtigeres zur Verfügung stehen sollten. Die Philosophie reagierte in verschiedener Weise: Eine Richtung wollte die Philosophie den modernen Wissenschaften unterordnen, die andere lehnte jede Beziehung zur Wissenschaft ab mit der Erklärung, die Philosophie sei keine Angelegenheit des Verstandes, sondern sie erfasse das Sein durch das Gefühl und stelle daher der Wirklichkeit näher als die Wissenschaften. Beide Wege sind unrichtig.

Tatsächlich ist die moderne Wissenschaft etwas Neues, nichts ist ihr gleichgültig, nichts soll ihr geheim bleiben, die moderne Wissenschaft ist im Gegensatz zur antiken nie fertig. So ist die neue Atomtheorie nur Erfahrung, Gedankenmöglichkeiten werden gering geschätzt; die antike Atomtheorie umfaßt jedoch auch Möglichkeiten. Durch diesen Geist der modernen Wissenschaften ist die Wirklichkeit heute zerrissener denn je, weil sie unabgeschlossen und stets fortschreitend kein Weltbild kennt. Andererseits führt der Drang nach absolut zuverlässigem Wissen zur Entfaltung der Reinheit des Wissens. «Erst ein vollendetes Wissen sichert ein vollendetes Nichtwissen.» Doch Verstand allein ist käuflich, «er vergibt sich an jedermann», und ohne Führung gerät die Wissenschaft in Verfall und artet in eine sinnlose Betriebsamkeit aus.

Die Philosophie ihrerseits muß sich befreien von einem falschen Totalitätsanspruch, der Behauptung, alles zu wissen und zu besitzen in der Gestalt einer abgeschlossenen Lehre. Denn die Philosophie hat keinen Gegenstand der Forschung, sie ist ein inneres Handeln und ihre Aussagen sind nicht von zwingender und allgemeiner Gültigkeit. In diesem Sinne ist sie weniger als moderne Wissenschaft. Sie ist mehr als moderne Wissenschaft, als sie sich in einer Welt bewegt, die der Wissenschaft verschlossen bleibt.

Zwischen moderner Wissenschaft und Philosophie muß aber ein Zusammenhang bestehen, damit die Universität nicht zum «geistigen Warenhaus», sondern zum «nie fertigen Tempelbau» wird. Deshalb gilt für jeden Wissenschaftler, auch dem Wissen des andern frei und offen zu begegnen, während der Philosophieprofessor nicht Autorität, sondern ein Hörender und Vernehmender sein soll, offen und bereit, in grenzenloser Kommunikation nach der Wahrheit zu streben.

H. MOULIER

**Compte rendu de publications    Bücherbesprechungen    Recensionì**

**Homogenkinetik.** Von A. SKRABAL. Die chemische Reaktion, Band 5. 231 Seiten, mit 1 Abbildung. Verlag von Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1941. Gebunden etwa Fr. 35.—

Es ist bekannt, daß die meisten chemischen Reaktionen, wie etwa die Reaktion von Kaliumjodat mit schwefliger Säure oder die Bildung von Methan aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, stufenweise verlaufen. Der durch die Reaktionsgleichung angegebene Umsatz wird nicht durch einen einzigen Elementarakt, sondern durch eine Reihe nacheinander verlaufender Vorgänge herbeigeführt. Es hat dies zur Folge, daß die Geschwindigkeit, mit welcher der Umsatz erfolgt, von den Konzentrationen der an der Reaktion teilnehmenden Stoffe in einer ganz andern Weise abhängt, als man auf Grund der Bruttoreaktionsgleichung und des Massenwirkungsgesetzes zunächst erwarten würde. Für die Beherrschung des chemischen Geschehens, die Beurteilung neuer Reaktionsmöglichkeiten und für die Erzeugung oder Vermeidung von bestimmten Nebenreaktionen ist es notwendig, die Zerlegung der chemischen Reaktion in die einzelnen Reaktionsstufen so weit als irgend möglich zu verfolgen. Tatsächlich ist ein großer Teil der chemischen Forschung der letzten Jahrzehnte der Aufklärung von Mechanismen chemischer Reaktionen gewidmet.

In dem vorliegenden Buch von A. SKRABAL werden für die homogenen, d. h. für die im Gas oder in Lösung verlaufenden chemischen Reaktionen die Methoden entwickelt oder erläutert, welche uns zur Verfügung stehen, um mit Hilfe reaktionskinetischer Messungen die geforderte Zerlegung der Gesamtreaktionen in die einzelnen Teilreaktionen durchzuführen. Die Aufgabe ist nicht leicht, aber sehr wichtig.

Die Darstellung beginnt mit dem bekannten Falle der einfachen Reaktionen erster und zweiter Ordnung und wendet sich anschließend der Analyse der komplizierteren, stufenweise verlaufenden Reaktionen zu. Auch die Analyse der komplizierteren Reaktionen, insbesondere der Simultanreaktionen, wird ohne großen mathematischen Aufwand, trotzdem aber einwandfrei wiedergegeben. Daß dies möglich ist, liegt daran, daß die Partialgeschwindigkeiten, mit welchen die einzelnen Stufen einer zusammengesetzten Reaktion ablaufen, oft stark voneinander verschieden sind (oder gemacht werden können). Es bilden sich dabei stationäre Zustände heraus, deren Behandlung um ein Vielfaches einfacher ist als die Behandlung des allgemeinen Problems. Daß sich die Analyse auf solche Fälle stützt und stützen muß, bringt mit sich, daß man in Wirklichkeit weitgehend mit Näherungen operiert und dazu Sorge tragen muß, die Grenzen, in welchen die Näherungsaussagen gelten, zu berücksichtigen. A. SKRABAL selbst hat durch seine Originalarbeiten viel zur Beseitigung von Unklarheiten auf diesem Gebiete beigetragen, und die Darstellung kann als einwandfrei bezeichnet werden. Der Chemiker, an den das Buch sich wendet, wird im allgemeinen die mathematischen

Kenntnisse, welche vorausgesetzt werden, voll und ganz besitzen, wird aber bei der Aneignung des Inhaltes trotzdem etwelche Mühe aufwenden müssen, da die Einarbeitung in die Begriffe und die Behandlung der einzelnen Beispiele Sorgfalt erfordern.

Die neueren quantentheoretischen Ansätze über den Absolutwert der Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien werden in dem Buche bewußt nicht mitbehandelt, was insofern kein Nachteil ist, als dadurch der Umfang dessen, was durch reaktionskinetische Messungen sichergestellt werden kann, besonders klar wird. Das Buch sei allen denen, die irgendwie mit reaktionskinetischen Problemen zu tun haben, zum genauen Studium sehr empfohlen.

W. KUHN

**Manuel des Plastiques.** P. DUBOIS, P. COR et R. COLIN. 387 pages, 118 tableaux, 212 figures. Ed. Presses Documentaires, Paris. Fr. fr. 3000.—

Ce Manuel s'adresse aussi bien au fabricant qu'au mouleur et l'utilisateur des matières plastiques. La première partie s'occupe des résines de base, des adjuvants des résines, des demi-produits, des propriétés, usages et caractéristiques, ainsi que des essais (y compris les exigences établies pour les marques de qualité française et britannique). La classification adoptée a un but essentiellement pratique; les grandes divisions, qui procèdent par élimination, sont les suivantes: I. Matières naturelles et dérivés immédiats, sauf cellulose et caoutchouc. II. Cellulose et dérivés. III. Caoutchoucs et dérivés, naturels et synthétiques (sauf caoutchoucs de silicones). IV. Résines synthétiques de polymérisation et dérivés (sauf caoutchoucs synthétiques). V. Résines synthétiques de polycondensation et dérivés (sauf caoutchoucs synthétiques). VI. Silicones. A la deuxième partie sont traités le moulage, le formage, l'usinage, le soudage et le revêtement des plastiques. A la troisième partie, nous trouvons des renseignements sur l'importance économique, les organismes de l'industrie des plastiques et les laboratoires et l'enseignement, suivi d'un répertoire des fabricants de résines et demi-produits, ainsi que des mouleurs et des autres transformateurs ou commerçants. La dernière partie contient 150 pages de tableaux et une liste bibliographique des livres, des mémoires cités et des revues. Une table alphabétique des produits commerciaux et une table alphabétique générale facilitent beaucoup l'utilisation de ce Manuel. Cette présentation extrêmement condensée d'un domaine si vaste qu'est devenue l'industrie des plastiques, rendra certainement un grand service à tous les lecteurs. La composition choisie de l'ouvrage étant très onéreuse, le prix relativement élevé se justifie sans doute. Pour une publication traitant un sujet dont le développement se fait si rapidement, nous aurions désiré l'indication de l'année de la mise en vente.

CH. SCHWEIZER

*Der Werdegang der exakten Wissenschaften.* Von J. JEANS. Aus dem Englischen übersetzt von Dr. W. M. TREICHLINGER. 384 Seiten, 38 Abbildungen im Text und 14 Tafeln. Verlag A. Francke AG., Bern 1948. Gebunden Fr. 14.50.

Das letzte, als Band 48 der «Sammlung Dalp» erschienene Buch von Sir JAMES JEANS ist eine Geschichte der Mathematik, Astronomie, Physik und Chemie von ihren Anfängen bis zur Gegenwart. Sein Inhalt umfaßt folgende Abschnitte: I. Die frühesten Anfänge (5000—600 v. Chr.) Babylonien, Ägypten, Phönizien, Griechenland. II. Ionien und die griechische Frühzeit (600—320 v. Chr.) Mathematik, Physik und Philosophie. Astronomie. III. Wissenschaft in Alexandria (332 v. Chr. bis 642 n. Chr.) Mathematik, Astronomie, Physik und Chemie. IV. Die Wissenschaft im Mittelalter (642—1453) Die Wissenschaft des Islams. Die Wissenschaft des Westens. Die Wissenschaft bei Mönchsorden. V. Die Entstehung der modernen Wissenschaft (1452—1600) Astronomie, Mechanik, Physik und Chemie, Mathematik. VI. Das Jahrhundert des Genies (1601—1700) Astronomie, Physikalische Optik. Die Struktur der Materie, Mathematik. VII. Die zweihundert Jahre nach NEWTON (1701—1897) Mechanik, Optik. Die Struktur der Materie, Elektrizität. VIII. Das Zeitalter der modernen Physik (1887—1946) Die Relativitätstheorie, Experimentalphysik, Quantentheorie, Astronomie.

Aus der meisterhaften Darstellung spürt man, daß «die Arbeit der exakten Wissenschaft im Grunde ein Suchen nach dem allen Phänomenen innewohnenden Gesetz, nach ihrer Ordnung» ist, denn JEANS beschränkt sich darauf, die Hauptentwicklungslinien anzuzeigen, unter Vermeidung aller strittigen Punkte und aller Nebenfragen, und so ist ein Werk entstanden, das auch ein Leser, der in den behandelten Gebieten nicht Fachmann ist, verstehen kann.

H. MOHLER

*Vom Wesen des Lebens und der Seele.* Von ST. THYSSEN-BORNEMISZA. 232 Seiten. Rascher Verlag, Zürich 1949. Gebunden Fr. 5.60.

In dieser Schrift unternimmt der Verfasser vom Standpunkt des Physikers, und nicht des Biologen, aus den Versuch, die Frage nach dem Wesen des Lebens und der Seele unter Wahrung der Kausalitätshypothese durch ein «Abbildungsprinzip» zu erklären. Nach diesem Prinzip ist der lebende Organismus ein wirkliches Abbild der gesamten Umwelt: «Leben ist die aktive Fähigkeit, die vierdimensionale Umwelt hinsichtlich der Kraftfelder ordnungsgemäß aktiv in der Gegenwart abzubilden und daraufhin katalysatorartig in den Energieentwertungsprozeß einzugreifen.» Nach der Auffassung des Verfassers ist die Frage nach dem letzten Ursprung des Lebens gleichbedeutend der Frage nach dem Ursprung der Materie oder auch der Energie. In einem solchen Weltbild hat der Mensch keinen Platz! Und man glaubt sich in die Zeit OSTWALDS zurückversetzt, mit dem Unterschied, daß man heute den abschüssigen Weg kennt, zu welchem die Befolgung der in der vorliegenden Schrift entwickelten Gedankengänge führen würde.

H. MOHLER

*Herkunft und Wirkungsweise der Mineral- und Thermalbäder der Schweiz.* Von G. LÜSCHER. 182 Seiten. Aktiengesellschaft vormals Buchdruckerei Neue Aargauer Zeitung, Aarau 1948.

*Mensch und Wissenschaft.* Die Entstehung und Entwicklung der Naturwissenschaften aus den sozialen Bedürfnissen. Vierte und fünfte Lieferung, Bogen 21—42. Artemis-Verlag, Zürich 1948.

### Extraits Referate Relazioni

#### Analytische Chemie / Chimie analytique

545.37...: 546.815... *Bestimmung von Brom-Additionszahlen. Eine elektrometrische Methode.* H. D. DUBOIS und D. A. SKOOG, Anal. Chem. **20**, 624—7 (1948). — Die Verfasser beschreiben eine Methode zur Bestimmung der Brom-Addition, die auch in der Hand ungelerner Kräfte ausgezeichnete Resultate gibt. Sie besteht in der direkten Titration mit einer haltbaren Kaliumbromid-bromat-Lösung. Der elektrometrische Endpunkt wird bei 0 bis 5 °C bestimmt, um die Substitution auf ein Minimum zu reduzieren. Die Gegenwart gefärbter Materials stört nicht. Als Katalysator wird HgCl<sub>2</sub> verwendet.

H. FORSTER

545.37...: 546.72 + 546.821 *Automatische potentiometrische Titration von Eisen und Titan mit zweiwertigem Chromion.* J. J. LINGANE, Anal. Chem. **20**, 797—800 (1948). — Mit der vom Verfasser in einer früheren Arbeit beschriebenen Apparatur (Anal. Chem. **20**, 285, 425, 1948), gelingt es, Fe und Ti nebeneinander zu bestimmen. Da diese zwei Elemente so häufig zusammen vorkommen, hat diese Methode praktische Bedeutung. Die Titration des Eisens erfolgt in schwefelsaurer Lösung bei Zimmertemperatur an einer Pt-Elektrode. Eine Hg-Elektrode kann nicht verwendet werden in Lösungen, deren Redoxpotential größer als dasjenige des Hg<sup>2+</sup>/Hg<sup>+</sup>-Paares ist. Nach leichtem Überschreiten des Endpunktes wird die Pt-Elektrode aus der Lösung herausgezogen und an einer Hg-Elektrode bis zum Titan-Endpunkt weiter titriert. Genauigkeit ± 0,2%.

H. FORSTER

545.37...: 546.815... *Potentiometrische Bestimmung von Blei.* L. FARKAS und N. URI, Anal. Chem. **20**, 236—7 (1948). Mit dem von den Verfassern für die Bestimmung von Ca entwickelten Apparat (Anal. Chem. **19**, 192, 1947) kann Pb potentiometrisch mit Alkalifluorid (oder -bromid) bestimmt werden. Die Pb-Ionen werden als Bleichlorofluorid (-bromofluorid) gefällt, wobei der Äquivalentpunkt durch den Abfall des Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>-Redoxpotentials bestimmt wird.

H. FORSTER

545.81...: 547... *Kolorimetrische Bestimmung gewisser α,β-ungesättigter Aldehyde.* R. B. WEARN, W. M. MURRAY jr., M. P. RAMSEY und N. CHANDLER, Anal. Chem. **20**, 922—4 (1948). — Das zur Bestimmung von Citral verwendete m-Phenylendiamin eignet sich allgemein zur Bestimmung von α,β-ungesättigten Aldehyden unter Ein-schluß einiger weniger besonders reaktiver anderer Aldehyde, wie z. B. Vanillin. Diese spezifische Reaktion wurde zur quantitativen Bestimmung von Zimtaldehyd, Crotonaldehyd und Furfurol benützt, ohne daß gewöhnliche Verunreinigungen, wie Acetaldehyd und Benzaldehyd, störten. Die Bestimmung erfolgt für Zimtaldehyd bei 370 mμ 1,5 Minuten nach Zugabe des Reagens, für Crotonaldehyd nach Erhitzen auf 65 °C (30 Minuten), abkühlen auf Eis bei 415 mμ 30 Minuten nach dem Abkühlen, für Furfurol wie bei Crotonaldehyd, jedoch schon 3 Minuten nach dem Abkühlen und bei 440 mμ. Unter gleichen Bedingungen werden Blindproben und Standardkurven aufgenommen.

H. FORSTER

545.84...:547... *Chromatographische Trennung aliphatischer 2,4-Dinitrophenylhydrazone*. J. W. WHITE jr., Anal. Chem. 20, 726—8 (1948). — Als das geeignetste Adsorptionsmittel wird Bentonit gefunden, dessen Qualität jedoch je nach Herkunft sehr verschieden ist. Ein Zusatz von einem Drittel Kieselsgur erleichtert den Durchfluß. Der Bentonit wurde durch zweistündiges Erhitzen auf 70 °C im Vakuum aktiviert. Als Lösungsmittel dienen Äther und Hexan; eluiert wurde mit Methanol-Äther, Aceton-Äther oder Hexan-Äther. Zweiundzwanzig Paare von zwölf verschiedenen Aldehyden und Ketonen wurden untersucht. Achtzehn konnten befriedigend, vier Paare teilweise getrennt werden. H. FORSTER

545.84...:547.26... *Trennung aliphatischer Alkohole durch chromatographische Adsorption ihrer 3,5-Dinitrobenzoate*. J. W. WHITE und E. C. DRYDEN, Anal. Chem. 20, 853—5 (1948). — Die Verfasser haben, basierend auf das neue und elegante, von BROCKMANN und VOLPERS (Chem. Ber. 80, 77, 1947) angegebene Verfahren der fluoreszierenden Adsorptionssäule, eine Methode ausgearbeitet, nach der die Trennung vieler aliphatischer Alkohole von einander gelingt. Hierbei werden die Alkohole bzw. deren Gemische in die 3,5-Dinitrobenzoesäureester übergeführt und an mit Rhodamin 6 G imprägnierten Säulen aus gefällter Kieselsäure adsorbiert. Als Lösungsmittel dient Hexan, entwickelt wird mit 5prozentiger Lösung von Äther in Hexan und eluiert wird mit Äther. Die Beobachtung erfolgt unter einer Ultraviolettlampe, wobei die Adsorptionszonen als dunkle Bänder in der hell fluoreszierenden Säule auftreten. Von vierzig aus zwölf verschiedenen (Methyl- bis Hexyl-)Alkoholen hergestellten Mischungspaaren ergaben 23 zwei deutlich trennbare Zonen, 11 gaben eine, jedoch noch in zwei Fraktionen teilbare Zone und 6 Paare waren vollständig untrennbar. Die normalen primären Alkyldinitrobenzoate vom Methyl- bis Amylalkohol können leicht voneinander getrennt werden. H. FORSTER

620.1... *Zerstörungsfreie Werkstoffprüfung*. F. ROHNER, Schweiz. Arch. 14, 289—93 (1948). — Die zerstörungsfreie Werkstoffprüfung hat in den letzten Jahren große Bedeutung erlangt. Die Grundlagen der technisch wichtigen Verfahren und ihre hauptsächlichlichen Anwendungsgebiete werden besprochen, wobei verschiedentlich auf neue Entwicklungsrichtungen hingewiesen wird. Es kommen der Reihe nach zur Sprache: Röntgenprüfung und verwandte Verfahren zur Beurteilung von Gußteilen; induktive Verfahren vorwiegend für Stangen und Rohre; magnet-induktive und Magnet-Pulver-Verfahren; Ultraschall-Prüfverfahren in verschiedenen Abwandlungen. A. KOLLER

#### Allgemeine chemische Technik Technique chimique générale

66.017... *Fortschrittsberichte über Werkstoffe für die chemische Industrie*. Ind. Eng. Chem. 40, 1773—1936 (1948). — Gegenüber der ersten Reihe von Fortschrittsberichten über Werkstoffe der chemischen Industrie (s. *Chimia* 2, 94—6, 1948), sind einige Veränderungen vorgenommen worden. So werden Glas, Steinzeug und feuerfeste Massen jetzt in einem einzigen Bericht über keramische Produkte zusammengefaßt. Von den übrigen Gebieten werden diesmal nur Fe, Stahl, Ni, Cu, Al und ihre Legierungen, sowie Faserstoffe, «Elastomere», Hartgummi und Kunststoffe behandelt. Ein grundlegend neuer Werkstoff ist in diesen Berichten nicht zu finden. Neu ist ein Bericht über korrosionsbeständige Zemente (s. nachstehendes Referat). Als ganz besondere Neuerung schließen sich an die Fortschrittsberichte umfangreiche Tabellen an (S. 1821—1936), aus denen der für jeden Zweck geeignete Werkstoff ermittelt werden kann. CH. SCHWEIZER

66.017...:666.9... *Zemente*. C. R. PAYNE, Ind. Eng. Chem. 40, 1778—82 (1948). — Korrosionsbeständige Zemente finden zunehmenden Absatz in den Chemikalien, Textilien und Metalle verarbeitenden Industrien. Sie dienen namentlich zum Verbinden von keramischen Bauelementen. In vielen Fällen haben sich Natriumsilikat-Zemente bewährt; in andern Fällen werden Schwefelzemente, Phenol-Formaldehydharz-Zemente oder Furanharz-Zemente bevorzugt. CH. SCHWEIZER

#### Allgemeine anorganische Industrien Industries inorganiques générales

661.41... *Moderne Erzeugung von Chlor und Natronlauge*. W. H. SHEARON jr. und 2 Mitarbeiter, Ind. Eng. Chem. 40, 2002—10 (1948). — Das Quecksilberkathodenverfahren zur Gewinnung von Cl und NaOH aus NaCl (wobei Na als Amalgam abgefangen und in einer andern Abteilung mit H<sub>2</sub>O zersetzt wird) ist heute in den USA weitgehend durch das Diaphragmaverfahren (wobei Anode und Kathode durch ein Diaphragma getrennt sind) verdrängt. Kapitalinvestierung und Produktionskosten sind bei beiden Verfahren ungefähr die gleichen. Das Diaphragmaverfahren wird vorgezogen, wenn NaCl billig erhältlich ist, während das Quecksilberkathodenverfahren dort angewendet wird, wo billiger elektrischer Strom vorhanden ist. Die Wahl des Verfahrens wird aber auch durch den Verwendungszweck der NaOH bestimmt. In kleineren Mengen wird Cl auch ohne NaOH gewonnen, indem man NaCl mit SO<sub>2</sub> (wobei Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsteht) oder mit HNO<sub>3</sub> (wobei NaNO<sub>3</sub> entsteht) umsetzt. Die neue Anlage der *Diamond Alkali Company* in Houston, welche mit Diaphragmazellen eigener Konstruktion arbeitet, wird eingehend beschrieben. CH. SCHWEIZER

661.48... *Explosion durch Einwirkung von flüssigem Fluor auf Baumwolle*. H. LAFFERTY und 2 Mitarbeiter, Chem. Eng. News 26, 3336—7 (1948). — Schon MOISSAN und Mitarbeiter hatten beobachtet, daß es gefährlich ist, flüssiges F mit organischen Substanzen zusammenzubringen. Dies wird durch eine Explosion bestätigt, welche dadurch entstand, daß man Baumwollhandschuhe auf ihre Widerstandsfähigkeit gegenüber flüssigem F prüfen wollte. Derartige Versuche sollten nur hinter einer dicken Schutzwand ausgeführt werden. CH. SCHWEIZER

661.96... *La preconcentrazione dell'acqua pesante negli impianti di elettrolisi dell'acqua*. B. ORSONI, Chim. e Ind. 30, 232—4 (1948). — Durante il fenomeno dell'elettrolisi, le molecole di H<sub>2</sub>O si elettrolizzano di preferenza rispetto a quelle di D<sub>2</sub>O cosichè, col proseguire dell'elettrolisi, l'acqua rimasta nella cella si arricchisce progressivamente di D<sub>2</sub>O. Così si possono, mediante opportune disposizioni, ricavare concentrazioni di D<sub>2</sub>O notevolmente superiori a quella dell'acqua naturale, tali da rendere possibile e relativamente agevole il successivo ottenimento di D<sub>2</sub>O al 100%. Il recupero del deuterio contenuto nell'idrogeno prodotto dalle ultime di una serie di celle è pure considerato. CH. SCHWEIZER

666.1.031... *Glasschmelzen mit Elektrizität*. E. MEIGH, Times Rev. Ind. 2, Nr. 23, 18—9 (1948). — Die Glasschmelzöfen wurden früher mit Gas oder Öl beheizt, wobei ein beträchtlicher Teil der Wärme zum Anheizen der Ofenwände verbraucht wird. Dies ist nicht mehr der Fall, wenn man das Erhitzen im Innern der Glasmasse mit Elektrizität vornimmt. Dieses von dem Schweizer E. V. BOREL eingeführte Verfahren wurde dadurch möglich, daß Glas in geschmolzenem Zustande ein schwacher Leiter ist. Sowohl in der Schweiz als auch in Frankreich wird diese Heizungsart bereits im großen angewendet. Für Länder, in denen die Elektrizität aus Kohle erzeugt wird, dürfte das Verfahren nicht wirtschaftlich genug sein und höchstens als Zusatzheizung in Betracht kommen. CH. SCHWEIZER

666.29... «Glaslötmittel». M. MANNERS, Times Rev. Ind. 3, 22 (Januar 1949). — Glaslötmittel stellen im wesentlichen ein sehr leichtflüssiges Glas dar, das zum Zusammenfügen zweier harter Gläser dient, ähnlich wie Metalle mit Lötmetallen verbunden werden. Die Struktur der meisten Gläser beruht auf einem  $O_2$ -Netzwerk, das von andern sich vernetzenden Elementen zusammengehalten wird. Diese Rolle wird meistens vom Si gespielt, so daß das Netzwerk aus Si—O-Tetraedern besteht. Eine Erweichung der Glasstruktur kann erreicht werden durch: 1. Einführung von B in das Netzwerk (wodurch die festen Si—O-Tetraeder durch B—O-Dreiecke ersetzt werden, welche weniger steif gebunden sind), 2. Erhöhung des  $O_2$ -Anteils in der Struktur (entweder durch Ersetzen des  $SiO_2$ -Komplexes durch  $P_2O_5$ , oder durch Erhöhung des Anteils modifizierend wirkender Oxyde, welche die Zwischenräume des Netzwerkes füllen), 3. Ersetzen des netzbildenden Si durch Atome größeren Durchmessers oder niedrigerer Valenz (namentlich Ti und Al), 4. Ersatz der modifizierend wirkenden Elemente durch ein solches von höherem Potential (z. B. Li anstelle von Na), 5. Ersatz des basischen zweiwertigen  $O_2$  durch ein einwertiges Ion (z. B. F). Als Glaslötmittel erwies sich besonders das  $PbO$ — $B_2O_3$ -System als vorteilhaft. Gläser dieses Systems sind allerdings gegen atmosphärische Einflüsse nicht sehr widerstandsfähig, können aber durch Zusatz von  $ZnO$  wetterbeständiger gemacht werden, ohne daß dadurch ihre übrigen Eigenschaften wesentlich beeinträchtigt werden. Diese Produkte stellen somit  $PbO$ — $B_2O_3$ — $ZnO$ -Systeme dar. CH. SCHWEIZER

666.29... Glasuren für Glas. Chem. Eng. News 26, 3492—3 (1948). — Durch Pressen von ölhaltigen Glasurpasten durch Schablonen aus Seidengaze können auf Glas Dekorationen angebracht werden. Durch Erhitzen wird das Öl zum Verdunsten gebracht, während die Glasur gleichzeitig in die Glasunterlage eingeschmolzen wird. Diese Glasuren müssen natürlich bei einer Temperatur schmelzen, bei welcher das Glas noch nicht erweicht. Außerdem müssen sie den gleichen Ausdehnungskoeffizienten wie die Unterlage haben. CH. SCHWEIZER

### Metallurgie / Métallurgie

669.21.8... Das Vorkommen von Vanadium, Chrom und anderen ungewöhnlichen Elementen in gewissen Kohlen. F. M. REYNOLDS, J. Soc. Chem. Ind. 67, 341—5 (1948). — Durch spektrographische Analyse konnte in der Kohle eine ganze Anzahl von Spurenelementen gefunden werden, die bei zunehmendem Bedarf an diesen Substanzen vorwiegend aus dem Flugstaub und der Kohlenasche, in welchen sie sich anreichern, gewonnen werden können. In der vorliegenden Arbeit wird hauptsächlich das Vorkommen von V, Cr, Ti und Ni in einem gewissen Kohlentypus besprochen. Anschließend wird auch kurz auf das Vorkommen von Cu, B, Pb, Ge und Sr eingegangen und auf eine frühere Arbeit (J. Soc. Chem. Ind. 58, 64, 1939) über Ba hingewiesen. CH. SCHWEIZER

669.783... Germanium für elektrische Apparate. R. W. DOUGLAS und E. G. JAMES, Times Rev. Ind. 2, Nr. 22, 21 (1948). — Ge findet sich im Argyrodit und Canfieldit neben Ag in Mengen von 6—7%. Diese beiden Mineralien kommen aber nur äußerst selten vor. Aus dem Flugstaub gewisser englischer Kohlen kann es als  $GeCl_4$  abgeschieden, durch erneute Destillation gereinigt, dann zu  $GeO_2$  kalziniert und schließlich durch Erhitzen in einer H-Atmosphäre bei etwa 700°C zum elementaren Ge reduziert werden. Ge, das ebenso wie Si weder zu den eigentlichen Metallen noch zu den typischen Metalloiden gehört, ist auch wie Si ein Halbleiter. Es wird deshalb wie dieses im elektrischen

Apparatebau verwendet. Sollte es in größeren Mengen hergestellt werden können, so dürfte es auch als Legierungsbestandteil Bedeutung erlangen. CH. SCHWEIZER

### Allgemeine organische Industrien Industries organiques générales

661.723... Chloruro di vinile da dicloroetano in fase gasosa. C. ROSSI, Chim. e Ind. 30, 269—71 (1948). — Il cloruro di vinile viene prodotto normalmente facendo reagire acido cloridrico e acetilene ( $CH \equiv CH + HCl \rightarrow CH_2 = CHCl$ ). Negli Stati Uniti d'America è stato sviluppato recentemente un procedimento per produrre questo cloruro per dealogenazione del dicloroetano secondo la reazione  $C_2H_4Cl_2 \rightarrow C_2H_3Cl + HCl$ . L'interesse di questo procedimento è dovuto al fatto che il prezzo di costo dell'etilene è in molti paesi (U. S. A.) inferiore a quello dell'acetilene; inoltre il processo richiede Cl invece di HCl. Ci risulta che la Dow Chemical Corp. ha sviluppato anche un processo misto che utilizza l'HCl, sviluppato nella produzione di cloruro di vinile da dicloroetano, per la sintesi di circa un'uguale quantità di cloruro di vinile per reazione dall'acetilene. Nella nota presente viene riferito su prove relative alla produzione di cloruro di vinile da dicloroetano in fase gasosa ed in presenza di catalizzatori. I migliori risultati ci sono ottenuti a temperature alte (630°C) usando la pomice come catalizzatore, ottenendo praticamente la completa trasformazione del dicloroetano, con rese in cloruro di vinile che possono raggiungere il 90%. CH. SCHWEIZER

771.5... + 668.8... Polymethinfarbstoffe. M. H. WAHL, Teintex 3, 77 (1948); Ref. Textil-Rdsch. 3, 406 (1948). — Bekanntlich wird die photographische Schicht durch Zusatz gewisser Farbstoffe oder verschiedener Klassen von Schwefelverbindungen in dem dem Verwendungszweck entsprechenden Grad sensibilisiert. Eine wichtige Rolle spielen hierbei die Polymethinfarbstoffe von der allgemeinen Formel  $C_6H_5NH-(CH=CH)_n-CH=N-C_6H_5$ . Je nach der Größe des Faktors wirkt sich die Sensibilisierung auf andere Wellenlängen aus, so daß man Platten und Filme von beliebiger Farbenempfindlichkeit herstellen kann. CH. SCHWEIZER

773... Neues photographisches Reproduktionsverfahren. Chem. Eng. News 26, 3264—5 (1948). — CH. F. CARLSON, ein amerikanischer Patentanwalt, hat ein vollständig «trockenes» Photographier- und Vervielfältigungsverfahren, genannt «Xerographie» (xeros = trocken), erfunden. Eine mit einer positiv geladenen Schicht (z. B. Anthracen) überzogene Platte wird in einer Kamera in der üblichen Weise belichtet. Dabei verschwindet die positive Ladung an den vom Licht getroffenen Stellen. Durch darauffolgende Behandlung der Platte mit einem negativ geladenen Pulver (ein Pigment oder gefärbtes Pulver, mit  $NH_4Cl$  als Trägermaterial) wird das Bild entwickelt, indem dieses Pulver an den positiv geladenen, vom Lichte nicht getroffenen Stellen haften bleibt. Die Platte kann nun sofort auf gewöhnliches weißes Papier abgezogen werden, das zuvor eine positive Ladung erhielt und nun das negativ geladene Pulver der Platte anzieht, wodurch das positive Bild entsteht. Der Abzug wird für einige Sekunden erhitzt, wodurch das Pulver schmilzt und das Bild fixiert wird. Das ganze Vervielfältigungsverfahren dauert nur 90 Sekunden. CH. SCHWEIZER

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

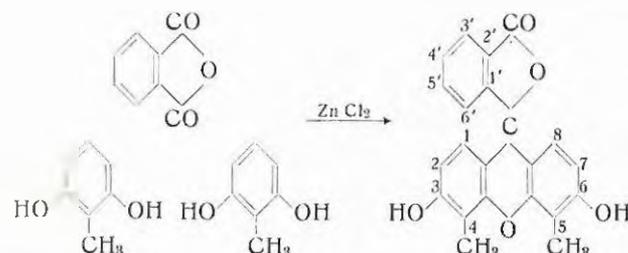
667.0... Celluloseäther und ihre Verwendung in der Textilindustrie. G. SANDOR, Textil-Rdsch. 3, 417—23 (1948).

— Die in der Textilindustrie gebräuchlichen Cellulose-äther sind in der Regel Methyl-, Glykol- und Glykolsäure-äther. Ihre Löslichkeit und Viskosität ist durch entsprechendes Variieren der Reaktionsbedingungen beeinflussbar (z. B. Reifegrad der Alkalicellulose). Man verwendet diese Produkte in der Schlichterei, zum Verdicken von Druckfarben, in der Appretur (sowohl wasserlösliche Äther, die Stärke und andere Appreturmittel ganz oder teilweise ersetzen, als auch wasserunlösliche, alkalilösliche Produkte zur Erzielung einer waschfesten Appretur) sowie als Fixiermittel in der Zeugdruckerei. CH. SCHWEIZER

667.11... *Über das Bleichen mit Fluoreszenz-Bleichmitteln.* A. LANDOLT, *Textil-Rdsch.* 3, 376—82 (1948). — Die den Bleicheffekt verstärkende Wirkung von fluoreszierenden Mitteln (vgl. *Chimia* 1, 168, 1947) wurde bereits 1929 von P. KRAIS mit dem in der Rinde der Rottkastanie vorkommenden Glykosid Äsculin beobachtet. Außer bei diesem und andern Coumarinderivaten konnte seitler die gleiche Wirkung auch bei Substanzen verschiedener anderer chemischer Gruppen (Derivate einer Aminostilbensulfosäure, des Diaminstilbens, des Thiazols, der Terephthalsäure, der Anilino- oder Oxynaphthalinsulfosäure, des Anthrachinons und auch Farbstoffe, wie Diazolichtgelb 2 G) festgestellt werden. Bis heute sind folgende Handelsprodukte als Fluoreszenzbleichmittel vorgeschlagen worden: Blankophor B, R, WT (*Igtag*), Tinopal BV (*Geigy*) (s. *Chimia* 1, 168, 1947) und Uvitex RS, WS (*Ciba*). Diese Produkte zeichnen sich durch eine mehr oder weniger starke Affinität zu Textilien aus und können deshalb in ähnlicher Weise appliziert werden wie substantive Farbstoffe. Es wird näher auf die Anwendung der beiden Ciba-Produkte eingegangen, von denen Uvitex RS sich für Cellulosefasern (wie Tinopal BV), Uvitex WS sich für Wolle, Naturseide und Acetatseide eignet. CH. SCHWEIZER

667.24... *Das Färben mit Chromentwicklungsarbstoffen in Gegenwart von Chromsalzen.* E. W. THOMMEN und CH. SOIRON, *Textil-Rdsch.* 3, 304—8, 367—76 (1948). — In der Wollechtfärberei mit Chromentwicklungsarbstoffen werden gegenwärtig folgende drei Färbeverfahren angewendet: 1. Färben auf Chromsud (Vorbeizen mit Cr-Salzen, dann Färben), 2. Nachchromierverfahren (zuerst Färben, dann Chromieren), 3. Einbadverfahren (Färben und Chromieren in einem Bad). Das Färben auf Chromsud ist heute namentlich durch das Nachchromierverfahren ersetzt. Das jüngste Verfahren, das Einbadfärbeverfahren, hat sich bisher in der Praxis nur relativ beschränkt eingeführt, da es einige Schwierigkeiten verursacht. Vor allem wird ihm das «Schipprigwerden» von durch Witterungseinflüsse geschädigter Wolle zur Last gelegt. Dieses dürfte darauf beruhen, daß die Spitzenstruktur der photochemisch geschädigten Wolle gegenüber der satten, nichtgeschädigten Wurzelfartie als offen und gelockert betrachtet werden kann. Dadurch können Farbstoffaggregate wohl in die Spitzen-, nicht aber in die Wurzelzone eindringen. Bei Verwendung der zum Patent angemeldeten *Eriochromalbeize TP* (*Geigy*) werden nun aber eventuell sich bildende kolloidale Farbstoffchromsalzaggregate derart fein dispergiert, daß diese nun auch in die satte Wurzelstruktur des Wollhaares einzudringen vermögen. Auf diese Weise werden die geschädigten Spitzen- und ungeschädigten Wurzelteile gleichmäßig angefärbt. CH. SCHWEIZER

668.813... *Fluoresceinfarbstoffe aus 2-Methylresorcinol.* H. BURTON und F. KURZER, *J. Soc. Chem. Ind.* 67, 345—7 (1948). — Die Farbstoffe der Eosin-Gruppe werden bekanntlich durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit Phenolen erhalten. Bei Verwendung von 2-Methylresorcinol erhält man das neue Homologe 4,5-Dimethylfluorescein nach folgender Gleichung:



Mit substituierten Phthalsäureanhydriden wurden noch einige Derivate erhalten. Bromierung und Jodierung des 4,5-Dimethylfluorescein ergaben dem Eosin und Erythrosin entsprechende Farbstoffe. CH. SCHWEIZER

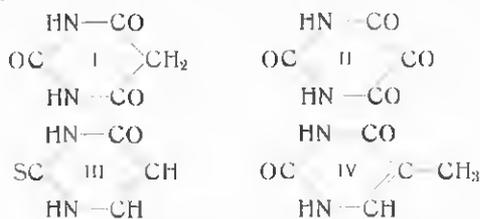
676.1... *Zusammensetzung des Cellulose- und Holzpolyosen-Anteils verschiedener Laub- und Nadelhölzer.* H. HAAS, *Makromol. Chem.* 2, 217—26 (1948). — Die Gesamt-Polysaccharide des Holzes sind nach oxydativer Zerstörung des Lignins mit  $\text{ClO}_2$  oder  $\text{NaClO}_2$  als sogenannte «Holzcellulose» oder «Skelettsubstanz» leicht zugänglich. Bei der Fraktionierung der Skelettsubstanz von 15 Laub- und 5 Nadelhölzern ergaben sich folgende Anteile: 1. 40—55 % des Holzes als Holzcellulosen mit einem Durchschnittspolymerisationsgrad (DP) von über 1000. Sie bestehen ihrerseits aus mehreren Fraktionen und enthalten 1,5—3 % Fremdgruppen in Form von Xylose- und Glucuronsäureresten, welche durch Hydrolyse nicht abspaltbar sind. Die Mannananteile dagegen, die bei der Fraktionierung der Nadelholzholzcellulosen in den hochmolekularen Anteilen gefunden werden, sind gegen Hydrolyse nicht beständig. Mit steigendem DP wurde eine Abnahme des Fremdgruppengehaltes der Fraktionen festgestellt. 2. Zwischenfraktionen vom DP 1000—150 werden nur in einigen Fällen gefunden und betragen höchstens 14 % der Holzsubstanz. 3. Die niedermolekularen Fraktionen vom DP unter 150 bilden 13—30 % des Holzes und bestehen aus den Holzpolyosen, d. h. niederpolymeren Xylanen, Mannanen und Polyglucuronsäure, doch enthalten sie auch Glucane, die als solche oder als Mischketten aus Glucose- und Glucuronsäuregruppen vorliegen. In der Zusammensetzung der Hölzer wurden Unterschiede festgestellt, die als Artmerkmale der betreffenden Hölzer anzusehen sind. Die Höhe des Celluloseanteils des Holzes bestimmt die Ausbeute und ihr Fremdgruppengehalt die Reinheit der aus den Hölzern zu gewinnenden Zellstoffe. CH. SCHWEIZER

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

615.2... *Der Wirkungsmechanismus des parenteral zugeführten Eisens.* R. KRETSCHMER, *Schweiz. med. Wschr.* 78, 1178 (1948). — Das Eisen wirkt nicht bei allen Arten von Blutarmut, sondern nur bei der hypochromen. Hier gebührt den Ferroverbindungen der Vorrang, da die organischen Eisenverbindungen zur Resorption des Eisens zuerst gespalten und die Ferriverbindungen erst reduziert werden müssen. Da die Eisenverbindungen vom Organismus schlecht vertragen werden, hat man eine Mischung mit Ca vorgeschlagen, die zuträglicher ist. Diese Mischung hat aber eine beträchtlich geringere Wirkung, so daß von deren Verwendung abgeraten wird. CH. SCHWEIZER

615.31... *Über die Prüfung von Eisenpräparaten, ihre klinische Wirksamkeit und über ein neues Eisenpräparat: Frophos.* P. MOSER und P. KRAUSE, *Schweiz. med. Wschr.* 78, 1179—81 (1948). — Das unter dem Namen «Frophos» (*Sieglried*) in den Handel gebrachte Eisenpräparat enthält den «Phos»-Anteil des in der Schweiz «C-Phos» genannten Präparates, die  $\alpha$ -oxybenzylphosphorige Säure, als Ferrosalz in lockerer komplexer Bindung. «Frophos» stellt ein besonders nützliches Eisenpräparat dar. CH. SCHWEIZER

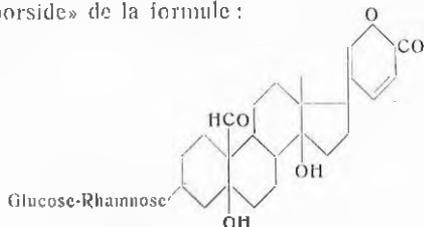
615.31... *Barbituriques*. ZABEY, Schweiz. Apotheker-Ztg. 86, 805—7 (1948). — En résumant un article paru dans «Farmacia Nuova» 12, 429—37 (1947), l'auteur rappelle que les «barbituriques» ont une structure hétérocyclique du type pyrimidine. Tandis que l'acide barbiturique elle-même (I) n'a pas d'action pharmacologique, l'alloxane (II) détruit les cellules des îlots du pancréas (c'est donc une substance diabétogène), le thio-uracile (III) inhibe la thyroïde, et la thymine (IV) favorise l'hématopoïèse dans



les anémies macrocytiques. Les «barbituriques» les plus usuels, classés d'après la durée de l'action hypnotique, sont les suivants : Longue hypnose : phénobarbital, barbital; hypnose moyenne : allobarbital, ipral, numal, noctal, amylal, sandoptal; courte hypnose : pentobarbital, phanodorme, hébaral; hypnose ultra-courte : évipau. La durée de l'effet hypnotique dépend de la rapidité de l'élimination et de la rapidité de l'inactivation dans l'organisme.

CH. SCHWEIZER

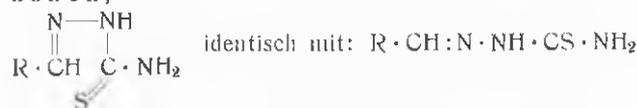
615.31... *Du traitement des affections cardiaques par l'hellébrine, glucoside de l'ellébore*. W. LÖFFLER und 2 Mitarbeiter, Schweiz. med. Wschr. 78, 1021—5 (1948). — Pour le traitement des affections cardiaques, on dispose déjà de préparations de digitale et de strophantine dont le renom n'est plus à faire. Les auteurs ont constaté que l'«Helborside» de la formule :



mérite d'être placé parmi ces deux «grands tonocardiaques». Ses particularités qui le situent entre le strophantus et la digitale le rendent extrêmement utile dans bon nombre de cas où ni l'un ni l'autre des deux autres tonocardiaques ne donnent entière satisfaction.

CH. SCHWEIZER

615.31... *Neue schwefelhaltige Chemotherapeutika*. R. BEHNISCH und 2 Mitarbeiter, Angew. Chem. A 60, 113—5 (1948). — Es ist bekannt, daß von den Sulfonamiden (vgl. Chimia 1, 170, 1947) Sulfathiazol und die Sulfathiodiazole eine bemerkenswerte Wirkung auf Tuberkelbazillen ausüben. Die Sulfonamid-Gruppe scheint aber nicht notwendig zu sein, denn auch unter den ringoffenen Vorstufen der 2-Aminothiodiazole, den Thiosemicarbazonen,

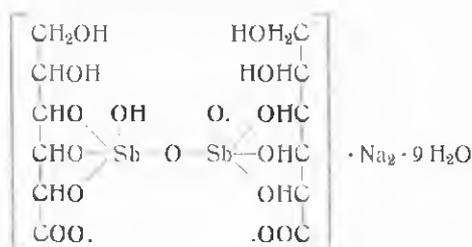


finden sich gegen Tuberkelbazillen wirksame Substanzen. Diese Wirkung wurde zuerst an der einfachsten aromatischen Verbindung dieser Art, dem Benzaldehyd-thiosemicarbazon, festgestellt. Seither ist auf diesem Gebiet eine ganze Reihe von Patentansprüchen von der IGFärbenindustrie angemeldet worden. Für das Zustandekommen und die Stärke der Wirkung wurden folgende Gesichtspunkte als wichtig erkannt : 1. Das S-Atom der Thiosemi-

carbazone spielt eine wesentliche Rolle. 2. Thiosemicarbazone von Aldehyden verhalten sich günstiger als solche von Ketonen. 3. Der Aldehyd ist zweckmäßig aromatischer Natur. 4. Substituenten an den N-Atomen des Thiosemicarbazid-Restes bringen mit steigender Größe des Substituenten die Wirkung zum Verschwinden. 5. Dagegen kann die Wirkung durch Einführung geeigneter Substituenten am aromatischen Ring wesentlich gesteigert werden. Art und Stellung dieser Substituenten sind für die Höhe der Wirksamkeit ausschlaggebend. Besonders haben sich solche Thiosemicarbazone als günstig erwiesen, die durch N, O<sub>2</sub> und S enthaltende Gruppen substituiert sind. Die Wirksamkeit wurde nach den Testmethoden von DOMAGK (Naturwiss. 33, 315, 1946) *in vitro* und *in vivo* bestimmt.

CH. SCHWEIZER

615.31... *Weiterentwicklung chemotherapeutisch wirksamer Antimonverbindungen*. H. SCHMIDT, Angew. Chem. A 60, 261—3 (1948). — Für die Behandlung einer großen Anzahl tropischer Infektionskrankheiten werden in zum Teil erheblichem Umfang Sb-Präparate verwendet. Gegen Kala-azar und Orientbeule wird *Solustibosan*, das Na-Salz der Antimon(V)-gluconsäure, vorgeschlagen, welches folgende Konstitutionsformel besitzt :



CH. SCHWEIZER

615.32... *Allium sativum au point de vue thérapeutique*. F. OPPIKOFER, Schweiz. Apotheker-Ztg. 86, 753—60, 769—74, 785—90 (1948). — L'ail est une des drogues dont l'usage remonte à la plus haute antiquité. Il a une influence sur les sécrétions digestives, il est hypotenseur, toni-cardiaque et ses propriétés anthelminthiques sont fréquemment utilisées. C'est cependant dans la lutte contre les infections du tube digestif et des poumons qu'il trouve son indication la plus intéressante et la mieux établie. Ses qualités antiputrides et désinfectantes sont principalement dues à l'allicine de la formule  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—S—S—C}_3\text{H}_5$  (CA-

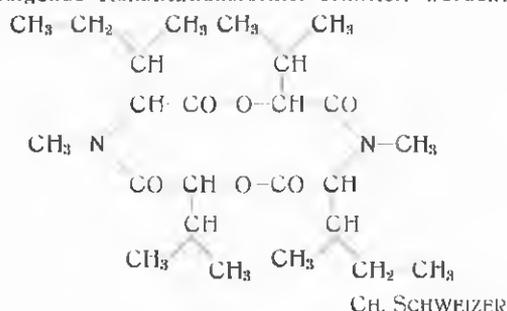
VALLITO et collaborateurs, J. Amer. Chem. Soc. 66, 1952—4, 1944). Ce principe ne préexiste pas dans la plante; il prend naissance à la suite de l'hydrolyse de l'allicine de la formule  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{OS})\text{—CH—COOH}$  (STOLL et SEEBECK, Helv.

Chim. Acta 31, 189—210, 1948) par l'action d'un enzyme, l'allinase. Par dessiccation des bulbes on obtient une poudre dans laquelle se conservent côte à côte l'hétéroside et son enzyme; par simple addition d'eau, on peut, au moment opportun, libérer l'allicine, qui, à l'état naissant, possède le maximum de propriétés. D'autre part, l'ingestion d'ail par un mammifère prolonge quelque peu l'existence de l'allicine : le lait, le sang et l'urine acquièrent alors des propriétés bactériostatiques temporaires. L'ail est peu toxique pour les vertébrés; les organismes inférieurs, en revanche, ne le supportent pas, même à très faibles doses.

CH. SCHWEIZER

615.372... *Über die Konstitution von Enniatin A*. P. A. PLATTNER und U. NAGER, Helv. Chim. Acta 31, 2192—203 (1948). — Für das aus zwei Fusariumstämmen (ETH 1523 und 1536) isolierte Antibiotikum Enniatin A der

Zusammensetzung  $C_{24}H_{42}O_6N_2$  (s. *Chimia* 1, 186, 1947) konnte folgende Konstitutionsformel ermittelt werden:



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

664.8.03... *Nouvelles méthodes de conservation des denrées périssables*. G. JAKOVLEV, *Ind. Agric. Aliment.* 65, 229—36 (1948). — L'auteur décrit les principes et les applications des méthodes nouvelles connues ou possibles de conservation des denrées alimentaires. Parmi les procédés modernes de conservation par chauffage (pasteurisation ultra-rapide; chauffage diélectrique, appelé encore stérilisation électronique), par irradiation (ultrasonique, ultra-violette et infrarouge), par déshydratation totale ou partielle (par la chaleur et le vide, par la lumière infrarouge), par cryoconcentration (congélation lente et extraction de la glace formée broyée par centrifugation) et par congélation rapide (*quick-freezing*) (v. *Schweiz. Chem.-Ztg.* 28, 51—2, 1945), cette dernière méthode semble donner actuellement les résultats les plus satisfaisants. A l'heure

actuelle, une révolution semble se préparer au point d'écarter l'emploi du froid et de la chaleur. A. BRASCH et ses collaborateurs américains sont parvenus à construire un désintégrateur atomique capable de produire un intense rayonnement d'électrons, dont la période est moins d'un millionième de seconde. Ces oscillations rapides émises par leur «capacitron» ont un effet spécifique sur la matière vivante ou morte. Les électrons arrêtent mystérieusement presque toutes les réactions biochimiques sans endommager sérieusement la structure tissulaire. On a constaté que la viande crue, les fruits et les légumes frais soumis à cette irradiation peuvent être conservés pendant des mois et peut-être indéfiniment, sans concours de la chaleur ou du froid profond. CH. SCHWEIZER

664.4... *Britische Alginatindustrie*. E. D. MACPHEE, *Times Rev. Ind.* 2, Nr. 23, S. 10 (Dezember 1948). — Von den Bestandteilen der Meeresalgen interessiert heute in England namentlich die Alginsäure. Sie wird aus den Algen durch Ausziehen mit  $Na_2CO_3$  und Wiederausfällen mit Mineralsäuren gewonnen. Über ihre Zusammensetzung weiß man noch wenig. In der Pflanze scheint sie als Hochpolymeres von ganz besonderer Kettenlänge vorzukommen. Chemisch ist sie reaktionsfähiger als die bekannteren Kolloide Gelatine, Agar, Pektin und natürliche Gummiarten. Die Alginate werden als Verdickungsmittel (Lebensmittelindustrie, Heilmittelindustrie, Kosmetik, Textilindustrie, Reinigungsmittel), als Emulgier-, Stabilisier- und Schaummittel (Lebensmittel-, Getränke-, Heilmittel-, Kautschuk- und andere Industrien), als Gelatinierungsmittel (Lebensmittel, Pharmazentika, zahnärztliche und medizinische Zwecke) und Filme (Textilindustrie, Anstriche, Papier, medizinische und pharmazeutische Produkte) verwendet. CH. SCHWEIZER

**Nouveaux brevets suisses    Neue Schweizer Patente    Nuovi brevetti svizzeri**

**Polymères organiques et produits en contenant**

*1. Produits de polymérisation*

*Imperial Chemical Industries Limited, Londres :*

**Br. 248 487** (29. 9. 45). Procédé de polymérisation de chlorure de vinyle. Pour obtenir un degré de polymérisation élevé on opère en présence d'un persulfate soluble dans l'eau et d'une substance apte à fixer l'oxygène moléculaire.

**Br. 248 488** (26. 1. 46). Procédé de fabrication de polymères de l'acrylonitrile. Pour accélérer la polymérisation on opère en présence d'acide persulfurique ou d'un persulfate soluble dans l'eau et d'un sel d'argent soluble dans l'eau.

**Br. 252 139** (14. 6. 46). Procédé pour l'obtention de polymérisats de combinaisons renfermant le groupement  $CH_2=C<$ , notamment de chlorure de vinyle. On opère en phase aqueuse en présence d'un émulsifiant, d'une combinaison peroxygénée et d'au moins un sel de cuivre soluble dans cette phase.

**Br. 252 761** (10. 9. 46). Procédé de polymérisation de monomères renfermant le groupe  $—CH=C<$ , en milieu aqueux et en présence de persulfate soluble et d'un sel soluble d'un acide oxygéné du soufre. Pour accélérer la réaction on opère en outre en présence d'un sel métallique apte à renforcer les propriétés catalysatrices du persulfate et du sel de l'acide oxygéné du soufre.

**Br. 253 717** (1. 10. 45). Procédé de polymérisation de composés renfermant le groupement  $—CH=C—C≡$ . Pour réaliser une polymérisation rapide on opère en milieu liquide, en présence d'acide persulfurique ou d'un persulfate soluble et en présence d'une combinaison soluble dans l'eau et apte à fixer l'oxygène moléculaire.

*The Firestone Tire & Rubber Company, Akron :*

**Br. 250 075** (7. 9. 45). Procédé de polymérisation du butadiène ou d'un homologue de celui-ci. En vue d'obtenir une masse d'une plasticité suffisante pour pouvoir être traitée directement dans les installations de traitement de la gomme, on effectue la polymérisation en présence d'une combinaison de formule générale :  $(Ar-C-)_2 S_2$ , où Ar est un reste d'un hydrocarbure aromatique.

**Br. 252 759** (24. 9. 45). Procédé de préparation d'un caoutchouc synthétique apte à donner naissance à des produits vulcanisés doués de propriétés physiques améliorées, notamment d'une extensibilité remarquable. On polymérise un hydrocarbure butadiénique dans une solution aqueuse d'un sel d'aluminium et d'un savon d'un acide gras.

*E. I. Du Pont de Nemours and Company, Wilmington :*

**Br. 251 650** (9. 2. 46). Procédé de polymérisation de composés renfermant le groupement  $CH_2=C<$ , en présence d'un catalyseur libérant de l'oxygène. Pour obtenir une polymérisation complète et rapide, on opère en outre en

présence d'une combinaison d'un métal lourd apte à posséder plusieurs valences, à l'état réduit.

**Br. 251 651 (9. 2. 46).** Procédé de polymérisation éthylénique. Pour réaliser une polymérisation complète et rapide, on opère en présence d'une combinaison renfermant le

groupe  $\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{O} \\ | \quad | \quad || \\ \text{---C---C---C---} \end{array}$ , et en présence d'une solution d'un peroxyde inorganique soluble dans l'eau, dissous dans un solvant hydroxylé non acide.

*Société Rhodiaceta, Paris :*

**Br. 248 484 (30. 6. 44).** Procédé de fabrication de superpolyamides à partir de déchets de mise en œuvre de celles-ci. Pour obtenir des produits de viscosité élevée, on soumet les déchets à un traitement thermique comportant un chauffage sous vide.

*Compagnie de Produits Chimiques et Electrometallurgiques Alais, Froge et Camargue, Paris :*

**Br. 252 535 (16. 1. 46).** Procédé de fabrication de polymères du chlorure de vinyle solubles. On effectue la polymérisation en autoclave, en présence d'une solution aqueuse d'émulsifiant et sous une pression inférieure à la tension de saturation des vapeurs de chlorure de vinyle correspondant à la température de l'autoclave lui-même.

*N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag :*

**Br. 250 820 (5. 4. 44), br. additionnel au br. principal 244 057.** Procédé pour l'obtention de polymères mixtes à partir d'isobutène et d'un chlorure de vinylidène, par polymérisation en émulsion. Le polymérisat est soluble dans les solvants organiques habituels, apte à former des films et résistant aux agents chimiques.

*Standard Telephone et Radio S. A., Zurich :*

**Br. 253 958 (6. 9. 45).** Procédé de préparation de dimères pratiquement purs de l'alpha-alcoyl-para-alcoyl-styrène, doués de propriétés électriques remarquables. On chauffe le monomère en présence d'une terre à diatomées activée.

## 2. Produits de condensation

*Prof. Dr H. Erlenmeyer, Bâle :*

**Br. 247 990 (18. 6. 45) et brevets additionnels 253 410, 253 411 et 253 412 (18. 6. 45).** Procédé de préparation d'un produit de poids moléculaire élevé contenant du soufre et de l'azote et utilisable dans l'industrie des matières plastiques. On fait réagir une dithioamide d'un diacide (acide adipique, azélaïque) avec une dichlor-dione (1,8-dichlor-octanedione-2,7, 1,11-dichlor-undécanedione-2,10).

*Juan Batlló Jbañez, Barcelone :*

**Br. 249 381 (11. 4. 44).** Procédé d'obtention d'une superpolyamide linéaire, susceptible d'être durcie et filée. On condense l'hexano-diamidine avec l'aldéhyde adipique.

*L'Imprégnation, S. à r. l., Clichy :*

**Br. 254 540 (31. 5. 46).** Procédé de préparation d'une résine synthétique d'un faible prix de revient. On intercondense une matière amyliacée, du formol, de l'urée et du phénol.

*The Calico Printer's Association Limited, Londres :*

**Br. 254 542 (19. 7. 46).** Procédé de préparation d'un polyester linéaire, particulièrement approprié à l'obtention de fibres textiles. On condense de l'éthylène-glycol avec un ester aromatique de l'acide téréphtalique.

## 3. Produits et procédés divers

*N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven :*

**Br. 251 400 (10. 8. 46).** Procédé pour éliminer la coloration, venue de fabrication, d'articles obtenus à partir de matières plastiques synthétiques, notamment d'halogénures de polyvinyle. Les articles à décolorer sont soumis à un gonflement puis traité par de l'eau oxygénée.

**Br. 253 260 (22. 12. 45).** Matériau utilisable notamment comme isolant électrique et susceptible d'être coulé, dissous, etc. Comprend un mélange de paraffine avec un polyéthane.

*Dr. Tibor Holzer, Zurich :*

**Br. 250 077 (24. 9. 46).** Procédé de fabrication d'articles de forme à partir de lessives résiduelles sulfiteuses. On traite ces lessives par des protéines et la masse caoutchouteuse précipitée est séchée, divisée, mise en forme et durcie.

**Br. 250 268 (21. 5. 46), br. additionnel au br. 245 077.** Procédé de fabrication d'articles de forme à partir de lessives résiduelles sulfiteuses. On précipite les lessives sur un substrat (matériel fibreux cellulosique) à l'aide de matières protéiques, on met en forme et on durcit.

*Robert de Becker, Bruxelles :*

**Br. 247 991 (8. 10. 45).** Procédé de régénération du vieux caoutchouc vulcanisé, permettant d'obtenir un produit utilisable tel quel. Le vieux caoutchouc subit une dépolymérisation sous l'action d'un solvant et d'une température élevée.

*Ciba Aktiengesellschaft, Bâle :*

**Br. 248 212 (17. 7. 45).** Procédé de fabrication, à l'aide de caséine, d'une carbamide et de formaldéhyde, d'un liant durcissable, stable en solution aqueuse. Ce produit est utilisable dans l'industrie textile, dans l'industrie du papier, du bois, du cuir, dans la lutte contre les parasites, etc.

*Gesellschaft zur Förderung der Forschung auf dem Gebiete der technischen Physik an der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich :*

**Br. 248 214 (29. 6. 44).** Procédé de préparation d'une mélange apte à être coulé en corps présentant de bonnes propriétés mécaniques, chimiques et électriques. On part d'un produit de condensation durcissable phénol-crésol-formaldéhydique, et de furfurool.

*Dr. phil. Axel V. Blom, Zurich :*

**Br. 248 215 (24. 4. 45).** Procédé de préparation d'une matière synthétique insoluble dans l'alcool, susceptible d'être transformée en feuilles, fibres, articles isolants, etc. On fait réagir de l'acétal polyvinylique avec de l'acétate polyvinylique.

*Portland Plastics Limited, Londres :*

**Br. 249 127 (15. 12. 45).** Matériel opaque aux rayons X, solide ou liquide, utilisable dans la photographie aux rayons X. Ce matériel contient un polyméthylméthacrylate, mélangé avec un hydrocarbure aliphatique saturé, contenant du brome.

*Compagnie Française de Raffinage (S. A.), Paris :*

**Br. 250 379 (14. 7. 45).** Procédé de plastification, permettant d'obtenir des produits de propriétés mécaniques supérieures à celles des produits obtenus avec le phosphate tricrésylique. Le plastifiant est constitué par des corps comportant un enchaînement de noyaux benzéniques, reliés par au moins un groupe  $\text{CH}_2$  et comportant au moins un halogène comme substituant.

**Max Haefeli, Bâle :**

Br. 250 663 (17. 9. 45). Composition du genre de la gutta-percha, présentant de meilleures propriétés que les produits connus, sans leurs inconvénients. Contient un ester mixte de l'alcool polyvinyle à forte teneur en acide acétique et à faible teneur en acide organique de poids moléculaire élevé, comme constituant principal, et en outre un plastifiant.

**Ungarische Gummiwarenfabriks Aktiengesellschaft, Budapest :**

Br. 251 126 (24. 11. 44). Procédé pour la décomposition, en vue de sa plastification, de caoutchouc synthétique à base de butadiène, à l'aide de la chaleur et d'oxygène. Le traitement s'effectue sur du caoutchouc à l'état d'émulsion.

**Rubber-Stichting, Delft :**

Br. 251 127 (24. 9. 45). Procédé pour l'obtention d'un produit apte à acquérir à chaud des propriétés élastiques qui disparaissent au refroidissement, susceptible d'être utilisé tel quel ou vulcanisé. Les matières premières (caoutchouc et anhydride maléique) sont traitées à chaud, à l'abri de l'air, à l'état de mélange plastique.

**Algemeene Kunstzijde Unie N. V., Arnhem :**

Br. 251 398 (21. 11. 45). Procédé de fabrication d'articles tels que plaques, films, fibres, etc. à partir de produits de condensation liquéfiables par fusion. On utilise des produits de condensation obtenus par traitement de sels d'hydrazides primaires aliphatiques d'acides dicarboxyliques avec des nitrites en solution aqueuse bouillante.

**Pritchett & Gold and E. P. S. Company limited, Dagenham Dock :**

Br. 251 648 (13. 4. 45). Procédé de fabrication d'un matériau microporeux (séparateur pour accumulateurs électriques notamment). On part d'un mélange d'un halogénure de polyvinyle avec une substance (amidon par exemple) susceptible d'être ensuite éliminée en laissant des pores.

**Société Rhodiaceta, Paris :**

Br. 252 760 (3. 7. 46). Solution d'interpolyamide, ne donnant lieu ni à la formation de louches par séchage, ni au dégagement de produits corrosifs ou toxiques. Le solvant est constitué pas au moins un alcool et au moins un éther

interne de formule  $\text{R} \begin{array}{c} \square \\ | \\ \text{O} \end{array}$ , où R est un reste organique divalent comprenant une chaîne polyméthylénique.

Br. 254 541 (3. 7. 46). Produit plastique pour l'enduction, l'obtention de fibres, feuilles, etc., exempt de phénomènes d'exsudation et présentant de bonnes propriétés mécaniques et une bonne résistance à l'eau, aux alcalis, etc. Contient une superpolyamide et un polyéther d'un polyphénol complètement éthérifié.

**Westinghouse Electric & Manufacturing Company, East Pittsburgh :**

Br. 253 014 (10. 8. 45). Dispersion, utilisable notamment pour l'isolation des dispositifs électriques. Contient, comme

phase dispersée, une silicone comportant des restes  $\text{Si} \begin{array}{c} \text{R}_1 \\ | \\ \text{---O---} \\ | \\ \text{R}_2 \end{array}$

et, comme milieu de dispersion, un milieu aqueux exempt de solvants organiques.

**Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Aktiengesellschaft (Gampel), Bâle :**

Br. 253 413 et 253 414 (24. 4. 45), br. additionnels au br. 248 215 (voir plus haut). On fait réagir l'acétal polyvinyle avec un mélange de chlorure et d'acétate de polyvinyle et, respectivement, avec un polymère mixte de chlorure et d'acétate de vinyle.

**Sandoz AG., Bâle :**

Br. 254 812 (30. 9. 46). Procédé d'obtention, par toute mise en forme, de produits colorés à partir de matières plastiques (résines synthétiques, dérivés celluloseux). On incorpore à la matière plastique une dispersion, dans un plastifiant, d'un pigment peu ou pas soluble dans les solvants organiques.

**Matières tannantes****Manufacture des Produits Chimiques du Nord, Etablissements Kuhlmann, Paris :**

Br. 249 873 (27. 8. 45). Procédé de préparation de produits solubles dans l'eau et utilisables comme agents de tannage et aussi dans l'industrie textile. Par condensation de phénols substitués en para avec du formol et nouvelle condensation du produit obtenu avec un sulfite alcalin.

**J. A. Geigy AG., Bâle :**

Br. 252 302—303—304—305 (3. 8. 45), brevets additionnels au br. 246 989. On obtient des produits tannants de valeur en condensant un acide sulfonique d'une combinaison de la série du diphenyle avec de la formaldéhyde et une sulfone diarylique non sulfonée présentant au moins un groupe hydroxyle phénolique.

**Verre****Naamlooze Vermoetschap Maatschappij tot Beheer en Exploitatie van Octrooien, Den Haag :**

Br. 248 746 (13. 7. 38). Procédé pour teinter des fibres de verre. Celles-ci sont mises en contact avec une solution de laquelle le verre des fibres absorbe des éléments qui provoquent une coloration de la fibre.

**Société Française Radio-Electrique, Paris :**

Br. 250 602 (28. 6. 45). Verre, particulièrement approprié pour la construction de lampes et tubes à décharges. Ses constituants principaux sont la silice, l'oxyde de plomb et l'alumine.

**Hubert Seydoux, Bâle :**

Br. 251 331 (22. 11. 46). Procédé de préparation d'un verre translucide. En vue d'obtenir un succédané économique des verres laiteux connus, on part d'une verre transparent que l'on attaque par un agent corrosif et que l'on recouvre ensuite d'un vernis.

**Kodak (S. A.), Lausanne :**

Br. 251 842 (27. 3. 46). Verre optique, possédant des propriétés optiques nouvelles : indice de réfraction (raie D) compris entre 1,50 et 1,54 ; coefficient de dispersion compris entre 67 et 73. Constitué au moins en majeure partie d'oxyde de béryllium, d'anhydride borique et d'anhydride phosphorique.

**Ciment, béton, matières réfractaires****Kaspar Winkler & Cie., Zurich-Altstetten :**

Br. 248 735 (29. 12. 45). Procédé de préparation d'un béton ou mortier contenant un liant hydraulique et présentant

une ténue au gel améliorée ainsi que d'autres propriétés avantageuses. On incorpore au béton ou mortier un plastifiant et un produit apte à provoquer la formation de pores remplis de gaz.

*Compagnie Nationale du Bâtiment, S. à r. l., Villeneuve-Saint-Georges :*

**Br. 249 821** (26. 6. 43). Procédé de fabrication de matériaux silico-alcalino-terreux, par chauffage d'un mélange de silice et d'une base alcalino-terreuse. En vue d'accélérer la réaction entre la silice et la base et d'éviter le plus possible la présence de base libre, le chauffage s'effectue en présence d'un silicate double de métal alcalin.

**Br. 251 079** (26. 6. 43). Procédé de fabrication de matériaux siliceux. On moule un mélange de silice en grains et d'une solution d'un silicate alcalin et on décompose le silicate contenu dans la masse pour donner naissance à une matière insoluble.

*Charles Glorian, Watermael-Boitsfort :*

**Br. 249 822** (4. 9. 45). Procédé de fabrication de béton poreux ne propageant pas l'humidité. Pour obtenir un tel béton on part de matériaux exempts d'éléments ayant des dimensions propres à conférer de la capillarité au béton après sa prise.

*AGEV, Aktiengesellschaft für Erfindungsverwertung, Vaduz :*

**Br. 251 835** (27. 4. 44). Ciment résistant au feu, utilisable pour former des revêtements pour protéger des surfaces métalliques exposées au feu, etc. Les proportions de potasse, de silice et d'alumine de ses constituants se tiennent entre  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$  et  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ .

*Société Française Radio-Electrique, Paris :*

**Br. 251 836** (3. 10. 44). Procédé de fabrication d'articles en matière réfractaire, permettant d'obtenir des pièces dont le retrait après cuisson peut être choisi à volonté. On part d'une masse de matière réfractaire ( $TiO_2$ ,  $MgO$ ) et d'un liant fusible à température relativement basse et éliminable à température élevée (urée).

## Éléments et combinaisons inorganiques

### 1. Combinaisons du chlore, du phosphore, du soufre

*Solvay et Cie, Bruxelles :*

**Br. 252 351** (16. 7. 45). Procédé de fabrication de chlorites alcalins, exempt des inconvénients habituels, par action du bioxyde de chlore sur un composé alcalin. On opère en présence d'un peroxyde métallique facilement régénérable, comme réducteur.

*Donau Chemie Aktiengesellschaft, Vienne :*

**Br. 252 747** (27. 7. 44). Procédé pour l'obtention de soufre à partir de masses contenant du soufre et des impuretés organiques, par extraction à l'aide d'un solvant organique. Pour obtenir du soufre pur la solution obtenue est traitée à chaud avec des substances adsorbant les impuretés.

*S. A. des Manufactures de Glaces et Produits Chimiques de St-Gobain, Channy et Pirey, Paris :*

**Br. 252 748** (31. 5. 46). Procédé de fabrication d'acide phosphorique par action d'acide sulfurique sur du phosphate de calcium. Pour faciliter la filtration de l'acide phosphorique à partir de la bouillie obtenue, on filtre en présence de silice libre ou combinée, à l'état divisé.

**Br. 252 749** (3. 6. 46). Procédé de préparation de l'oxychlorure de phosphore, par action de chlore sur un phosphate

de calcium, en présence de carbone. Pour pouvoir opérer à des températures plus élevées que les températures habituelles, on utilise une partie ou la totalité du chlorure de calcium formé comme résistance de chauffage électrique pour maintenir la masse en réaction à température élevée.

*Krebs & Co., Zurich :*

**Br. 253 705** (21. 2. 46). Préparation de sulfure de sodium par électrolyse du chlorure de sodium par un procédé à l'amalgame. L'amalgame de sodium obtenu est traité avec de l'eau et du sulfure de mercure.

*Fernand-Frédéric Schwartz, Santiago :*

**Br. 250 365** (8. 1. 46). Préparation de soufre colloïdal. Pour obtenir économiquement et sans complications des solutions de soufre colloïdal, on déplace l'ammonium, dans des solutions de polysulfures d'ammonium, sans former d'électrolyte fort dans la solution.

### 2. Combinaisons du sodium et du potassium

*Solvay et Cie, Bruxelles :*

**Br. 250 366** (25. 6. 45). Procédé et dispositif pour la décomposition d'amalgames alcalins, en présence d'un catalyseur. Pour éviter l'immobilisation de grandes quantités de mercure, on fait couler l'amalgame en couches minces sur une surface conductrice et amalgamable.

**Br. 251 639** (25. 6. 45). Production de lessives caustiques à forte concentration, par décomposition d'amalgames. La chaleur absorbée par le mercure est employée pour la production de vapeur, utilisée elle-même pour accélérer la décomposition de l'amalgame.

*Krebs et Co., Zurich :*

**Br. 253 010** (14. 5. 46). Procédé de préparation de bicarbonate de sodium comme produit secondaire de l'électrolyse de chlorure de sodium à l'aide d'une cellule à cathode de mercure. La solution obtenue par décomposition de l'amalgame est traitée par de l'anhydride carbonique, pour valoriser la soude caustique sous forme de bicarbonate.

### 3. Combinaisons de l'aluminium

*Inco de Vecchis, Paris, et Oscar Ramuz, Montpellier :*

**Br. 250 367** (26. 2. 46). Traitement des bauxites, notamment des bauxites ferrugineuses et siliceuses, pour obtenir de l'alumine pur. On forme de l'aluminate monocalique, soluble dans l'eau, dont on extrait ensuite l'alumine.

*M. Spoerry, Flums :*

**Br. 250 894** (9. 8. 46). Préparation de corindon. On part de crasses d'aluminium que l'on oxyde avec de l'oxyde de fer.

*Aktieselskapet Norsk Aluminium Company, Oslo :*

**Br. 252 527** (8. 9. 43). Préparation d'aluminate de sodium pauvre en silice, à partir d'aluminate de chaux technique. On traite celui-ci par une solution contenant de carbonate de sodium en quantité insuffisante pour une double décomposition complète et de la soude caustique.

*Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, Milan :*

**Br. 254 234** (28. 11. 46). Préparation de fluorure d'aluminium cristallisé soluble ( $AlF_3 \cdot 3,5H_2O$ ), à partir d'une solution aqueuse de fluorure d'aluminium. La cristallisation s'effectue à une température supérieure à 22 mais inférieure à 50 °C.

#### 4. Combinaisons des métaux lourds

##### Säurefabrik Schweizerhall, Schweizerhalle :

**Br. 250 365** (27. 6. 46). Purification des chlorures volatils obtenus par chloration, en présence de carbone, de minerais contenant des oxydes métalliques. Pour favoriser la purification subséquente on commence par débarrasser les chlorures des gaz qui y sont dissous.

**Br. 250 368** (27. 6. 46). Préparation d'oxydes métalliques par traitement de minerais contenant des oxydes avec du carbone et du chlore, décomposition des chlorures par de l'oxygène et recyclage du chlore. Pour déterminer la grosseur des particules d'oxydes et compenser les pertes de chlore, on additionne les vapeurs de chlorures métalliques de quantités déterminées de chlore frais.

**Br. 250 370** (27. 6. 46). Préparation d'oxydes métalliques par chloration de minerais contenant des oxydes et décomposition des chlorures obtenus. Le chlore engendré par cette décomposition et qui contient de l'oxygène est, avant réutilisation, débarrassé de celui-ci par combustion d'un matériel carboné.

**Br. 251 637** (27. 6. 46). Régénération et réactivation des agents d'adsorption utilisés pour la purification des chlorures métalliques volatils. On traite ces agents par du chlore puis par de l'hydrogène ou une substance apte à engendrer de l'hydrogène. Ce traitement permet de récupérer des produits de valeur.

##### Sirco AG., Zurich :

**Br. 250 368** (28. 9. 44). Préparation de combinaisons du cuivre insolubles dans l'eau, par solubilisation anodique d'alliages de cuivre et précipitation de combinaisons insolubles du cuivre dans l'électrolyte. Pour éviter la séparation de composés de métaux autres que le cuivre, cette précipitation est réalisée de façon continue.

##### S. A. pour les Applications de l'Electricité et des Gaz Rares, Etablissements Claude-Paz & Silva, Paris :

**Br. 251 115** (31. 5. 45). Purification de l'acide tungstique, poussé à un degré très élevé. Elle s'effectue en passant par le paratungstate d'ammonium.

#### 5. Produits et procédés divers

##### Société d'Electro-Chimie, d'Electrometallurgie et des Acieries Electriques d'Ugine, Paris :

**Br. 249 865** (27. 7. 45). Préparation de poudres propres à la fabrication d'aimants particulièrement bons. On forme des cristaux mixtes d'un composé du fer et d'un sel oxygéné d'un métal autre que le fer, cristaux que l'on décompose ensuite par la chaleur.

##### Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria et Chimica, Milan :

**Br. 251 636** (19. 11. 46). Préparation des catalyseurs pour la synthèse de méthanol et d'alcools supérieurs, propres à durer longtemps sans perdre leur consistance. On opère à partir d'une solution de nitrate manganéux et d'acide chromique.

##### N. V. Koninklyke Nederlandsche Joutindustrie, Boekels :

**Br. 251 638** (22. 12. 45). Préparation d'eau oxygéné par oxydation d'amalgames en présence d'eau. Pour obtenir directement des concentrations élevées et éviter d'avoir à effectuer des précipitations et à utiliser de l'oxygène sous pression, on opère à partir d'un amalgame alcalin.

##### Sven-Olov Odelhög, Zänköfing :

**Br. 251 380** (25. 3. 46). Préparation d'ammoniaque à partir d'hydrogène et d'azote, en présence d'un catalyseur. Comme substance de contact on utilise un mélange d'une substance formant un nitrure avec l'azote et d'une substance formant un hydruure avec l'hydrogène.

##### Lonza Elektrizitätswerke und chemische Fabriken Aktiengesellschaft (Gampel), Bâle :

**Br. 253 950** (6. 11. 46). Préparation d'un catalyseur à l'oxyde de zinc de haute activité et de haute résistance. Par chauffage entre 250 et 450 °C d'un mélange d'acétate de zinc et d'oxyde de zinc actif.

##### American Cyanamid Company, New-York :

**Br. 253 009** (30. 7. 45). Préparation de cyanamide, par formation d'une suspension de cyanamide calcique dans de l'eau et précipitation du calcium par le dioxyde de carbone. Pour éviter la formation de dicyandiamide et de polymères, on opère à un pH et à une température déterminés.

##### Egyesült Ezzólámpa és Vikamossápi Részvénytársaság, Ujpest :

**Br. 254 233** (12. 10. 46). Obtention de gaz nobles (krypton, xénon) de point d'ébullition supérieur à celui de l'oxygène à partir de mélanges gazeux (air atmosphérique). Par lavage du mélange gazeux avec de l'air liquide et rectification de la solution de lavage enrichie en gaz nobles.

##### Solvay et Cie, Bruxelles :

**Br. 250 361** (22. 5. 44). Préparation continue de corps cristallisés formés par réaction chimique au sein d'un liquide. Pour amener le précipité à l'état de gros grains, pour accroître la vitesse de décantation et amener l'achèvement rapide de la réaction, on agit sur la densité du milieu de précipitation.

**Br. 251 636** (23. 8. 45). Procédé de séparation de deux constituants d'un mélange gazeux ( $\text{Cl}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}_2 + \text{Cl}_2$ , etc.), par absorption sélective dans un solvant et désorption par un gaz inerte. L'invention permet une consommation minimum d'énergie et donne une sécurité complète pour la séparation de gaz instables ou explosifs à la pression atmosphérique.

##### Emile Cherbuliez, Genève :

**Br. 252 129** (21. 2. 46). Préparation d'émulsions du type «eau dans huile». La phase aqueuse est une solution d'un iodure d'un métal léger et la phase huileuse une huile non siccatrice ou semi-siccatrice. Ces émulsions sont utilisables pour la radiographie des cavités du corps humain.

##### Germinal S. A., Lausanne :

**Br. 252 130** (22. 12. 44). Procédé de traitement préalable des liquides devant être soumis à un traitement électro-capillaire ou cataphorétique (jus de betterave, etc.). En vue d'abaisser la conductivité du liquide au-dessous de  $0,5 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , on le traite avec un échangeur d'ions.

M. MARMIER

#### Korrigenda

Chimia 3, 17 (1949), r. Spalte, 5. Zeile, muß es heißen: Dr. EMIL BARELL und nicht ... BARETT. Redaktion

## Chimie et génétique des microorganismes<sup>1</sup>

Par le Prof. FERNAND CHODAT

Université Genève, Institut de Botanique générale

Dans les nombreuses industries fondées sur l'emploi des microorganismes, le chimiste est-il vraiment maître de ses instruments végétaux, en a-t-il tiré tout ce qu'il peut en attendre? Certes non! Les aléas des processus fermentaires viennent de ce que l'opérateur ne manie plus des substances, mais des êtres vivants. Or, qui dit vie, dit aussi souplesse : plasticité de l'appareil végétatif, variations dues à l'appareil reproducteur. Une sécurité, illusoire, serait de disposer d'organismes aux propriétés enzymatiques constantes. La sagesse est d'accepter la nature et d'étudier avec les biologistes, les pouvoirs fermentaires nouveaux qu'engendrent les variations.

Ces dernières sont de deux sortes : spontanées ou expérimentales. Spontanées quand l'évènement inducteur de la modification a passé inaperçu; expérimentales, lorsque l'accident a été délibérément provoqué. Ce dernier type est naturellement mieux connu. Sa puissance modificatrice n'est toutefois pas toujours supérieure à celle des causes naturelles : l'énergie ionisante des rayons ultraviolets d'un beau jour d'été suffit parfaitement pour faire muter divers organismes.

Le changement survenu modifie les formes et le fonctionnement de l'être atteint (voir fig. 1, mutation de *Phoma*). Les modifications morphologiques, les premières que l'on a étudiées, résultent des effets successifs et parfois conjugués d'une ou de plusieurs variations biochimiques. Limitons notre examen à ces dernières.

Considérons les fluctuations du pouvoir de synthèse d'un acide aminé, observables chez une moisissure devenue célèbre en peu de temps, et appartenant au groupe des champignons Ascomycètes-Pyrénomycètes : le genre *Neurospora*. Diverses de ces espèces contaminent les boulangeries et les fabriques de sucre de canne. La fig. 2 résume les étapes du cycle vital de ce champignon : réduit à son état imparfait, c.-à-d. dépourvu de reproduction sexuée, on le nomme *Monilia crassa*. Cet organisme se multiplie par bourgeonnement. Dès qu'un filament touche un filament de sexe opposé, les deux cellules en contact fusionnent et cumulent deux noyaux à l'intérieur d'un seul article. Ce dernier prolifère en maintenant l'état dicaryon. La fusion des deux noyaux s'opère au moment où le mycelium a formé

une pelote appelée propérithèce. Cette fécondation proprement dite sera le point de départ d'appareils nouveaux, les ascues et les ascospores. Parvenu à ce degré de maturité, le procarpe porte le nom de péri-

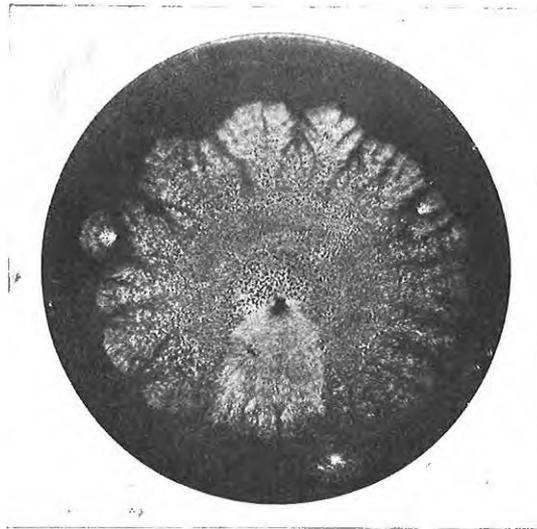


Fig. 1. — Mutation de *Phoma*

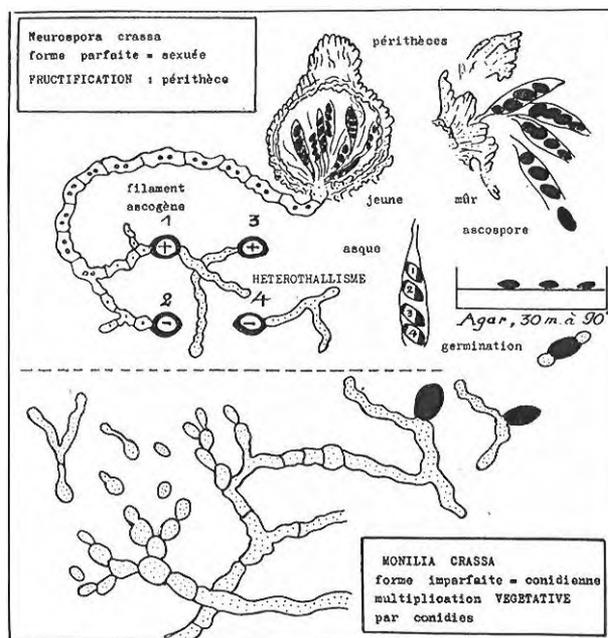


Fig. 2. — Cycle vital du *Neurospora crassa*  
Champignon Ascomycète-Pyrénomycète

<sup>1</sup> Résumé d'une conférence présentée le 28 février 1948 à l'Association professionnelle suisse des Chimistes par le Prof. FERNAND CHODAT.

thèse, conceptacle qui s'ouvrira finalement pour laisser s'échapper les ascospores, issues elles-mêmes des ascques. La forme parfaite du champignon qui se reproduit par conjugaison porte le nom de *Neurospora crassa*. La germination des ascospores se fait difficilement au laboratoire; il faut parfois chauffer à 90°, pendant 30 minutes pour amorcer la germination. La sexualité complète de *Neurospora* permet d'obtenir au moment de la ségrégation des caractères, qui se fait dans l'asque, des gamétophytes génétiquement purs. Les mâles et les femelles de ces derniers copulent et donnent naissance à un génotype nouveau, si les gémiteurs proviennent par chance d'une souche mutée. Ainsi apparaît une race nouvelle, pure et constante.

On déclanche<sup>2</sup> la mutation expérimentale de diverses manières: rayons X, radiations ultraviolettes, gaz de moutarde, etc. Quand ces agents atteignent les ascospores, un petit nombre d'entre elles subissent un ébranlement nucléaire. Il faut donc éprouver des milliers de cellules avant de tomber sur celle qui est mutée. La fig. 3 résume les étapes d'un traitement infligé aux spores d'un *Neurospora*. La cellule supposée mutée par les U. V., est mise au contact d'un propéritèce normal et de sexe opposé. L'hybride formé par conjugaison, développe des ascques. A leur maturité s'en échappent des ascospores, les unes normales, les autres mutées. Une micromanipulation permet le triage et le transfert des quatre ou huit spores contenues dans une asque. Chaque cellule est alors cultivée, individuellement, sur un milieu synthétique aussi riche que possible. En plus des sels minéraux, des phosphates, du sucre, l'azote est offert sous la forme d'une gamme complète d'acides aminés. Diverses vitamines sont encore jointes à cette solution nutritive. Sur ce milieu-hôpital, l'organisme n'est appelé à aucun effort. Un filament normal y prospère à merveille; un filament muté, qui aurait perdu la faculté de synthétiser un acide aminé ou une vitamine, se développe aussi sur ce milieu, puisqu'il y trouve toute préparée, la molécule qu'il ne peut plus construire. Pour déceler, parmi ces cultures, celles qui sont déficientes, on les transporte chacune à part sur un milieu suffisant pour la croissance d'un *Neurospora* normal. Sa composition est simple: mineralia, phosphate, sel d'ammonium, sucre et une vitamine: la biotine. Si la croissance a lieu, cela signifie que la cellule est restée saine, qu'elle a échappé aux effets de la ionisation. Si la culture échoue, cela veut dire que le *Neurospora* a muté, qu'il a perdu un pouvoir de synthèse,

<sup>2</sup> La plupart de ces découvertes sensationnelles sont dues à une équipe de savants américains: BEADLE, TATUM, LINDEGREEN, SPIEGELMAN et à leurs innombrables collaborateurs. A ces noms il faudrait ajouter celui du génétiste danois WINGE. On trouvera dans un Symposium publié en 1946 par les laboratoires biologiques de Cold Spring Harbor L. I., New-York, une série d'articles consacrés à ce sujet.

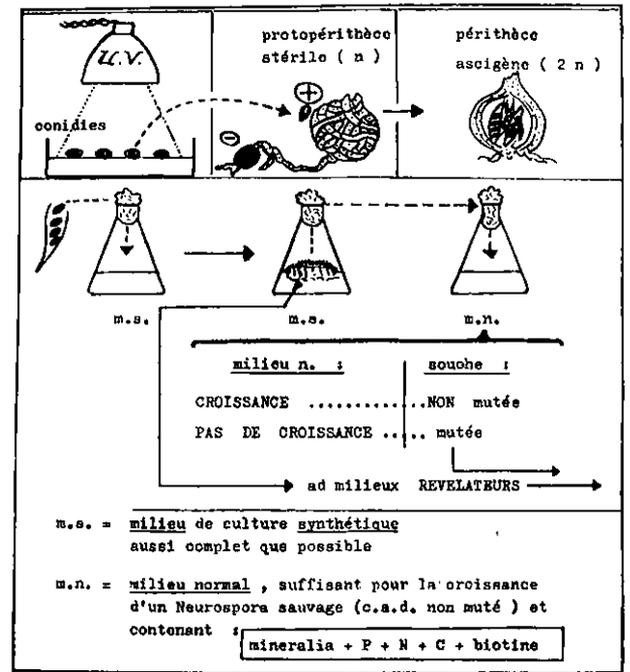


Fig. 3. — Traitement d'un *Neurospora*

non compensé par la composition de ce milieu pauvre. Pour connaître la nature exacte du déficit, on cultive alors la souche mutée (et conservée sur le milieu-hôpital), sur une gamme de milieux révélateurs. Le tableau I décrit cette expérience. On supprime systématiquement au milieu-hôpital, l'un ou l'autre des acides aminés qui entrent dans sa composition. Huit solutions nutritives sont ainsi préparées; sur chacune d'elles on inocule le mutant. Au cas où il y a échec de croissance, par exemple sur la solution 3, cela signifie que le germe muté a perdu la faculté de synthétiser la leucine, acide aminé indispensable à sa croissance et manquant à la solution 3. Je nomme ce mutilé: mutant apo-leucine pour traduire l'expression anglaise: *leuciless*.

Tableau I. — *Neurospora* et acides aminés

Culture d'une même souche traitée, sur milieu synthétique aussi complet que possible et systématiquement appauvri, révélateur du déficit biochimique du mutant présumé

Témoin -- souche sauvage croissant partout (de 0 à 8)

S = solution nutritive de base: mineralia + P + C + vitamines

Milieux	0	1	2	3	5	6	7	8	4
S . . . . .	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Valine . . . . .	+	—	+	+	+	+	+	+	+
Proline . . . . .	+	+	—	+	+	+	+	+	+
Leucine . . . . .	+	+	+	—	+	+	+	+	+
Isoleucine . . . . .	+	+	+	+	—	+	+	+	+
Tryptophane . . . . .	+	+	+	+	+	—	+	+	+
Indol . . . . .	+	+	+	+	+	+	—	+	+
Lysine . . . . .	+	+	+	+	+	+	+	—	+
Arginine . . . . .	+	+	+	+	+	+	+	+	—
etc. . . . .	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Croissance . . . . .	+	+	+	—	+	+	+	+	+

\* Ne synthétisant plus la leucine, le mutant ne croit pas sur un milieu dépourvu de cet acide aminé.

Les publications américaines qui relatent ces expériences mentionnent dans leurs protocoles des flacons portant le numéro 85 837. Il évoque la quantité fabuleuse de triages et de cultures impliqués dans une seule de ces analyses! L'expérience révèle parfois que la race a perdu à la fois deux ou trois propriétés de synthèse.

Ces mutilations portent encore sur le pouvoir de synthèse des vitamines. La souche sauvage construit toutes celles dont elle a besoin, sauf la biotine, à partir des substances simples du milieu pauvre.

Le tableau 2 résume la série des opérations faites pour déceler le déficit du mutant.

Des études analogues, faites sur le microbe *Escherichia coli*, révèlent l'existence d'une pléiade de races dérivées de la souche normale; chacune d'elles est caractérisée par la perte du pouvoir de synthèse d'un acide aminé ou d'une vitamine. Toutes ces formes mutilées, obtenues au laboratoire ont une grande signification pour le bactériologiste: il comprend mieux le polymorphisme physiologique de certains microbes, connus sous un nom linnéen, mais en fait constitués par une constellation de races physiologiques nées au cours de cette longue aventure qu'est la propagation d'une espèce.

Nous ne connaissons pas encore, bien qu'on la soupçonne, la reproduction sexuée des microbes. Il est difficile en conséquence de s'imaginer les processus de cette pulvérisation de l'espèce sauvage et biochimiquement complète.

Le chimiste-analyste peut tirer un premier parti de ces races impotentes: soient un mutant devenu incapable de synthétiser la lysine et le milieu-hôpital dépourvu de lysine; ajoutons des doses croissantes de cet acide aminé à des parts égales de ce milieu. La croissance du mutant sur ces diverses solutions nutritives sera proportionnée à la quantité de lysine ajoutée; le poids sec de l'organisme définira la

Tableau 2. — *Penicillium* et vitamines

Culture d'une même souche traitée, sur milieu synthétique aussi complet que possible et systématiquement appauvri, révélateur du déficit biochimique du mutant présumé

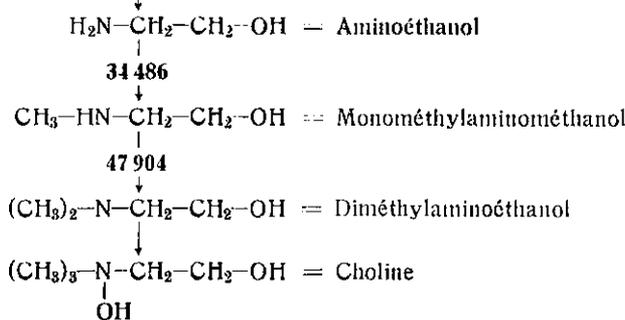
Témoin = souche sauvage croissant partout (de 0 à 7)

S = solution nutritive de base: mineralia+P+C+acides aminés

Milieux	0	1	2	3	4	5	6	7
S . . . . .	+	+	+	+	+	+	+	+
Aneurine . . . . .	+	—	+	+	+	+	+	+
Pyridoxine . . . . .	+	+	—	+	+	+	+	+
Niacine . . . . .	+	+	+	—	+	+	+	+
Biotine . . . . .	+	+	+	+	—	+	+	+
Inositol . . . . .	+	+	+	+	+	—	+	+
A. p-amino benzoïque .	+	+	+	+	+	+	—	+
A. nucléique (levure) .	+	+	+	+	+	+	+	—
etc. . . . .	+	+	+	+	+	+	+	+
Croissance . . . . .	+	+	+	—*	+	+	+	+

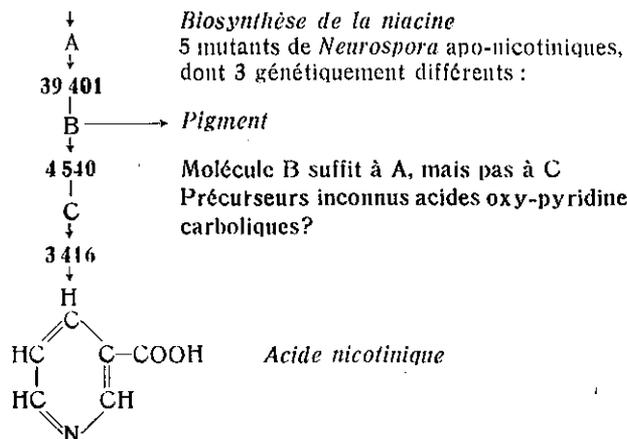
\* Ne synthétisant plus la niacine (amide de l'acide nicotinique), le mutant ne croît pas sur un milieu dépourvu de cette vitamine.

Biosynthèse de la choline par le *Neurospora*



Biosynthèse de la niacine

5 mutants de *Neurospora* apo-nicotiniques, dont 3 génétiquement différents :



teneur en lysine de la solution! Inoculons alors ce même mutant sur un milieu contenant un protide de constitution mal connue: le poids de la récolte indique la quantité de cet acide aminé dans la substance inconnue. La difficulté des analyses d'acides aminés, souligne l'importance de cette méthode fine, mais délicate.

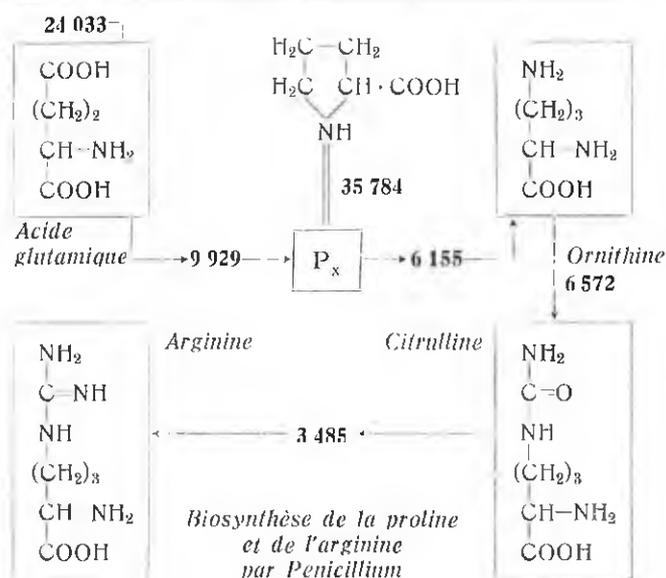
Le biochimiste tire un second parti, plus important celui-là, de cet étrange matériel biologique. Grâce à lui les mystérieuses étapes de la biosynthèse sont mises en lumière. Voici le principe de ces expériences: tous les mutants issus d'une même souche et caractérisés par la même perte de pouvoir de synthèse, ne sont pas équivalents. Des vérifications d'ordre génétique montrent que les gènes altérés occupent diverses positions dans l'appareil chromosomique du champignon. Ces localisations se déterminent avec une étonnante précision, grâce à l'étude des associations de caractères, manifestées dans la postérité de croisements délibérément effectués. Disons en bref que des accidents caryologiques différents s'expriment par une conséquence commune, soit l'impossibilité de synthétiser une substance particulière. Chaque chimiste sait par ailleurs, qu'une molécule est le produit d'une chaîne de réactions intéressant une série de précurseurs. Supposons que la molécule finale (acide aminé ou vitamine) soit le fruit de cinq réactions affectant cinq précurseurs;

peu importe que j'altère ou détruisse le gène correspondant à la réaction 2, qui modifie le précurseur 2, ou que j'atteigne le gène correspondant à la réaction 4; le résultat est le même : le courant est interrompu, la molécule finale ne se constitue plus! Un tel blocage s'accompagne de l'accumulation du précurseur antérieur à la réaction atteinte. L'accumulation fait défaut lorsque l'organisme «dévie le convoi sur une ligne de dégagement» et synthétise une molécule inattendue, souvent un pigment! Les sept mutants génétiquement différents, dont aucun ne peut synthétiser l'asparagine, suggèrent que sept réactions successives sont au minimum nécessaires à la biosynthèse de cette molécule. Ces admirables recherches ont permis de préciser le déficit propre à chacun des mutants apo-asparagine et de retracer la suite des opérations impliquées dans la biosynthèse de cet acide aminé. Si, par exemple dans le cas de l'arginine, la carence concerne la quatrième réaction, le mutant ne croîtra sur le milieu-hôpital qu'à la condition d'y trouver de l'arginine toute faite. Si c'est la seconde réaction qui est bloquée, le mutant amputé de cet appareil enzymatique poussera encore sur un milieu-hôpital contenant de la citrulline, dont il fera de l'arginine!

Ces considérations comportent un axiome : chaque réaction biochimique est conditionnée par l'existence d'un unique gène. Peut-être ferait-on mieux de dire

Tableau 3. — Croissance de souches de *Neurospora*

No.	Apo-arginine sur				
	Arginine	Citrulline	Ornithine	Proline	Acide glutamique
3 485	+	—	+	—	—
6 572	+	+	±	—	—
6 155	+	+	+	—	—
9 929	+	+	+	+	—
24 033	+	+	+	+	±



que pour le passage d'un précurseur à l'autre, opération qui comporte le plus souvent plusieurs réactions, il y en a au moins une qui est spécifique, commandée par le gène reconnu déficient, alors que les autres, réactions auxiliaires, dépendent de gènes épargnés par le traitement et présidant à des actes chimiques plus généraux.

Varié, ce n'est pas toujours perdre un caractère; il peut y avoir gain. Les méthodes pour mesurer ces modifications enrichissantes ne sont pas plus compliquées que les précédentes. Ce qu'il est malaisé d'établir, c'est s'il y a gain réel ou récupération d'une faculté antérieurement perdue. La seconde de ces hypothèses donne un crédit nouveau à la théorie de BLANC sur la cosmolyse : le monde serait peuplé d'espèces végétales et animales aux possibilités moindres que celles de leurs ancêtres. Le capital génétique aurait la tendance, le temps aidant à s'éparpiller! Les mutations marquées par un gain ne seraient alors que des «reversions» comme disent les anglosaxons. Deux conditions semblent jouer un rôle décisif pour l'apparition d'une propriété nouvelle : le milieu et l'état génétique de l'être observé. Les fermentations dites adaptatives sont celles où l'on assiste au développement d'un enzyme précédemment absent chez un organisme que l'on irrite avec une nourriture nouvelle, un sucre par exemple. Toute fois, la formation d'un enzyme nouveau ne paraît pas nécessairement liée à la présence du substrat fermentescible. La prudence avec laquelle il nous faut parler de ces phénomènes s'explique par le fait que nous connaissons mal l'état génétique des organismes qui en sont le siège. On sait depuis quelques années, qu'à l'état haploïde les levures acquièrent et perpétuent des propriétés enzymatiques nouvelles. La conjugaison ou reproduction sexuée a souvent pour effet d'effacer ces tendances et de ramener par amphimixie la race à son statut originel. L'effort que les biologistes ont à faire maintenant est précisément d'établir dans ces manifestations de gain de caractère la part de la sensibilité (irritation par un sucre nouveau) et celle de l'état génétique qui révèle ou annule des phénomènes plus fréquents et généraux que nous ne l'imaginons. Enfin, deux temps correspondent à l'acte de mutation positive : le choc qui déclenche, puis la période où le caractère s'amplifie jusqu'au point d'être perceptible. Quelle est la voie de cette amplification? L'idée classique l'identifie à la multiplication des noyaux cellulaires. Certains sayants ont cependant suggéré l'idée que l'amplification pourrait s'établir directement par voie protoplasmique. Nous sommes en pleine recherche dans ce domaine. Je pense cependant que les premiers éléments positifs que j'ai présentés sont de nature à expliquer le courant marqué de la génétique vers la biochimie et le profit tiré de l'union des méthodes de deux disciplines, la chimie et la biologie.

## Die Beeinflussung der Verdaulichkeit und Verwertung des Eiweißes in Futtermitteln durch Bestrahlung

Von G. ZIMMERMANN

(Mitteilung aus dem Institut für Haustierernährung an der ETH  
Vorstand Prof. Dr. E. CRASEMANN)

### I. Einleitung und Literaturbesprechung

Im Jahre 1932 veröffentlichten E. M. und F. C. KOCH<sup>1</sup> eine Arbeit über den Einfluß der Ultraviolett-(UV)-Bestrahlung auf die Verdaulichkeit und Verwertung von Casein und Eialbumin. Die genannten Autoren stellten hinsichtlich der *in vitro* bestimmten Verdaulichkeit eine leichte Verringerung derselben im bestrahlten gegenüber dem unbestrahlten Casein und Eialbumin fest. Hingegen ergab sich bei Ermittlung des Lebendgewichtsverlaufes von jungen Ratten, daß nach vier Wochen vom Beginn der Entwöhnung an die Tiere der Versuchsgruppe, welche 9 % UV-bestrahltes Casein in ihrer Diät erhalten hatten, trotz geringeren Futter- und somit auch Eiweißverzehr einen größeren Zuwachs aufwiesen als die mit unbehandeltem Casein gefütterten Kontrolltiere. Gleichzeitig wurde jedoch festgestellt, daß diejenigen Tiere, die bestrahltes Casein im Futter erhielten, weniger Stickstoff retiniert hatten als die Tiere, deren Diät unbestrahltes Casein enthielt. Somit kamen die Verfasser zum Schluß, daß der höhere Gewichtszuwachs der Versuchsgruppe nicht auf eine bessere Ausnutzung des UV-bestrahlten Caseins zurückzuführen sei und daß die UV-Bestrahlung die Verwertung des Caseins im Stoffwechsel nicht beeinflußt habe<sup>2</sup>.

In einer Arbeit von O. ALLEMANN<sup>4</sup> werden unter Bezugnahme auf das von CH. TREBITSCH<sup>5</sup> entwickelte «Vitalin»-Verfahren die Vorteile der UV-Bestrahlung diskutiert. Ohne direkte Zitierung der vorhandenen

Literatur, bezieht sich der genannte Autor offensichtlich auf die Arbeiten der Schule von A. BICKEL (s. folgende Literaturangaben), der die Nahrungsproteine auf Grund der von ihnen eingesteuerten Oxydationslage im Stoffwechsel bewertet.

Im Jahre 1865 hat C. VORR<sup>6</sup> erstmals das Verhältnis von Kohlenstoff zu Stickstoff im Harn von Hunden festgestellt und dabei die Beobachtung gemacht, daß im Harn mehr Kohlenstoff ausgeschieden wird, als dem C/N-Verhältnis des Harnstoffes (0,428) entspricht. Zwanzig Jahre später wurde von M. RUBNER<sup>7</sup> das C/N-Verhältnis in Hundeharnen nach Verabreichung verschiedener Diäten bestimmt und dabei eine Proportionalität zwischen dem C/N- und dem kalorischen Quotienten (Verbrennungswärme des Harnes/N-Gehalt des Harnes) nach Hunger sowie nach Eiweiß- und Fleischfütterung gefunden. Im Jahre 1925 prägten A. BICKEL und O. KAUFFMANN-COSLA<sup>8</sup> im Verlaufe von Untersuchungen des C/N-Quotienten bei Diabetes und Avitaminosen den Begriff der «dysoxydablen Carbonurie», wobei sie auf eine Bezeichnung anspielten, die K. SPIRO<sup>9</sup> dem nicht in Form von Harnstoff ausgeschiedenen Kohlenstoff des Harnes gab. Die genannten Autoren kennzeichnen unter dem angegebenen Begriff eine Stoffwechselstörung, die sich darin manifestieren soll, daß infolge verminderter Oxydationen im intermediären Stoffwechsel der Gehalt des Harnes an Kohlenstoff erhöht wird.

Nach A. BICKEL<sup>10</sup> ruft quantitative und auch qualitative Eiweißunterernährung, d. h. mangelhafte Lieferung oder das Fehlen bestimmter Aminosäuren<sup>11</sup>, den Zustand der «dysoxydativen Carbonurie» hervor. Für A. BICKEL<sup>12</sup> vermittelt der C/N-Quotient

<sup>1</sup> E. M. KOCH und F. C. KOCH, Nutritional Value of Proteins as Influenced by Exposure to Ultraviolet Irradiation, Proc. Soc. Exper. Biol. Med. **29**, 769, 1932.

<sup>2</sup> Auf die Möglichkeit, daß die Berechnung der sogenannten «Protein Efficiency» (Eiweißwirksamkeit) aus dem Quotienten: Gramm Gewichtszuwachs/ Gramm Proteinverzehr kein eindeutiges Maß für die Wertigkeit der geprüften Eiweiße ergeben kann, weisen auch J. R. BEADLES, J. H. QUISENBERRY, F. J. NAKAMURA und H. H. MITCHELL<sup>3</sup> hin, die zeigen konnten, daß die Zusammensetzung des Zuwachses bezüglich Fett- und Proteingehalt stark variiert und somit ein höherer Gewichtszuwachs nicht unbedingt ein Kennzeichen besserer Eiweißverwertung sein muß.

<sup>3</sup> J. R. BEADLES, J. H. QUISENBERRY, F. J. NAKAMURA und H. H. MITCHELL, Effect of the Ripening Process of Cheese on the Nutritive Value of the Protein of Milk Curd. J. Agr. Res. **47**, 947, 1933.

<sup>4</sup> O. ALLEMANN, Über die Bedeutung von ultraviolett bestrahlten Mehlen und Mehlprodukten nach dem Vitalinverfahren, Service Scientifique No. B/2001, Lab. de la Fond. Mond. Vitalin, Genève.

<sup>5</sup> CH. S. TREBITSCH, Le Procédé Vitalin, Cap-D'Ail, 1942.

<sup>6</sup> C. VORR, Die Gesetze der Zersetzung der stickstoffhaltigen Stoffe im Tierkörper, Z. Biol. **1**, 109, 1865.

<sup>7</sup> M. RUBNER, Calorimetrische Untersuchungen, Z. Biol. **21**, 250, 1885.

<sup>8</sup> A. BICKEL und O. KAUFFMANN-COSLA, Über dysoxydative Carbonurie, Dtsch. med. Wschr. **51**, 978, 1925.

<sup>9</sup> K. SPIRO, Über das Verhältnis von dysoxydablem Kohlenstoff zu dysoxydablem Stickstoff bei verschiedener Ernährung, Beitr. chem. Physiol. **11**, 144, 1908.

<sup>10</sup> A. BICKEL, Naturgemäße Ernährung und Eiweißstoffwechsel, Thieme, Leipzig 1935.

<sup>11</sup> A. BICKEL, Leberglykogengehalt und Oxydationslage im Zwischenstoffwechsel bei der Gabe von Aminosäuren und Aminosäuregemischen an Stelle des Nahrungseiweißes in der gemischten Nahrung, Biochem. Z. **306**, 245, 1940.

<sup>12</sup> A. BICKEL, Die Brotnahrung des deutschen Volkes und seines Heeres in der Wirkung ihrer Eiweiße auf die Energetik des Zwischenstoffwechsels, Thieme, Leipzig 1937.

des Harnes einen Querschnitt durch den Stoffwechsel aller Nahrungskomponenten und nicht etwa nur durch den Eiweißstoffwechsel allein. Ein hoher Harnquotient soll zum Unterschied von niedrigen Quotienten auf eine geringere und unvollständigere Oxydation und damit auch auf eine minder vollständige energetische Ausnützung des im Zwischenstoffwechsel zur Oxydation gelangenden Gesamtmaterials hinweisen. Da die Versuche von A. BICKEL und seinen Schülern mit ausgewachsenen Tieren, teils Kaninchen<sup>13</sup>, teils Ratten, durchgeführt wurden, erachten es die Verfasser als wahrscheinlich, daß die Lage des Harnquotienten vor allem Vorgänge des Betriebsstoffwechsels und weniger solche des Baustoffwechsels zum Ausdruck bringe.

Bei Anordnung der Eiweiße nach steigenden Harnquotienten erhält man nach A. BICKEL<sup>14</sup> die Reihe: Casein, Fleischeiweiß, Gelatine, Weizenkleber und Eiereiweiß, Lactalbumin, Maiskleber und Sojabohneneiweiß, Stockfischfleischeiweiß, Linsen-, Erbse- und Bohneneiweiß, Weizenkeimlingseiweiß, Weizen- und Roggenkleieeiweiß, Hafer-, Kartoffel- und Steinpilzeiweiß. Bis und mit Sojabohneneiweiß rechnet der Verfasser<sup>15</sup> die angeführten Proteine zu den A-Eiweißen, d. h. zu solchen, die eine niedrige Lage des Harnquotienten einsteuern, während sich die folgende Gruppe der B-Eiweiße weniger günstig auf die Durchoxydierung des Stoffwechselmaterials auswirken soll.

Seine Versuchsergebnisse interpretierend, schreibt A. BICKEL<sup>14</sup>:

«Vergleicht man diese Reihe mit der für die Wirkung der Eiweiße im Baustoffwechsel nach der Maßgabe ihres Einflusses auf das Körperwachstum aufgestellten, so stellt man unschwer fest, daß kein Parallelismus in dem Sinne nachweisbar ist, es gehe etwa die Größenordnung bei den Harnquotienten gleichsinnig mit derjenigen der Wachstums- oder N-Bilanzbeeinflussung. Gewiß sind Casein, Fleisch- und Eiereiweiß mit ihrer niedrigen Harnquotientenlage gleichzeitig mit die besten Eiweiße für die Förderung des Körperwachstums, aber Gelatine, die eine annähernd gleich tiefe Harnquotientenlage wie jene bestimmt, ist sehr wenig zur Wachstumsförderung geeignet. Deshalb muß im Eiweißmolekül die dem Wachstum dienende Anordnung eine andere sein als diejenige, welche die Harn-

quotientenlage bestimmt<sup>16</sup>. Daraus aber ergibt sich, daß die Beeinflussung der Harnquotientenlage durch das Eiweiß ein Vorgang ist, der wenigstens beim ausgewachsenen Individuum weitgehend unabhängig vom Baustoffwechsel und damit auch von der Gestaltung der N-Bilanz verläuft.»

Wie bereits erwähnt, nimmt O. ALLEMANN offenbar auf die Ansichten von A. BICKEL Bezug und schreibt in der eingangs zitierten Arbeit, allerdings ohne Angabe eines Zahlenbeispiels: «Die stärksten Wirkungen im Körper gingen bei unseren Versuchen von mit Vitalin-Lampen bestrahltem Casein aus.» In analogem Sinne wird in einer Veröffentlichung von A. JUNG<sup>19</sup> unter Bezugnahme auf das «Vitalin»-Verfahren ausgeführt: «Damit sind aber noch nicht alle Vorteile dieses Verfahrens erschöpft, denn es geht aus Versuchen von Prof. BICKEL, Berlin, hervor, daß die ausgestrahlten Elektronen auch imstande sind, die Verdaulichkeit zu erhöhen und insbesondere das Eiweiß biologisch höherwertig zu machen.» Eine andere Publikation, die sich mit dem «Vitalin»-Verfahren beschäftigt<sup>20</sup>, deren Autor aber nicht genannt ist, enthält die Behauptung: «Mehrere Forscher, u. a. Prof. BICKEL, Berlin, stellten bei den Vitalin-Produkten eine Umlagerung des Eiweißmoleküls fest, die durch eine Elektronenemission in der Wechselwirkung der Infrarot- und Ultraviolett-Bestrahlung zustande kommt.»

In einer weiteren Arbeit schreibt O. ALLEMANN<sup>21</sup>: «Eine unerwartete Erscheinung ist die Beobachtung, daß nach der Ultraviolett-Bestrahlung mittels Vitalin-Apparatur die Eiweißverdaulichkeit erhöht wird.» Zur Stützung dieser Behauptung wird ein Versuch der Universität Lyon erwähnt, dessen Ergebnisse, wie folgt, zusammengestellt werden:

<sup>16</sup> An einem anderen Orte<sup>17</sup> haben wir festgestellt, daß die Harnquotientenlage nach Verabreichung von Luzerneblättern an ausgewachsene Ratten unverändert blieb, unabhängig von Temperatur und Dauer der Trocknung der Luzerneblätter. Im Gegensatz dazu ergab der erwähnte Versuch, daß sich die «biologische Wertigkeit» der in den Luzerneblättern enthaltenen stickstoffhaltigen Substanz<sup>18</sup> auch für ausgewachsene Tiere in Abhängigkeit von Temperatur und Dauer der Trocknung veränderte.

<sup>17</sup> G. ZIMMERMANN, The Influence of Drying on the Biological Value of Nitrogenous Substances and on the Level of Oxydation which they Produce in the Metabolism of Albino Rats, XVII. Int. Physiol. Congr., Abstr. Commun., Oxford 1947.

<sup>18</sup> G. ZIMMERMANN, Zur biologischen Prüfung des Einflusses der Trocknung auf den Nährwert der stickstoffhaltigen Substanz in Futter- bzw. Nahrungsmitteln, Mitt. Lebensm. Hyg. 39, 71, 1948.

<sup>19</sup> A. JUNG, Zur Einheitsbrottfrage, Hektogr. Publ.

<sup>20</sup> Ungenannt, Ausführungen über die Notwendigkeit der Anwendung des Vitalin-Verfahrens in der Schweiz, Hektogr. Publ.

<sup>21</sup> O. ALLEMANN, Über die Bedeutung von ultraviolett bestrahlten Futtermitteln nach dem Vitalin-Verfahren in der Tierernährung, Hektogr. Publ., Bern - Genf.

<sup>13</sup> A. BICKEL, Über die Beeinflussung des allgemeinen Körperstoffwechsels durch die enterale Eiweiß- und Cu-Zufuhr und über den Einfluß der Nahrungszusammensetzung auf den Oxydationsquotienten des Harnes, BÜRGIFestschrift, Schwabe, Basel 1932.

<sup>14</sup> A. BICKEL, Neue Untersuchungen über das Nahrungseiweiß im Bau- und Betriebsstoffwechsel, Theorie & Praxis Med. 6, 61, 141, 193, 1936.

<sup>15</sup> A. BICKEL, Die Beziehung der Dynamik der Nahrungseiweißderivate zum Glykogen und Fettgehalt der Leber, Z. ges. exper. Med. 112, 218, 1943.

	Verdauliches Eiweiß	Verdaunungs-koeffizient
Luzerne, nicht bestrahlt . . . . .	14,7 %	60,1 %
Luzerne, bestrahlt mit «Vitalin»-Apparatur . . . . .	21,7 %	73,8 %

Rechnet man auf Grund der angegebenen Zahlen auf den Eiweißgehalt des Ausgangsmaterials zurück, so ergibt sich, daß die Trockensubstanz der unbestrahlten Luzerne 24,5 % Eiweiß, diejenige der bestrahlten hingegen 29,4 % Eiweiß enthalten haben muß. Abgesehen von der abnormen Höhe dieser Werte, besagt dies, daß der genannte Vergleichsversuch offensichtlich nicht mit gleichem Ausgangsmaterial durchgeführt wurde und ihm demgemäß keinerlei Beweiskraft zukommt.

**2. Problemstellung und Versuchsdurchführung**

Im Auftrage der Vitalinprodukte AG. führten wir am 21. Januar 1948 eine Bestrahlung von Emdmehl nach dem «Vitalin»-System durch, wobei vom gleichen Ausgangsmaterial eine ausreichende Menge in unbestrahltem Zustand für den Kontrollversuch belassen wurde. Bei der «Vitalin»-Anlage handelt es sich um einen aus Infrarot- und Ultraviolettlampen kombinierten Strahlenkörper, der über einem Transportband montiert ist. Die Bestrahlung wurde durch Wahl des geeigneten Abstandes zwischen Strahlenaggregat und Transportband, durch Regulierung der Geschwindigkeit des letzteren und durch Einstellung der Schichtdicke der Auflage dem zu behandelnden Material angepaßt.

Die in der Tab. 1 angegebenen Zahlenwerte, welche Durchschnitte aus Doppelbestimmungen darstellen, zeigen die Zusammensetzung des unbestrahlten und des bestrahlten Emdmehles. Die Unterschiede in den Gehaltsangaben für die beiden Proben liegen innerhalb der Fehlergrenzen der Analysenmethode.

Tab. 1. Zusammensetzung der verwendeten Emdmehle

	Bestrahltes Emdmehl	Unbestrahltes Emdmehl
	%	%
Wassergehalt . . . . .	3,15	3,17
In der Trockensubstanz:		
Rohprotein . . . . .	12,28	12,40
Reinprotein . . . . .	11,78	12,15
Rohfaser . . . . .	37,22	36,29
N-freie Extraktstoffe . . . . .	36,56	37,07
Rohfett . . . . .	4,41	4,77
Rohasche . . . . .	9,53	9,48

Mit dem im folgenden beschriebenen Versuch sollte abgeklärt werden, ob die Bestrahlung nach dem «Vitalin»-Verfahren:

- a) eine Erhöhung der Verdaulichkeit des Futters, insbesondere des darin enthaltenen Proteins, herbeiführt,

- b) die Verwertung des Eiweißes, insoweit diese an der Lage der Stickstoffbilanz feststellbar ist, verbessert und

- c) das Eiweiß im Futter so beeinflußt, daß von diesem eine günstigere Oxydationslage im Organismus, erkennbar an der geringeren Höhe des C/N-Quotienten im Harn, einreguliert wird.

Als Versuchstiere dienten zwei praktisch ausgewachsene, alters- und gewichtsmäßig ausgeglichene Champagne-Silber-Kaninchen. Zur Verabreichung gelangte angefeuchtetes Emdmehl als alleiniges Futter sowohl für das jeweilige Kontroll- als auch für das Versuchstier. Die tägliche Futtergabe wurde so gewählt, daß jedes Tier 80 g Trockensubstanz (in zwei Rationen verabreicht) erhielt, welche Menge während des ganzen Versuches von jedem der beiden Tiere quantitativ verzehrt wurde. Mit dieser eher eiweißknappen Fütterung, die gleichwohl, wie später gezeigt wird, noch eine positive Stickstoffbilanz ermöglichte, sollten Verhältnisse geschaffen werden, unter denen auch geringe Unterschiede in der Verwertung der stickstoffhaltigen Substanz offensichtlich werden mußten. Der einzige Unterschied in der Fütterung bestand darin, daß dem Versuchstier Emdmehl verabreicht wurde, welches vorgängig nach dem «Vitalin»-Verfahren bestrahlt worden war, während das jeweilige Kontrolltier das gleiche, aber unbestrahlte Emdmehl erhielt.

Jeder Versuch dauerte sechzehn Tage, wobei acht Tage der Angewöhnung der Tiere an das Futter dienten und erst in der zweiten Versuchshälfte Kot und Harn täglich gesammelt wurden. Um eine statistische Verarbeitung der Versuchsergebnisse möglich zu machen, gliederten wir die acht Hauptversuchstage ihrerseits in vier «Zwei-Tage-Perioden». Der Kot wurde täglich getrocknet, wobei wir jede Tagesmenge nach erfolgter Trocknung halbierten. In den einen der für jedes Tier gesammelten acht «Tageshalbproben» wurde jeweils eine Gesamtnährstoffanalyse im Doppel durchgeführt. Von den übrigen acht «Tageshalbproben» leerten wir je zwei zeitlich aufeinanderfolgende zusammen, um in diesen «Zwei-Tage-Proben» den Stickstoffgehalt zu ermitteln. Der Harn wurde täglich gesammelt, auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und davon ein aliquoter Teil für die Stickstoff- und Kohlenstoffbestimmung<sup>22</sup> in jeder «Zwei-Tage-Probe» verwendet.

Der nach dem System des «Crossing Over»<sup>23</sup> eingerichtete Versuch, der eine abwechslungsweise Verabreichung des bestrahlten (B) und des unbestrahlten (UB) Futters an Tier 1 bzw. Tier 2 vorsah, weist den folgenden Plan auf:

<sup>22</sup> F. BACHMANN, Die Nettoenergie reiner Nährstoffe (Stärke, Eiweiß, Fett) beim Haushuhn, Genossenschaftsdruckerei, Zürich 1946.

<sup>23</sup> T. WAKE SIMPSON, Experimental Methods and Human Nutrition, Suppl. J. Roy. Stat. Soc. 5, 46, 1938.

Periode I	:	Periode II
Tier 1: UB	:	Tier 1: B
Tier 2: B	:	Tier 2: UB

Jedes der beiden Futter wurde somit an jedes Tier verabreicht, wobei jedoch die Aufeinanderfolge eine verschiedene war. In der Periode I war Tier 1 Kontrolltier, in der Periode II war dies Tier 2. Diese Anordnung gestattet neben dem Vergleich zwischen den Tieren und den Futtermitteln auch die Ausscheidung des Einflusses der individuellen Reaktionsverschiedenheit der Tiere und der Aufeinanderfolge der Verabreichung verschiedener Futtermittel.

Die Verdaulichkeit des Futters bzw. jedes der darin enthaltenen Nährstoffe ergab sich aus der Gegenüberstellung der im Futter aufgenommenen Nährstoffmenge und der im Kot ausgeschiedenen unverdauten Nährstoffmenge, wobei der Verdauungskoeffizient für jeden Nährstoff nach der folgenden Formel ermittelt wurde:

$$\text{Verdauungs-} \frac{\text{Gesamtmenge des in der Futter-} \quad \text{Menge des in der}}{\text{Koeffizient}} \frac{\text{trockensubstanz} \quad \text{Kottrockensub-}}{\text{aufgenommenen} \quad \text{stanz ausgeschie-}} \cdot 100$$

$$\frac{\text{Nährstoffs}}{\text{Nährstoffs}}$$

$$\frac{\text{Gesamtmenge des in}}{\text{der Futtertrocken-}} \frac{\text{substanz aufgenom-}}{\text{menen Nährstoffs}}$$

Da die während jeder «Zwei-Tage-Periode» verabreichte Stickstoffmenge bekannt war und die Stickstoffausscheidung im Kot und Harn während der gleichen Periodendauer festgestellt wurde, konnte für alle zwei Tage die Stickstoffbilanz ermittelt werden. Hierfür diente die folgende Berechnungsformel:

$$\text{Stickstoffbilanz} \quad \text{g N im auf-} \quad \text{g N im} \quad \text{g N im}$$

$$\text{pro «Zwei-Tage-} \quad \text{genommenen} \quad \text{«Zwei-} \quad \text{«Zwei-}$$

$$\text{Periode»} \quad \text{«Zwei-Tage-} \quad \text{Tage-} \quad \text{Tage-}$$

$$\quad \text{Futter»} \quad \text{Kot»} \quad \text{Harn»}$$

Der Kohlenstoff / Stickstoff-Quotient des Harnes wurde gleichfalls für jede «Zwei-Tage-Periode» bestimmt und auf Grund der nachfolgenden Formel berechnet:

$$\text{C/N-Quotient} = \frac{\text{g C im «Zwei-Tage-Harn»}}{\text{g N im «Zwei-Tage-Harn»}}$$

### 3. Die Versuchsergebnisse und ihre statistische Auswertung

#### a) Die Beeinflussung der Verdaulichkeit des Emdmehles durch die «Vitalin»-Bestrahlung

Die Beeinflussung der Verdaulichkeit des Emdmehles durch die Bestrahlung läßt sich anhand der Höhe des «verdaulichen Gesamtnährstoffes» feststellen. Dieser wird aus dem Gehalt von 100 g Futtertrockensubstanz an organischen Nährstoffgruppen unter Berücksichtigung der Verdaulichkeit derselben ermittelt, wobei das verdau-

liche Rohfett, entsprechend seinem höheren Kaloriengehalt, mit dem Faktor 2,3 multipliziert wird. Formelmäßig ergibt sich somit:

$$\text{Verdau-} \quad \text{Verdau-} \quad \text{Verdau-} \quad \text{Verdau-}$$

$$\text{licher} \quad = \quad \text{liches} \quad + \quad \text{liche} \quad + \quad \text{liche N-}$$

$$\text{Gesamt-} \quad \text{Roh-} \quad \text{Roh-} \quad \text{freie Ex-} \quad + \quad \left( \text{Verdau-} \right)$$

$$\text{nährstoff} \quad \text{protein} \quad \text{faser} \quad \text{traktstoffe} \quad \left( \text{liches} \right)$$

$$\quad \quad \left( \text{Rohfett} \right) \cdot 2,3$$

Die Ergebnisse für die verschieden behandelten Emdmehle sind in der Tab. 2 enthalten.

Tab. 2. Der «verdauliche Gesamtnährstoff» von unbestrahltem und bestrahltem Emdmehl (Gramm je 100 g Trockensubstanz)

UB	Tier 1 Periode I 41,59	Tier 2 Periode II 40,56	Mittel: 41,08
B	Tier I Periode II 40,02	Tier 2 Periode I 42,02	Mittel: 41,02

Die Zahlen der Tab. 2 zeigen, daß durch die Bestrahlung die Verdaulichkeit des Emdmehles, gesamthaft ausgedrückt durch den Gehalt an «verdaulichem Gesamtnährstoff» pro 100 g Futtertrockensubstanz, nicht beeinflußt wurde.

Für die besonders interessierende Verdaulichkeit des Rohproteins zeigt die Tab. 3 die diesbezüglichen Verdauungskoeffizienten.

Tab. 3. Die Verdauungskoeffizienten des Rohproteins (in %)

UB	«Zwei-Tage-Periode»	Tier 1 Periode I	Tier 2 Periode II	Gemein- sames Mittel 55,05
	a	53,13	59,15	
	b	53,00	60,86	
	c	52,37	50,24	
	d	58,62	52,98	
Mittel	54,28	55,81		
B	«Zwei-Tage-Periode»	Tier 1 Periode II	Tier 2 Periode I	Gemein- sames Mittel 54,01
	a	51,32	53,25	
	b	51,94	57,44	
	c	56,82	53,17	
	d	53,24	54,86	
Mittel	53,33	54,68		

Die statistische Prüfung wurde nach dem Verfahren des *t*-Testes<sup>24</sup> vorgenommen. Hierbei wird der Quotient *t* aus der Differenz zwischen den Mittelwerten und den vereinten mittleren Fehlern derselben berechnet. Ist diese Differenz, bezogen auf die vereinigten Fehler, die zur Streuung der Einzelwerte in Beziehung stehen, zu gering, dann nimmt der Quotient *t* einen kleinen Wert an. Um zu einer

<sup>24</sup> G. ZIMMERMANN, Der «*t*-Test», ein Hilfsmittel für die statistische Bearbeitung von Ergebnissen biologischer Versuche, Landw. Jb. Schweiz 59, 893, 1945.

Beurteilung des aus den Versuchsdaten ermittelten *t*-Wertes zu gelangen, muß man ihn mit dem entsprechenden, in statistischen Lehrbüchern<sup>25</sup> angeführten, an der Sicherheitsgrenze liegenden theoretischen *t*-Wert vergleichen. Ist der im Versuch gefundene *t*-Wert geringer als der Grenz-*t*-Wert, dann ist die Differenz der Mittelwerte der betreffenden Versuchsreihen statistisch nicht gesichert, d. h. unwesentlich. Das Resultat der statistischen Prüfung der Unterschiede zwischen den mittleren Verdauungskoeffizienten des Rohproteins ist in Tab. 4 angegeben.

Tab. 4. Statistische Prüfung der Unterschiede zwischen den gemeinsamen mittleren Verdauungskoeffizienten für das Rohprotein

<i>t</i> -Wert aus den Versuchsdaten	Theoretischer Grenz- <i>t</i> -Wert
0,010	2,145

Die Unterschiede zwischen den Verdauungskoeffizienten für das Rohprotein sprechen keineswegs dafür, daß sich die Bestrahlung des Emdmehles auf die Verdaulichkeit des darin enthaltenen Rohproteins günstig ausgewirkt hat.

*b) Die Beeinflussung der Stickstoffbilanz der Versuchstiere nach Verabreichung des nach dem «Vitalin»-Verfahren bestrahlten Emdmehles*

Unter vergleichbaren Bedingungen erlaubt die Lage der Stickstoffbilanz, die bei praktisch ausgewachsenen und ausreichend ernährten Tieren nicht stark von Null abweicht, einen brauchbaren Einblick in den Stoffwechsel des Futterstickstoffes.

Bei mengenmäßig gleicher Stickstoffzufuhr und insbesondere bei praktisch gleicher Verfügbarkeit von wirklich verdaulichem Stickstoff<sup>26</sup> wird die Höhe der Stickstoffbilanz weitgehend von der Qualität des Eiweißes bedingt. Beim ausgewachsenen Tier, das normalerweise keinen nennenswerten Eiweißansatz

<sup>25</sup> A. LINDER, Statistische Methoden für Naturwissenschaftler, Mediziner und Ingenieure, Birkhäuser, Basel 1945.

<sup>26</sup> Die Menge des verdaulichen Stickstoffes wurde mittels der im Unterabschnitt 3 a angegebenen Verdauungskoeffizienten für das Rohprotein festgestellt. Wie aus der Formel für die Berechnung der Verdauungskoeffizienten ersichtlich ist (s. S. 60), erscheint in ihrem Zähler der Stickstoff des Kotes. Nicht aller Kotstickstoff stammt aber aus dem unverdaulichen Futter<sup>27</sup>. Ein Teil ist sogenannter Stoffwechselstickstoff, der sich hauptsächlich aus dem Stickstoff der Abschilferungen des Darmepithels, der Verdauungssäfte und der Darmmikroorganismenflora zusammensetzt. Die Menge des Stoffwechselstickstoffes ist vor allem abhängig vom Trockensubstanz- und Rohfaserverzehr der Versuchstiere<sup>28</sup>. Da letztgenannte Größen für beide Tiere während aller Perioden konstant waren, würden die um den Stoffwechselstickstoff «korrigierten Verdauungskoeffizienten», welche nur auf Grund eines N-freien Ver-

mehr aufweist, müssen sich, wenn die Menge des aufgenommenen Stickstoffes und seine Verdaulichkeit, wie in unserem Versuche, als gleich angenommen werden darf, allfällige Unterschiede in der Verwertbarkeit des absorbierten (resorbierten) Stickstoffes in einer verschiedenen Höhe der Stickstoffausscheidung im Harn manifestieren. Letztere beeinflusst das Ausmaß und den Charakter der N-Bilanz; denn nach Verabreichung einer bestimmten Menge verdaulichen, aber stoffwechselfähig minderwertigen Eiweißes wird, bei gleichem Energiegehalt der Vergleichsdiäten, ferner bei praktisch vergleichbarer Stoffwechselgröße der Versuchstiere<sup>29</sup> und bei nicht übermäßiger Eiweißzufuhr, die Stickstoffausscheidung im Harn größer sein als nach einer gleich großen Gabe an verdaulichem Eiweiß, das aber zufolge seiner Zusammensetzung für die Deckung der Bedürfnisse der Erhaltung geeigneter ist.

Im Falle unseres Versuches war die zugeführte Trockensubstanz- und Stickstoffmenge im bestrahlten und im unbestrahlten Emdmehl identisch und die im Kot ausgeschiedene Stickstoffmenge wies, wie aus den praktisch gleichen Verdauungskoeffizienten für das Rohprotein beider Emdmehle (s. Tab. 3 und 4) ersichtlich ist, keinen wesentlichen Unterschied auf. Es müßte sich somit eine allfällige Erhöhung der Verwertbarkeit des Stickstoffes im bestrahlten Emdmehl durch eine geringere Stickstoffausscheidung im Harn und damit durch eine ausgesprochene Verbesserung der entsprechenden Stickstoffbilanzen manifestieren.

Wenn zwischen der durchschnittlichen N-Bilanz, welche sich nach Verabreichung des unbestrahlten Futters ergibt, und derjenigen, die der Gabe des bestrahlten Futters folgt, kein statistisch gesicherter Unterschied besteht, dann darf gesagt werden, daß die Bestrahlung des Futters auf die Verwertung der stickstoffhaltigen Substanz desselben ebensowenig fördernd eingewirkt hat wie auf deren Verdaulichkeit.

Auf Grund der in Tab. 6 angeführten Ergebnisse der statistischen Prüfung der Stickstoffbilanzen aller

suches bei gleicher Trockensubstanz- und Rohfaseraufnahme bestimmt werden können, für alle Perioden und für beide Emdmehle die gleiche Veränderung, d. h. Erhöhung, erfahren. Deshalb darf die oben gemachte Aussage bezüglich der praktisch gleichen Verfügbarkeit von wirklich verdaulichem, d. h. absorbiertem Stickstoff als berechtigt erachtet werden.

<sup>27</sup> H. RIEDER, Bestimmung der Menge des im Kot befindlichen nicht von der Nahrung herrührenden Stickstoffes, Z. Biol. 20, 378, 1884.

<sup>28</sup> B. H. SCHNEIDER, The Subdivision of the Metabolic Nitrogen in the Feces of the Rat, Swine and Man, J. Biol. Chem. 109, 249, 1935.

<sup>29</sup> Der maximale Unterschied in der Oberfläche der Tiere<sup>30</sup> während des gesamten Versuches betrug 4,3 %, bezogen auf die Oberfläche des leichteren Tieres.

<sup>30</sup> A. SCHÜRCH, Die Wirkung reiner Nährstoffe auf den Fettansatz beim ausgewachsenen Kaninchen, Diss. ETH, Zürich 1945.

«Zwei-Tage-Perioden», wie sie in Tab. 5 angegeben sind, kommen wir zum Schluß, daß die kombinierte UV-Infrarotbestrahlung nach dem «Vitalin»-Verfahren keine Verbesserung der Verwertung der stickstoffhaltigen Substanz im Emdmehl herbeigeführt hat.

Tab. 5. Die Stickstoffbilanzen nach Verabreichung von bestrahltem und unbestrahltem Emdmehl (in g)

UB	«Zwei-Tage-Periode»	Tier 1 Periode I	Tier 2 Periode II	Gemeinsames Mittel
	a	+ 0,529	+ 1,007	
b	+ 0,564	+ 1,233		
c	+ 0,528	+ 0,751		
d	+ 0,833	+ 0,706		
Mittel	+ 0,614	+ 0,922		+ 0,768

B	«Zwei-Tage-Periode»	Tier 1 Periode II	Tier 2 Periode I	Gemeinsames Mittel
	a	+ 0,846	+ 0,893	
b	+ 0,759	+ 1,087		
c	+ 0,602	+ 0,812		
d	+ 0,779	+ 1,244		
Mittel	+ 0,747	+ 1,009		+ 0,878

Tab. 6. Statistische Prüfung der Unterschiede zwischen den N-Bilanzen

t-Wert aus den Versuchsdaten	Theoretischer Grenz-t-Wert
0,978	2,145

c) Die Beeinflussung des C/N-Quotienten im Harn durch Verabreichung von «Vitalin»-bestrahltem Emdmehl an die Versuchstiere

Auf Grund der Aussagen von O. ALLEMANN<sup>4, 21</sup> und im Sinne derjenigen von A. JUNG<sup>19</sup> wäre zu erwarten, daß die C/N-Quotienten im Harn derjenigen Tiere, welche bestrahltes Emdmehl in der Diät erhielten, niedriger ausfallen würden als diejenigen, welche im Harn der Kontrolltiere ermittelt wurden. Damit wäre, gemäß den in der Einleitung angeführten Überlegungen von A. BICKEL<sup>31</sup>, ein Hinweis darauf erbracht, daß durch das nach dem «Vitalin»-Verfahren bestrahlte Emdmehl eine vollständigere «energetische Ausnützung des zum Umsatz im Zwischenstoffwechsel gelangenden Gesamtmaterials» herbeigeführt wurde.

Da ein Vergleich von C/N-Quotienten nach A. BICKEL<sup>12</sup> nur innerhalb derjenigen statthaft ist, die an ein und demselben Tier ermittelt wurden, gibt die Tab. 7 über die Höhe der C/N-Quotienten für jede «Zwei-Tage-Periode», getrennt nach Tier und Art des Futters, Aufschluß. Die in Tab. 8 folgende Zu-

<sup>31</sup> A. BICKEL, Über die Beziehungen der Qualität des Nahrungseiweißes zum Ablauf des Betriebsstoffwechsels, Schriftenreihe zur Schweiz. med. Wschr., Heft 3, Schwabe, Basel 1938.

sammenstellung zeigt, daß die Bestrahlung des Futters keinen Einfluß auf die Höhe der C/N-Quotienten und damit auf die Oxydationslage im Stoffwechsel gehabt hat und daß deshalb von einer bestrahlungsbedingten Veränderung oder Verbesserung der Eiweißqualität im Futter nicht gesprochen werden kann.

Tab. 7. Die C/N-Quotienten im Harn der Versuchs- und Kontrolltiere

Tier 1	«Zwei-Tage-Periode»	Periode I UB	Periode II B
	a	4,533	5,412
b	5,509	5,244	
c	5,840	5,458	
d	6,082	5,622	
Mittel	5,491	5,434	

Tier 2	«Zwei-Tage-Periode»	Periode I B	Periode II UB
	a	5,662	5,555
b	8,894	5,943	
c	6,989	5,980	
d	7,157	5,741	
Mittel	7,176	5,805	

Tab. 8. Statistische Prüfung der Unterschiede zwischen den C/N-Quotienten

Tier	t-Wert aus den Versuchsdaten	Theoretischer Grenz-t-Wert
1	0,164	2,447
2	2,051	2,447

#### 4. Besprechung der Versuchsergebnisse

Das «Vitalin»-Verfahren ist gekennzeichnet durch die Anwendung von Ultraviolettstrahlern, wobei das zu behandelnde Material vorgängig kurzfristig der Einwirkung von Infrarotlampen ausgesetzt wird.

Von der Schule A. BICKELS, auf die in den «Vitalin»-Publikationen<sup>4, 18, 20, 21</sup> Bezug genommen wird, führten W. BASSENGE<sup>32</sup>, F. W. VON HEYS<sup>33</sup>, W. OLBRICH<sup>34</sup> sowie A. BICKEL selbst<sup>31, 35, 36</sup> Versuche durch, mit

<sup>32</sup> W. BASSENGE, Untersuchungen über die Änderung der ernährungsphysiologischen Wirkung der Eiweißstoffe des Weizenkornes durch Bestrahlung mit den Gammastrahlen des Mesothoriums, Arch. Verdauungskrankh. **61**, 66, 1937.

<sup>33</sup> F. W. VON HEYS, Über die Wirkung des Gammastrahlens d-Arginins auf die Oxydationslage, Biochem. Z. **305**, 422, 1940.

<sup>34</sup> W. OLBRICH, Untersuchungen über die Abhängigkeit des Grades der strahlenbedingten Umwertung des Caseins von der Strahlenintensität, Biochem. Z. **284**, 308, 1936.

<sup>35</sup> A. BICKEL, Durch Bestrahlung des Caseins erzielte Änderungen seiner biologischen Wirkung nach der Zufuhr zum Körper, Dtsch. med. Wschr. **61**, 1231, 1935.

<sup>36</sup> A. BICKEL, Durch Gamma-Strahlen des Mesothoriums bedingte Änderung der biologischen Wirkung einer einzelnen Aminosäure, Dtsch. med. Wschr. **63**, 468, 1937.

denen sie den Einfluß bestimmter Strahlenkategorien auf die Verwertung und die Wirkung des Eiweißes und seiner Bausteine im Betriebsstoffwechsel prüften. Die genannten Autoren verwendeten alle *Mesothorium*, bei dessen radioaktivem Zerfall *Gamma-Strahlen* mit Energiequanten bis zu einigen Millionen Elektronenvolt<sup>37</sup> emittiert werden.

Nach der allgemein anerkannten Spektraleinteilung<sup>38</sup> reicht der Ultraviolettbereich von 40,3 bis 4000 Å und der Bereich des Infrarots von 8000 bis 4 300 000 Å. Die Wellenlänge der *Gamma-Strahlen* wird nach oben mit 1,4 Å begrenzt, wobei sie bedeutend tiefer im kurzwelligen Bereich beginnen als die Röntgenstrahlen. Da zwischen der ausgestrahlten oder absorbierten Lichtenergie und der Schwingungszahl des Lichtes eine durch das *PLANCKSche* Wirkungsquantum bestimmte Proportionalität herrscht, sind die Infrarot- und Ultraviolettstrahlen als Energiequellen mit den *Gamma-Strahlen* nicht vergleichbar. Abgesehen davon, daß die *Gamma-Strahlen* viel durchdringender sind als die relativ nahe der Oberfläche absorbierten Ultraviolett- und Infrarotstrahlen, haben die extrem kurzwelligen *Gamma-Strahlen* eine sehr hohe Schwingungsfrequenz und dementsprechend einen weit größeren Energiegehalt als das langwelligere Ultraviolett und das sehr langwellige Infrarot. Aus der folgenden Tabelle<sup>39</sup> geht dies eindeutig hervor:

Tab. 9. *Energieinhalt der Strahlen*

Strahlenart	Relative Größe des Energiequants bezogen auf Rotlicht von 7 200 Å	Mittlere Wellenlänge der angeführten Strahlen in Å
Infrarot . . . .	0,12 – 0,88	8 200 – 60 000
Rot . . . . .	1	7 200
Ultraviolett . .	2,40	3 000
Gamma . . . . .	720 000	0,01

*W. OLBRICH*<sup>34</sup> hat gezeigt, daß die «Intensität der Änderung des biologischen Verhaltens des bestrahlten Caseins im Betriebsstoffwechsel mit der Intensität der Bestrahlung ungefähr parallel geht» und daß der Umfang allfälliger Umlagerungen am Eiweißmolekül bzw. an seinen Bausteinen abhängig ist von der eingestrahlten Energiemenge. Angesichts der relativ geringen Energieemission durch Ultraviolett und Infrarot kann mit der Anwendung dieser Strahlengattungen im Rahmen des «*Vitalin*»-Verfahrens

<sup>37</sup> *F. KOHLRAUSCH*, Praktische Physik, Rosenberg, New York 1947.

<sup>38</sup> *M. DERIBERE*, Les Applications Pratiques des Rayons Infrarouges, Dunod, Paris 1943.

<sup>39</sup> *P. LAZARUS*, Handbuch der gesamten Strahlenheilkunde, Bergmann, München 1928.

keineswegs der gleiche Effekt erzielt werden wie durch die *Gamma-Strahlen*.

Dazu kommt, daß die Versuche von *A. BICKEL*<sup>31, 35</sup> mit bestrahltem Casein, bzw. mit bestrahltem Cystin zu Casein<sup>36</sup>, diejenigen von *W. BASSENGE*<sup>32</sup> mit Weizeneiweiß und die uns noch bekannten Versuche von *F. W. VON HEYS*<sup>33</sup> mit bestrahltem Arginin zu einer Kartoffelgrunddiät durchgeführt wurden. Nach der Verfütterung des bestrahlten Caseins trat eine Senkung des C/N-Quotienten im Harn ein. Im Falle der Verabreichung von bestrahltem Weizeneiweiß war die Erniedrigung der Harnquotienten und die von den Verfassern damit in Verbindung gebrachte Verbesserung der Oxydationslage im Zwischenstoffwechsel weit weniger ausgesprochen. Diese Unterschiede besagen, daß die Wirkung ein und derselben Bestrahlung auch von den Eigenschaften des Ausgangsmaterials<sup>40</sup> abhängig ist und daß somit — selbst wenn die Strahlenquelle die gleiche ist — eine Übertragung von Ergebnissen, die an reinem Weizeneiweiß oder Casein gewonnen wurden, auf Emdmehl bzw. auf andere Futter- oder gar Backmehle nicht statthaft ist.

Hinzugefügt sei noch, daß die Versuche mit Zugaben bestrahlter Aminosäuren zu bestimmten Proteinen genau die umgekehrte Wirkung zeigten wie diejenigen mit den vorhin genannten Eiweißen. Zur Interpretation dieser, angesichts der weitgehenden Identität von Eiweiß- und Aminosäurenstoffwechsel nicht einfach erklärbare Tatsache führt *A. BICKEL*<sup>36</sup> aus, «daß durch die Bestrahlung eines bestimmten Eiweißmoleküls die Wirkungsrichtung seiner einzelnen Bausteine im Stoffwechsel, sofern letztere durch Strahlen veränderbar, in unterschiedlicher Weise beeinflusst werden kann . . . Darum kann auch die durch die Bestrahlung des ganzen Eiweißmoleküls erzeugte Art der Richtung und Intensität seiner Wirkung im Stoffwechsel die Resultate gleichsinniger und gegensätzlicher strahlenbedingter Änderungen in der biologischen Wirkung unterschiedlicher Bausteine des Moleküls sein.» Auch diese Feststellung zeigt die Unstatthaftigkeit der Übertragung von Ergebnissen, die bei der Bestrahlung von in bestimmter Weise zusammengesetzten und aufgebauten Eiweißen erzielt wurden, auf andere keineswegs gleichartige Eiweiße bzw. stickstoffhaltige Materialien.

Die in den Abschnitten 3 a bis 3 c dieser Arbeit angeführten Ergebnisse unseres Versuches bestätigen, daß, wie auf Grund theoretischer Überlegungen anzunehmen war, dem «*Vitalin*»-Verfahren nicht die Wirkung zukommen kann, welche den *Gamma-Strahlen* eigen ist. Durch das bei der «*Vitalin*»-Bestrahlung emittierte Ultraviolett ist zwar eine De-

<sup>40</sup> *G. ZIMMERMANN*, Die Eignung von Infrarot für die Trocknung von Futter- und Nahrungsmitteln, Mitt. Lebensm. Hyg. 37, 35, 1946.

naturierung von Eiweiß<sup>41, 42</sup> möglich; eine Verbesserung der Verdaulichkeit und Verwertung des im Emdmehl enthaltenen Proteins ist aber in unseren Versuchen nicht eingetreten. Die genannten positiven Einflüsse dürften sich, gemäß den physikalischen Eigenschaften, die dem Ultraviolett innewohnen, auch bei der Bestrahlung anderer Futter- oder Nahrungsmittel nicht bemerkbar machen.

### 5. Zusammenfassung

Einleitend werden anhand der Literaturangaben die Möglichkeiten der Beeinflussung des Stickstoffwechsels durch Ultraviolettbestrahlung des Nahrungseiweißes besprochen, wobei insbesondere die von A. BICKEL eingeführte Methode der Charakterisierung der Oxydationslage im Betriebsstoffwechsel mittels des C/N-Quotienten im Harn gewürdigt wird. Nach einigen Bemerkungen über die Bedeutung der

<sup>41</sup> M. DERIBERE, Les Applications Pratiques des Rayons Ultra-Violets, Dunod, Paris 1947.

<sup>42</sup> C. ELLIS, A. A. WELLS und F. F. HEYROTH, The Chemical Action of Ultraviolet Rays, Reinhold Publ. Corp., New York 1941.

«Vitalin»-Bestrahlung, welche sich des Ultravioletts und Infrarots bedient, wird ein Vergleichsversuch mit Kaninchen beschrieben, denen unbestrahltes und «Vitalin»-bestrahltes Emdmehl als Futter verabreicht wurde. Im Zusammenhang damit folgen Ausführungen über die Verdaulichkeit des Gesamtfutters und der Rohproteinfraktion sowie Erläuterungen über die mit den Versuchstieren bestimmten Stickstoffbilanzen und C/N-Quotienten im Harn. Auf Grund der statistischen Auswertung der Ergebnisse wird festgestellt, daß die «Vitalin»-, d. h. die kombinierte Ultraviolett-Infrarot-Bestrahlung eine Verbesserung der Verdaulichkeit des Gesamtfutters und des darin enthaltenen Rohproteins nicht herbeiführte und daß weder die Stickstoffbilanz günstiger gestaltet noch die Oxydationslage im Betriebsstoffwechsel, gemessen am C/N-Quotienten im Harn, erhöht wurde. Abschließend werden Vergleiche angestellt zwischen der Eiweißbestrahlung mittels Gamma-Strahlen, die bei dem radioaktiven Zerfall des Mesothoriums entstehen, und der Ultraviolett- bzw. Infrarotbestrahlung.

## Chronique Chronik Cronaca

*Ehrenmitglieder.* Prof. Dr. O. HÖGL, Bern, und Dr. R. VIOLLIER, Basel, wurden zu Ehrenmitgliedern der Société de Bromatologie in Madrid ernannt.

*Schweizerische Chemische Gesellschaft.* Am 27. Februar 1949 hielt die Schweizerische Chemische Gesellschaft ihre Winterversammlung in Bern ab. Nach Erledigung der Vereinsgeschäfte schritt der Präsident der Gesellschaft, Prof. W. KUHN, Basel, zur Verteilung des WERNER-Preises. Die Bronzemedaille wurde dieses Jahr ausnahmsweise gleich dreimal verliehen. Die Geehrten sind: P.-D. Dr. E. HARDEGGER, ETH Zürich, für seine Arbeiten über Steroide und Sexualhormone sowie Untersuchungen auf dem Zuckergebiet; P.-D. Dr. K. HUBER, Universität Bern, für seine Untersuchungen über die Struktur anodischer Deckschichten von Metallen; P.-D. Dr. H. KUHN, Universität Basel, für seine Arbeit über ein Elektronengasmodell zur quantitativen Deutung der Lichtabsorption von organischen Farbstoffen.

*Neuer Rektor.* Prof. Dr. STÜSSI wurde von der Professorenkonzferenz zum Rektor der ETH gewählt. Dr. STÜSSI ist ordentlicher Professor für Baustatik, Hoch- und Brückenbau in Stahl und Holz. Er ist Bürger von Glarus und Wädenswil.

*Ordinariat für theoretische Physik.* Als ordentlicher Professor für theoretische Physik an der Philosophischen Fakultät II der Universität Zürich wurde Prof. Dr. WALTER HEITLER, gegenwärtig Direktor der School of Theoretical Physics am Dublin Institut für Advanced Studies, gewählt.

*Extraordinariat.* Dr. E. SCHLITTLER, Privatdozent für organische Chemie, wurden vom Regierungsrat des Kantons Basel-Stadt Titel und Rechte eines außerordentlichen Professors verliehen.

*Wahlen und Beförderungen.* Der Bundesrat hat HANS HÄRRY, von Zürich, bisher 1. Adjunkt des Vermessungsdirektors, zum Vermessungsdirektor gewählt. Direktor HÄRRY ist Präsident der Titelschutzkommission.

Der Bundesrat wählte als Vertreter des Bundes in den Vorstand der Gesellschaft zur Förderung der Forschung an der ETH den neuen Präsidenten des Schweizerischen Schulrates, Prof. Dr. HANS PALLMANN, anstelle des zurückgetretenen Prof. Dr. ARTHUR ROHN.

Der Bundesrat hat zu 2. Sektionschefs der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt für Industrie, Bauwesen und Gewerbe befördert: Prof. Dr. ERNST BRANDENBERGER, dipl. Naturwissenschaftler, von Flaach (Zürich), bisher Ingenieur 1. Klasse; Dr. HERMANN GESSNER, Titularprofessor, dipl. Ingenieur-Chemiker, von Zürich, bisher Ingenieur 1. Klasse; HELLMUT KÜHNE, dipl. Architekt, von Zürich, bisher Ingenieur 1. Klasse; Dr. KARL VOGLER, dipl. Ingenieur-Chemiker, von Frauenfeld, bisher Ingenieur 1. Klasse.

Der Bundesrat hat Prof. Dr. O. HÖGL, von Zürich, bisher 1. Sektionschef, zum Chef der Lebensmittelkontrolle beim Eidgenössischen Gesundheitsamt befördert.

*Neuer Kantonschemiker.* Zum Nachfolger des verstorbenen Dr. G. BONIFAZI wurde Dr. E. MATTHEY zum Kantonschemiker des Kantons Waadt gewählt.

**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, Spitalstraße 15, Luzern  
 Sekretär/Secrétaire: Dr. Franz Moser, Hausen-Brugg  
 Geschäftsstelle und Stellenvermittlung/Bureau et Service de Placement: Rechtsanwalt E. A. Dünkelberg, Seefeldstraße 8, Zürich 8, Téléphone 32 90 69

Beitritts-Anmeldungen und Adressen-Änderungen sind an den Sekretär zu richten. Jahresbeitrag Fr. 15.—, Studenten Fr. 8.—, Firmenmitglieder mindestens Fr. 25.—. Abonnementsbestellungen von Nichtmitgliedern auf die *Chimia* sind an die Administration, H. R. Sauerländer & Co. in Aarau, erbeten.

Les demandes d'admission et avis de changement d'adresse sont à envoyer au Secrétaire. Cotisation annuelle fr. 15.—, étudiants fr. 8.—, membres collectifs au moins fr. 25.—. Les demandes d'abonnement à *Chimia*, pour les non-membres, sont à adresser à l'Administration, H. R. Sauerländer & Co. à Aarau.

### Beschlüsse des Vorstandes

Der Vorstand faßte am 19. Februar 1949 im wesentlichen nachfolgende Beschlüsse:

1. **Orientierung des Präsidenten über den Stand der Geschäfte.** Der Präsident gibt einen Überblick über die Entwicklung der Verbandsgeschäfte seit der letzten Vorstandssitzung, insbesondere über Schaffung der Geschäftsstelle, Entwicklung der *Chimia*, Umgestaltung der Patentrubrik und Erscheinen der Chemisch-technischen Rundschau (nun: Chemische Rundschau). Der Vorstand nimmt vom Bericht in zustimmendem Sinne Kenntnis. In bezug auf die Chemische Rundschau ist der Vorstand mit Herrn Dr. M. LÜTHI der Auffassung, daß eine Konkurrenzierung der Textteile zwischen *Chimia* und Chemischer Rundschau vermieden werden kann und zu vermeiden ist, wie dies bereits zwischen *Chimia* und *Helvetica Chimica Acta* der Fall ist.

2. **Kassabericht.** Der vom Kassier vorgelegte Bericht über die Jahresrechnung 1948 wird zur Abklärung verschiedener Fragen an eine Kommission, bestehend aus den Herren W. R. BURRI, Dr. LANZ und Rechtsanwalt DÜNKELBERG, überwiesen.

3. **Stellenvermittlung.** Rechtsanwalt DÜNKELBERG berichtet über die Tätigkeit von Geschäftsstelle und Stellenvermittlung, über die Lage auf dem Arbeitsmarkt für Schweizer Chemiker und die bei den Behörden erfolgten Schritte zur Verhinderung von Einreise und Arbeitsbewilligung für ausländische Chemiker. Der Vorstand nimmt vom Bericht in zustimmendem Sinne Kenntnis und beschließt, daß die Arbeitgeberkreise in der *Chimia* eingeladen werden sollen, offene Stellen unserer Stellenvermittlung zu melden.

4. **Schweizerische Chemiker-Kammer.** Der Präsident orientiert den Vorstand, daß das Projekt zur Schaffung einer Dachorganisation wissenschaftlicher und technischer Berufe von der Delegiertenversammlung des SIA an die Titelschutzkommission zurückgewiesen wurde, und daß einige Jahre vergehen dürften, bis ein abgeändertes Projekt vorliegt. Angesichts dieser Sachlage hatte der Präsident Rechtsanwalt DÜNKELBERG beauftragt, die Frage abzuklären, wie die Schweizerische Chemiker-Kammer unabhängig von der Dachorganisation ins Leben gerufen werden könne. Rechtsanwalt DÜNKELBERG orientiert den Vorstand über die von ihm ausgearbeiteten Entwürfe I und II. Der Vorstand ist mit starkem Mehr (nur einer Gegenstimme) der Auffassung, daß der Auftrag der Generalversammlung an den Vorstand, eine Schweizerische Chemiker-Kammer zu schaffen, durch das vorläufige Scheitern der Bemühungen um eine Dachorganisation der Berufskammern von Ingenieuren, Architekten, Chemikern und

Technikern nicht hinfällig geworden sei. Er beschließt daher, die Vorarbeiten und Studien zur Schaffung einer Schweizerischen Chemiker-Kammer fortzusetzen und der nächsten Generalversammlung darüber Bericht zu erstatten. Im übrigen besteht Einigkeit darüber, daß bei der Schaffung dieser Kammer nicht die Titelschutzfrage, sondern die Wahrung der Standesinteressen der Schweizerischen Chemikerschaft im Vordergrund zu stehen hat.

5. **Generalversammlung 1949.** Der Vorstand beschließt, die Generalversammlung Samstag, den 30. April 1949, nachmittags, in Bern abzuhalten.

*Bei diesem Anlaß wird  
 Herr Direktor Dr. PAUL MÜLLER  
 Nobelpreisträger für Medizin  
 seinen Nobelvortrag:*

«Über das Dichlordiphenyltrichloräthan und  
 neuere synthetische Kontaktinsektizide»

*wiederholen*

### Neue Mitglieder

Andres Werner, stud. chem. TB, b. Fam. Zaugg, M. Bahnhofstr. 1, Burgdorf  
 Baumann H., Kaysersbergerstr. 51, Basel  
 von Burg Rudolf, stud. chem. TB, Hölzli 482, Balsthal  
 Cavin G., Dr., Chemiker, Rötelistr. 77, Zürich  
 Frutiger Helen, stud. chem. TB, Sonnenweg 11, Burgdorf  
 Girtanner Viktor, Dr., dipl. Ing.-Chem., Brambergstraße 7, Luzern  
 Gut Heinrich, stud. chem. TB, Sonnenweg 9, Pratteln  
 Hunziker Rud., dipl. Ing.-Chem. ETH, Post, Kölliken  
 Kilchherr S., stud. chem. TB, Technikumstr. 31, Burgdorf  
 Kurth Thildi, stud. chem. TB, Muesmattstr. 45, Bern  
 Lüthy Ernst, stud. chem. TB, Hauptstr. 125, Lüßlingen SO  
 Papritz Bernhard, stud. chem. TB, Weihergasse 11, Bern  
 Schären Walter, stud. chem. TB, Polygonweg 3, Bern  
 Schmid Peter, stud. chem. TB, Kasernenstr. 21d, Bern  
 Schneider Alfred, Ing.-Chem., Forchstraße 21, Zürich  
 Strüby Albert, stud. chem. TB, Dammstr. 90, Burgdorf  
 Thierfelder Karl, Dr. chem., Monthey VS  
 Wehrli Hans, Dr., Wasserhaus 19, Neuwelt BL

*Begründete Einsprachen sind laut Artikel 3 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des SChV zu richten.*

**Eidgenössische Technische Hochschule**

Robert-Gnehm-Vorlesung vom 20. Juli 1948

**L. PAULING, *The Structure of Antibodies and the Nature of Serological Reactions***

Spritzt man einem Kaninchen Hühnereiweiß ein, so bildet es einen Antikörper, welcher Hühnereiweiß fällt. Der Antikörper fällt auch Enteneiweiß, aber weniger vollkommen als Hühnereiweiß. Es ist merkwürdig, daß das Tier die Fähigkeit besitzt, gegen eine Proteinsubstanz, mit welcher es in der freien Natur niemals in Berührung kommt, einen spezifischen Antikörper zu bilden. Diese Fähigkeit geht aber weiter. Schon LANDENSTEINER hat durch Ankuppeln von Proteinen an diatotierte  $p$ -Aminobenzoensäure Azoproteine hergestellt und diese Kaninchen eingespritzt. Das Ergebnis war ein Antikörper, welcher auf die Azobenzoensäure ansprach, auch wenn das angekuppelte Protein nicht das gleiche war wie bei der Einspritzung. Dagegen war er empfindlich auf Änderungen in der Azobenzoensäurekonfiguration. Auf das Azoprotein aus 1-Amino-3-Methyl-4-benzoensäure reagierte er nicht. Wohl aber reagierte der mit dem methylierten Produkt gewonnene Antikörper auch mit dem nicht methylierten. Der gleiche Antikörper fällt auch das Azoprotein aus 1-Amido-3-chlor-4-benzoensäure. Umgekehrt fällt auch der mit letzterem Antigen gewonnene Antikörper sowohl das methylierte Produkt als auch das nicht methylierte.

Der Vortragende hat mit verschiedenen Mitarbeitern die Versuche von LANDENSTEINER fortgesetzt und hat die Bildung von Antikörpern gegen relativ einfach konstituierte künstliche Antigene und deren spezifische Wirksamkeit untersucht. Er kommt zu dem Schluß, daß es viel weniger auf die chemischen Eigenschaften des Antigens ankommt als auf seine sterische Konfiguration. Es ist erforderlich, daß die wirksamen Gruppen des Antikörpers sehr nahe an die wirksamen Gruppen des Antigens herankommen, und das kann durch eine Methylgruppe rein mechanisch verunmöglicht werden. Der für das Methylprodukt passende Antikörper muß an dieser Stelle eine Einstülpung haben, die begreiflicherweise die Verbindung mit dem methylofreien Produkt nicht verhindert. Ein Chloratom braucht ungefähr gleich viel Platz wie die Methylgruppe, und dies erklärt, daß der für das methylierte Produkt passende Antikörper auch das Chlorprodukt fällt, und umgekehrt.

Ferner kommt der Vortragende zu dem Schluß, daß die Antikörper die Fähigkeit haben, sich gleichzeitig mit mehreren Molekeln des Antigens zu verbinden, und umgekehrt die Antigene auch mehrere Stellen aufweisen, wo der Antikörper eingreifen kann. Das erklärt das Zustandekommen von Vernetzung und die Bildung sehr großer Komplexe. Außerdem müssen aber die Antikörper auch die Fähigkeit haben, wieder abzu dissoziieren. Dadurch erklärt es sich, daß sich der gebildete Niederschlag in manchen Fällen in einen großen Überschuß des Antigens wieder auflöst. Es ist dies ganz analog der Fällung und Wiederauflösung von Cyansilber mit Cyankali.

Die Eiweißstoffe bestehen aus langen Polypeptidketten. Der Vortragende nimmt an, daß diese Ketten irgendwie gefaltet oder verknäuel sind, und zwar unterscheidet er drei Fälle: 1. Atomkräfte, wie Restvalenzen, Wasserstoffbrücken und elektrostatische Kräfte zwischen den polaren Gruppen, sind ausreichend, um eine Gleichgewichtslage minimalen Energiegehaltes zu bestimmen. In diese Lage hat das Molekül die Tendenz zurückzukehren, wenn sie

durch Zusatz von Denaturierungsmitteln gestört worden ist und das Denaturierungsmittel langsam wieder entfernt wird. 2. Es gibt mehrere derartige Gleichgewichtslagen. 3. Es gibt keine bevorzugte Gleichgewichtslage; das Molekül kann beliebige Formen annehmen (statistisches Knäuel). Im Falle 2 und 3 erscheint eine Regeneration des denaturierten Eiweißes ausgeschlossen.

Aus umfangreichen Versuchsreihen ergab es sich, daß die wirksame Gruppe des Antikörpers bis auf 1–2 Å an die wirksame Gruppe des Antigens herankommen muß, und daß vom chemischen Standpunkt aus ziemlich unbedeutende Konstitutionsunterschiede das verunmöglichen können. So reagiert der Antikörper auf Cis- und Trans-isomerie.

Ein weiterer Teil des Vortrages befaßte sich mit der Reproduktion komplizierter biologischer Moleküle, wie Viren und Genen. Hierüber ist allerdings nur wenig Sicheres bekannt. Der Vortragende deutet die Möglichkeit an, es könnten von den komplizierten Molekülen in derselben Weise, wie er sich die Entstehung der Antikörper denkt, zunächst strukturmäßig komplementäre Moleküle entstehen, welche ihrerseits als Schablonen für die Duplikate dienen könnten, genau so wie der Bildhauer ein Modell in Gips abformt. Für diese Annahme spricht die Tatsache, daß in lebenden Organismen verschiedentlich Substanzpaare gefunden worden sind, deren Strukturen sich in dieser Weise entsprechen. E. HERZOG

**Chemische Gesellschaft Zürich  
Gesellschaft der Ärzte in Zürich**

Gemeinsame Sitzung vom 11. Oktober 1948

**M. HEIDELBERGER (Columbia University, New York),  
*Quantitative immunochemische Methoden***

Bakterien enthalten Proteine und Polysaccharide, welche als artfremde Substanzen den tierischen oder menschlichen Organismus zur Bildung von Antikörpern anregen. Diese Antikörper fällen die als Antigene wirkenden Eiweißstoffe und Polysaccharide. Früher hat man darüber diskutiert, ob diese Fällung ein chemischer oder ein physikalischer Vorgang sei. Diese Diskussion ist heute gegenstandslos geworden; wir machen keinen prinzipiellen Unterschied mehr zwischen den Fällungsreaktionen der Elektrolyte und der gegenseitigen Ausfällung zweier Kolloide.

Die früheren Bewertungsmethoden für Antikörper gaben nur relative Werte; für exakte Forschung sind Methoden vonnöten, welche die gebildeten Antikörper in Gewichtseinheiten zu bestimmen erlauben.

Die Fällung von Antigen und Antikörper ist quantitativ genau wie die Fällung von Bariumsulfat. Variiert man das Verhältnis der beiden Substanzen, so findet man einen Bereich, wo man überschüssigen Antikörper in der überstehenden Flüssigkeit findet, und einen Bereich, wo man überschüssiges Antigen findet, oder auch beides, da ja die Ausfällung in einem Überschuß von Antigen wieder löslich ist. Dazwischen aber ist ein Bereich, in welchem man weder Antigen noch Antikörper in der überstehenden Flüssigkeit findet. In diesem Sinne ist die Ausfällung also quantitativ. Dagegen ist die Zusammensetzung des Niederschlages nicht konstant. Da jedes Antigenmolekül die Fähigkeit hat, mehrere Antikörpermoleküle zu binden, und umgekehrt auch jedes Antikörpermolekül mehrere Antigenmoleküle binden kann, besteht die Möglichkeit zu verschiedenartigen Vernetzungen und zur Bildung sehr großer Komplexe. Man

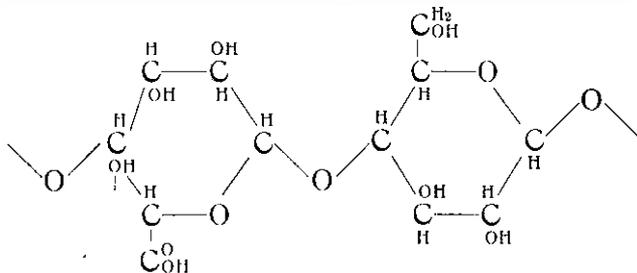
kann also den Niederschlag nicht trocknen und wägen, sondern bestimmt den Stickstoffgehalt durch Mikro-Kjeldahl. Außerdem bestimmt man den Stickstoffgehalt des verwendeten Antigens und kann dann den Gehalt des Antikörpers durch Differenz finden.

Die Antikörper sind Globuline. Durch quantitative Elektrophorese findet man beim immunisierten Tier im Vergleich zum nicht immunisierten eine starke Erhöhung gewisser Globulinfractionen. Diese Erhöhung stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit der Antikörpermenge überein, welche man durch Fällung mit dem Antigen findet. In extremen Fällen liegt ein beträchtlicher Teil der Globuline in Form von Antikörper vor.

Einfacher liegt der Fall bei Pneumokokken bzw. den in deren Kapselinhalt vorkommenden Polysacchariden. Diese wirken als Antigene und können statt der zu brutal wirkenden lebenden Pneumokokken zu Injektionen verwendet werden. Sie sind stickstofffrei, so daß der Stickstoffgehalt des Niederschlages einzig dem Antikörper zukommt.

Das ursprüngliche mikroanalytische Verfahren reichte aus, um die Antikörper im Serum von durch massive Injektionen hyperimmunisierten Tieren zu bestimmen. Für die beim Menschen vorkommenden sehr viel kleineren Antikörpermengen mußte es noch wesentlich verfeinert werden. In diesem Falle erfordert die Bildung und das Absetzen des Niederschlages acht bis zehn Tage. Das zwingt zum Arbeiten unter außerordentlich sterilen Bedingungen, denn in dieser Zeit können Bakterien, die geeignet wären, das Resultat zu fälschen, selbst im Eisschrank wachsen. Die Antikörperbestimmungen werden dadurch sehr langwierig, ohne daß darum die einzelne Analyse übermäßig viel Arbeit machte. Im laufenden Betrieb kann ein Mann eine ganze Anzahl solcher Analysen pro Tag ausführen.

Zum Schluß besprach der Vortragende die Konstitution der in den Kapselsubstanzen verschiedener Pneumokokkenarten aufgefundenen Polysaccharide. Diese sind aus Cellobiensäureresten und Glycoseresten aufgebaut. Die genaue



Reihenfolge der Verkettung ist noch nicht aufgeklärt, auch die Möglichkeit von verzweigten Ketten ist noch offen. Im großen und ganzen kommt eine Celluloseformel heraus, bei welcher ein Teil der primären Alkoholgruppen durch Carboxyl ersetzt ist. Tatsächlich ergab auch eine von der Eastman Kodak Co. hergestellte oxydierte Cellulose mit den für bestimmte Pneumokokkenpolysaccharide spezifischen Antikörpern Fällungen. Dagegen ergaben Versuche, diese abgebaute Cellulose Tieren einzuspritzen, kein positives Resultat.

E. HERZOG

### Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 21. Juli 1948

L. PAULING, *The Modern Theory of Valency*

In seinem Vortrag «The Modern Theory of Valency» gab Prof. LINUS PAULING einige Ausschnitte aus seinen Arbeiten zum Problem der chemischen Bindung, das er seit Jahren mit besonderer Originalität und unbestreitbarem Erfolg behandelt. Unter anderem erläuterte er den von ihm geschaffenen Begriff der «electronegativity»

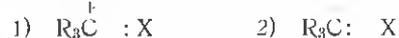
der verschiedenen Elemente: nach PAULINGS Auffassung ist es möglich, das Anziehungsvermögen der verschiedenen Elemente für Elektronen in kovalenter Bindung zahlenmäßig auszudrücken, und damit zu beurteilen, in welchem Ausmaß einer Atomart Ionencharakter eigen ist. Die von PAULING aufgestellte Skala der Elektronegativität reicht von 0,7 für Cs bis 4,0 für F; H und die typischen Metalloide haben Werte um 2, die Metalle solche um 1,5 oder weniger, während N eine Negativität von 3,0, O eine solche von 3,5 aufweist. Je größer der Abstand zweier Elemente auf der Skala der Elektronegativität, um so stärker ist die zwischen ihnen sich ergebende chemische Bindung. Ja, es gelingt gar, eine quantitative Beziehung zwischen Bindungsenergie und Differenz in der Elektronegativität anzustellen (für eine einfache kovalente Bindung ergibt sich die Bildungswärme zu «23 · Differenz in der Elektronegativität» kcal/mol, also für ClF mit Cl—F-Bindung zu 23 [4,0—3,0] = 23 kcal/mol gegenüber dem beobachteten Wert von 25,7 kcal/mol). Im zweiten Teil erörterte der Referent seine Theorie der metallischen Bindung, welche er in Anlehnung an die Vorstellungen über die kovalenten Bindungen und die zwischen solchen möglichen Resonanzzustände entwickelt hat. Die diesbezüglichen Ausführungen deckten sich weitgehend mit den von L. PAULING verfaßten Veröffentlichungen in *Physic. Rev.* **54**, 899 (1938) und in *J. Amer. Chem. Soc.* **69**, 542 (1947), auf welche hier verwiesen sei. Die mannigfachen Beiträge, welche L. PAULING zum Problem der chemischen Bindung geleistet hat, finden sich in seinem Buch «The Nature of the Chemical Bond» zusammengestellt, einiges auch in seiner einfacher geschriebenen «General Chemistry» (erschienen 1947). Die noch unveröffentlichten Abschnitte des Vortrages sollen in absehbarer Zeit im «Journal of the Chemical Society» (London) erscheinen.

E. HERZOG

Sitzung vom 1. Dezember 1948

G. WITTIG (Tübingen), *Neuere Ergebnisse in der Chemie der alkalimetallorganischen Verbindungen*

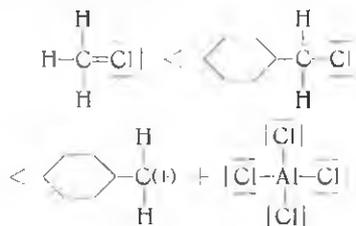
Alle Maßnahmen, welche bezwecken, Reaktionen der organischen Chemie zu beschleunigen, beruhen auf der Polarisierung von Bindungen. Es gibt hierfür zwei Möglichkeiten: Kationisierung oder Anionisierung des Kohlenstoffes.



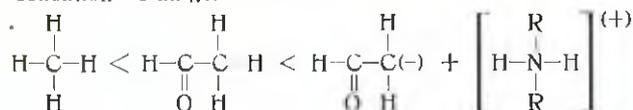
Dies ist möglich, weil Kohlenstoff dank seiner zentralen Stellung im periodischen System sowohl positiv als auch negativ aufgeladen werden kann.

Die Polarität einer Bindung ist bereits durch die unterschiedliche Elektronenaffinität der verknüpften Atome vorgezeichnet. Sie kann durch benachbarte Substituenten und auch durch Lösungsmittel und Katalysatoren verstärkt werden. Die Frage, ob es dabei zum Abdissoziieren von Ionen kommt, ließ der Vortragende ausdrücklich offen.

Bei Halogeniden nimmt die Beweglichkeit des Halogens bei Einführung eines Phenyls zu und erreicht bei Anlagerung von Aluminiumchlorid die für die FRIEDEL-CRAFTS-Synthese erforderliche Aktionsbereitschaft.



Die trägen Hydride werden unter dem polarisierenden Einfluß einer Carbonylgruppe azidifiziert und zur Aldolkondensation befähigt:



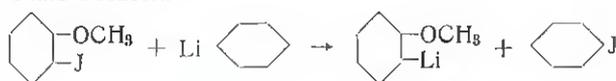
In beiden Reihen nimmt die Reaktionsfähigkeit von links nach rechts zu. Von diesen beiden Typen der Polarisierung, von welchen der eine zu kationischen und der andere zu anionischen Molekülresten führt, umfassen weite Gebiete der organischen Chemie.

Unter die anionischen Zustände sind die metallorganischen Verbindungen einzureihen. Auch hier ist die mit der Polarisierung verbundene Reaktionsfreudigkeit weitgehend von den Substitutionsverhältnissen im Molekül und von den das Molekül umgebenden Bedingungen abhängig. Besonders reaktiv sind die alkalimetallorganischen Verbindungen, da die Metallsubstituenten als stark elektropositive Liganden ihr Elektron leicht abgeben und den heteropolaren Bindungszustand mit dem benachbarten Kohlenstoff begünstigen.

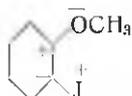
Besonders untersuchte der Vortragende die lithiumorganischen Verbindungen, welche nach ZIEGLER leicht durch Einwirkung von Lithium auf halogenierte Kohlenwasserstoffe erhalten werden. Diese sind für Anlagerungsreaktionen den GRIGNARD-Reagenzien weit überlegen und dabei wesentlich beständiger als die noch reaktionsfreudigeren kalium- und natriumorganischen Verbindungen. Dazu kommt als weiterer günstiger Umstand, daß sie in Äther löslich sind, der polarisierbar ist und in welchem daher die Reaktionen ungleich rascher verlaufen als in indifferenten Solvenzien, wie Benzin oder Benzol.

Bei der Anionisierung von Anisol bleibt das Methoxyl am Benzolring haften. Es entsteht mit 80% Ausbeute Lithiumanisol. Ganz anders verhalten sich die Halogenbenzole. Bei zwanzigstündiger Einwirkung von Phenyllithium geben Jodbenzol, Brombenzol und Chlorbenzol 8–10% Diphenyl, Fluorbenzol aber 70%. Fluorbenzol ist also bei weitem das reaktionsfähigere. Statt des zu erwartenden Diphenyls entsteht o-Lithiumdiphenyl. Der Vortragende nimmt an, daß zunächst unter Benzolabspaltung das Li anstelle des zum F orthoständigen Wasserstoffs in das Fluorbenzol eintritt, und daß dieses dann sofort mit einem zweiten Molekül Phenyllithium unter Bildung von o-Lithiumdiphenyl reagiert. Er legt besonderen Wert auf die Feststellung, daß nicht das neutrale Fluorbenzol, sondern erst das durch den Eintritt des Lithiums polarisierte Produkt das Fluor leicht abgibt. Die erste Phase dieser Reaktionsfolge ist allerdings nicht zu fassen.

Gewisse Halogenide gehen mit lithiumorganischen Verbindungen Austauschreaktionen ein, bei welchen das elektropositive Lithium mit dem elektronegativen Halogen den Platz wechselt.



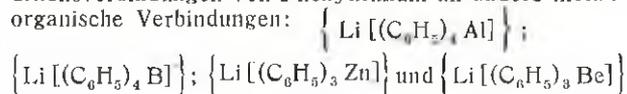
Die Deutung dieser merkwürdigen Reaktion ist in der Kationisierbarkeit des Jods zu suchen.



Das Elektronenpaar, welches die Bindung zwischen Kohlenstoff und Jod vermittelt, haftet so fest am Kohlenstoff, daß sich das Jod nur kationisch ablösen kann.

Bei Bromanisol geht die entsprechende Reaktion langsamer. Chlor- und Fluoranisol tauschen nicht das Halogen, sondern den zum Halogen orthoständigen Wasserstoff aus.

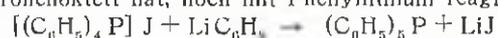
Die neueren Versuche betrafen auffallend stabile Additionsverbindungen von Phenyllithium an andere metallorganische Verbindungen:



Von diesen hat die Borverbindung analytische Bedeutung. Sie fällt Alkalimetall- und Ammoniumionen quantitativ. Die erhaltenen Niederschläge sind schwerer löslich als die mit Perchlorsäure erhaltenen.

Die oben genannten Additionsverbindungen sind farblose, in Äther lösliche Präparate. Ihre Beständigkeit nimmt in der Reihenfolge Al, B, Zn, Be ab. Das Phenyllithium hat darin seine Additionsfähigkeit vollkommen eingebüßt, offenbar weil das Elektronendublett, welchem es seine Reaktionsfähigkeit verdankt, durch die Bindung an das Koordinationszentrum Al, B, Zn oder Be engagiert ist.

In einem gewissen Widerspruch zu dieser Auffassung scheint die Tatsache zu stehen, daß Tetraphenylphosphor, in welchem das Phosphoratom bereits ein vollständiges Elektronenoktett hat, noch mit Phenyllithium reagiert:



E. HERZOG

Sitzung vom 15. Dezember 1948

E. WIEDEMANN (Basel), *Methodik und Anwendungen der Elektrophorese*

Da das gleiche Thema in der *Chimia* bereits vom Vortragenden behandelt worden ist (*Chimia* 2, 25–35, 1948), begnügen wir uns mit einer Besprechung des seit damals neu Hinzugekommenen. In erster Linie handelt es sich um eine Weiterentwicklung der Apparatur, vor allem um die Umkonstruktion der Zellsätze, die jetzt in verbesserter Form als Ganzschliffapparaturen ausgeführt werden. Durch den Wegfall jeder Gummiverbindung werden die Kriechstromverluste auf ein Minimum herabgesetzt, gleichzeitig konnte der Wirkungsgrad auf 75% erhöht und die Arbeitsweise vereinfacht werden.

Drei verschiedene Modelle von Zellsätzen wurden gezeigt, wovon zwei für analytisches bzw. halbmikroanaly-

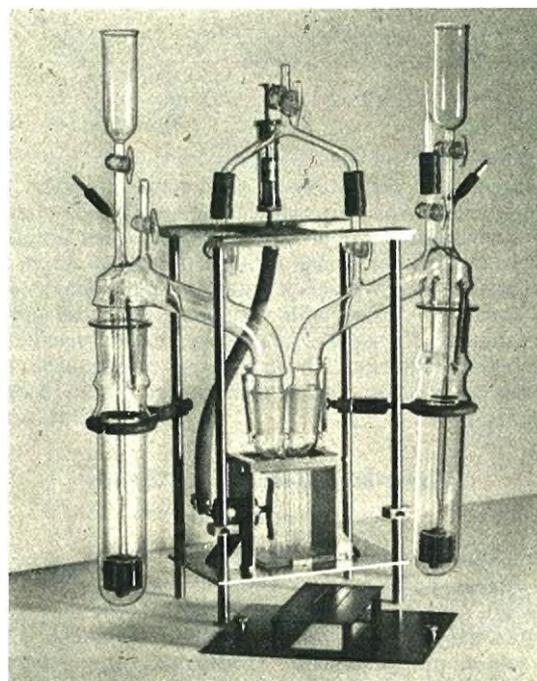


Abb. 1

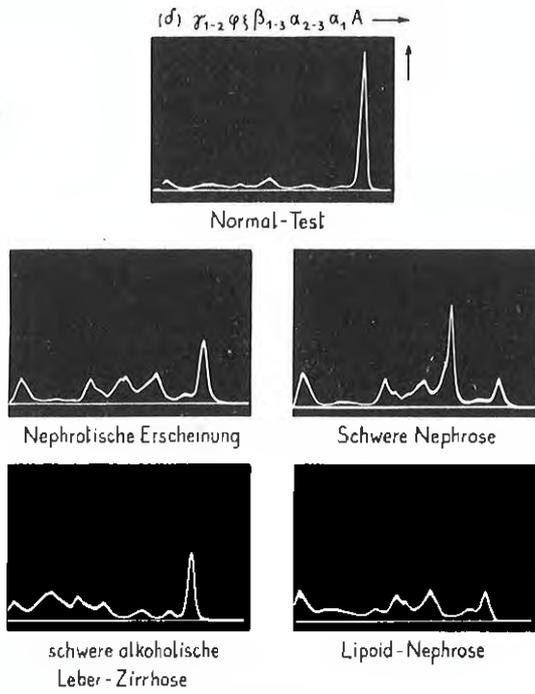


Abb. 2

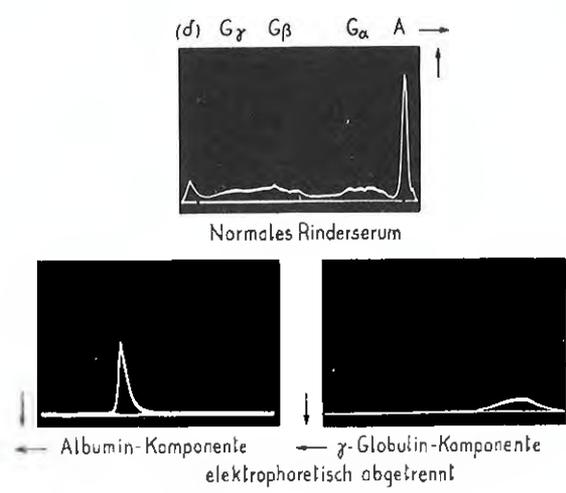


Abb. 4

tisches Arbeiten bestimmt sind, während ein größeres für präparative Trennungen dient.

Ein Diminutiv der in Abb. 1 dargestellten analytischen Standardzelle gestattet nun mit 40 mg Substanz innert anderthalb Stunden die Trennung und Mengenbestimmung eines Gemisches von mehreren Komponenten mit einer mittleren Genauigkeit von  $\pm 0,3\%$ . Abb. 2 zeigt mit dieser Apparatur aufgenommene Elektrophoresediagramme.

Die nachfolgende Abb. 3 zeigt den größeren Zellsatz für präparative Zwecke, Abb. 4 die Belegdiagramme einer

damit vorgenommenen Trennung der Albuminkomponente und der  $\gamma$ -Globulinkomponente aus normalem Rinderserum. Eine genaue Beschreibung der neuen Zellsätze findet sich in *Helv. Chim. Acta* **31**, 236 (1948).

Die Vielseitigkeit der Anwendungsmöglichkeiten der Elektrophorese und auch den hohen Stand der schweizerischen Elektrophoresetechnik demonstrierte der Vortragende in einer langen Reihe eigener Aufnahmen, an Bestimmungen von Proteinen, Proteiden und ähnlichen Stoffen, sowie Untersuchungen von normalen und pathologischen Plasmen. Auch eine Trennung von Kohlehydraten wurde gezeigt. Kaum eine andere Methode erlaubt Trennungen und Mengenbestimmungen unter so schonenden Bedingungen.

So verblüffend aber die Resultate sind, so vorsichtig müssen sie ausgewertet werden. Der Vortragende wies ausdrücklich darauf hin, daß jedes wichtige Resultat durch eine andere, unabhängige Untersuchungsmethode kontrolliert werden müsse. Gleichheit der Wanderungsgeschwindigkeit allein genügt nicht als Identitätsbeweis, man muß von einer in der Elektrophorese einheitlich erscheinenden Substanz auch die Konstanz der chemischen, physikalischen und eventuell biologischen und pharmakologischen Eigenschaften fordern. Schließt aber die Empfindlichkeit des Materials eine Nachprüfung dieser Eigenschaften aus, so bleiben, wie die schönen Arbeiten von SVEDBERG und seiner Schule gezeigt haben, immer noch die Ultrazentrifuge und die Diffusionsmessung zur Kontrolle.

Wie hoch die Bedeutung der Elektrophorese eingeschätzt wird, unterstrich die vor kurzem erst erfolgte Verleihung des Nobelpreises an ARNE TISELIUS, den Begründer der modernen Methodik der Elektrophorese. E. HERZOG

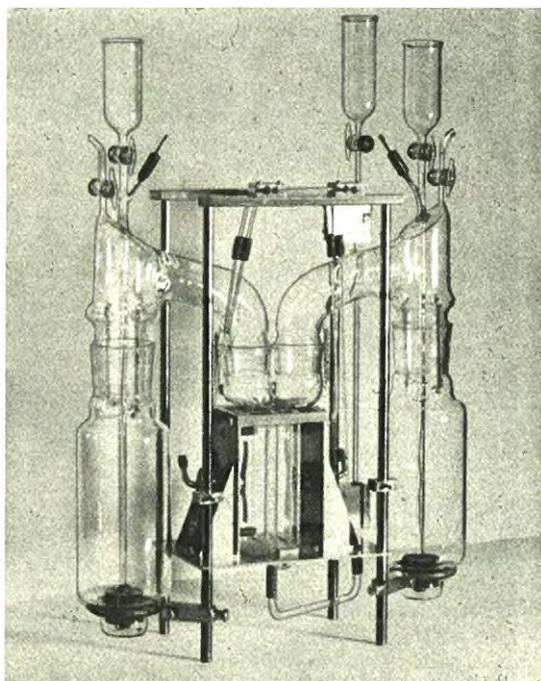
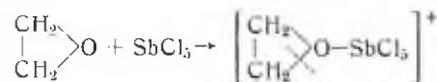


Abb. 3

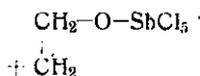
Sitzung vom 12. Januar 1949

H. MEERWEIN (Marburg/Lahn), *Die Oxoniumverbindungen als Vorstufen chemischer Verbindungen*

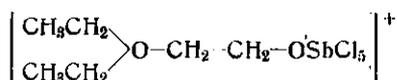
Behandelt man einen zyklischen Äther, wie Äthylenoxyd, in ätherischer Lösung mit einem komplexen Anion, wie z. B. Antimonpentachlorid, so bildet sich eine Oxoniumverbindung



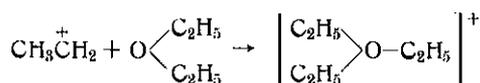
In den Oxoniumverbindungen sind die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen so wenig fest, daß die organischen Radikale abdissoziieren können, z. B. an der durch die punktierte Linie angedeuteten Stelle. Wir erhalten so



Dieses wirkt auf Äther ein unter Bildung von

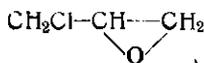


Von diesen dissoziieren wieder die Alkyle ab und wirken *in statu nascendi* auf Äther



unter Bildung von Trialkyloxonium, welches sich bekanntlich nicht durch direkte Anlagerung von Alkylchlorid an Äther herstellen läßt. Dieses Trialkyloxoniumchlorid dient nun bei der Polymerisation des Dehydrofurans als Katalysator.

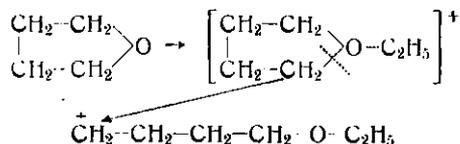
Zweckmäßigerweise verwendet man anstelle des Äthylenoxydes das leichter zugängliche und billigere Epichlorhydrin



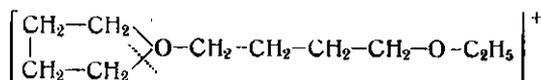
welches als zyklischer Äther gleich reagiert. Die  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppe tut nichts zur Sache.

Das Trialkyloxonium ist für sich allein als Katalysator unwirksam. Es reagiert nur bei gleichzeitiger Anwesenheit eines komplexen Anions, wie Antimonpentachlorid, Ferrichlorid, Aluminiumchlorid usw. Man braucht aber nur sehr wenig von diesen Katalysatoren, etwa ein Tausendstelmol. Je weniger man verwendet, um so höher wird das durchschnittliche Molekulargewicht.

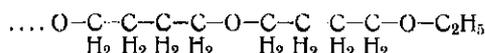
Das Dihydrofuran lagert unter dem Einfluß der Katalysatoren ein Alkylion an. Es entsteht eine Oxoniumverbindung, welche dann durch Lösung einer C-O-Bindung an der durch die punktierte Linie angedeuteten Stelle aufgeht.



Dieses geht nur beim Dihydrofuran, nicht aber bei Penta- oder Hexamethylenoxyd, weil die Aufspaltung des Ringes durch die Spannung der Fünfferringe begünstigt wird. Das entstehende gradkettige Produkt lagert ein weiteres Molekül Dihydrofuran an



Das Anlagerungsprodukt spaltet sich an der durch die punktierte Linie angedeuteten Stelle auf, und das Spiel beginnt von neuem. Endresultat sind Polyätherketten



Endglied der Kette ist die aus dem Trialkyloxonium stammende  $\text{OC}_2\text{H}_5$ -Gruppe. Es können also höchstens so viele

Kettenmoleküle entstehen, als solche Gruppen verfügbar sind. Je weniger das aber sind, um so länger werden die Ketten.

Auffallenderweise ist diese Kondensation reversibel. Sind zum Schluß noch Alkylionen verfügbar oder setzt man neues Trialkyloxoniumsalz zu, so werden die vorhandenen Kettenmoleküle solange gespalten, bis das Gleichgewicht erreicht wird. Auf diese Weise hat man es in der Hand, die mittlere Kettenlänge zu beeinflussen.

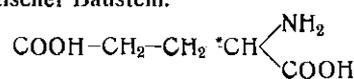
Die erhaltenen Polymerisationsprodukte sind je nach dem Polymerisationsgrad mehr oder weniger viskose Flüssigkeiten, salben- oder wachsartige Substanzen oder zähe, hornartige feste Körper. Letztere sind bekanntlich in Deutschland während des Krieges als Sohllederersatz verwendet worden.

E. HERZOG

Sitzung vom 19. Januar 1949

F. KÖGL (Utrecht), *Chemische und biochemische Untersuchungen über Tumorseproteine*

Wie KÖGL einleitend bemerkte, betrifft dieser Vortrag ein zurzeit noch sehr strittiges Gebiet der Biologie. Bekanntlich bestehen die normalen Proteine des Menschen und der höheren Tiere so ausschließlich aus L-Aminosäuren, daß man darum die D-Formen als «unnatürlich» bezeichnet hat. Bei niedrigen Organismen ist dies aber nicht notwendig der Fall, so enthalten z. B. Milzbrandbakterienproteine D-Aminosäuren. KÖGL fand nun solche D-Aminosäuren auch in Tumorseproteinen und stellte 1939 die Theorie auf, D-Glutaminsäure sei ein für Tumorseproteine charakteristischer Baustein.



Diese Theorie stieß auf Ablehnung und die Versuche KÖGLS sind seinerzeit von verschiedenen Forschern mit negativem Ergebnis nachgeprüft worden. Man fand weniger D-Glutaminsäure und betrachtete diese als Artefakt, durch sterische Umlagerung bei der Säurehydrolyse der Proteine entstanden. Die letztere Möglichkeit gibt KÖGL für eine Reihe von Aminosäuren zu, nicht aber für Glutaminsäure, und dieses ist der Grund, warum er sich in seiner Theorie auf D-Glutaminsäure beschränkte.

Angesichts dieser Sachlage befaßte sich der Vortragende eingehend mit der Technik der Hydrolyse. Es kommt auf die Säurekonzentration, auf die Temperatur, auf die Technik der Heizung (Balbotrichter, Ölbad, Ölthermostat) und auch auf die Einwirkungszeit an, sowie vor allem auf die Erfahrung des Operierenden. Unter den gewählten, sehr strengen Bedingungen wird ein größerer Prozentsatz der vorliegenden Proteine hydrolysiert als nach den üblichen Routinemethoden. Unvollständige Hydrolyse könnte also möglicherweise einige der andernorts erhaltenen negativen Resultate erklären.

Zur Verfeinerung der analytischen Bestimmung wurde zuerst in Amerika die Isotopenverdünnungsmethode herangezogen, welche absolute Werte für den Gehalt an D-Aminosäure liefern sollte. Amerikanische Forscher verwendeten  $\text{N}^{15}$ , KÖGL, welchem in Holland in der Kriegszeit kein  $\text{N}^{14}$  zur Verfügung stand, Deuterium. Die Resultate waren und blieben widersprechend.

Zur Stützung seiner Theorie unternahm KÖGL Tierversuche an Ratten. Bei einer ersten Versuchsreihe wurde der Deuteriumgehalt der Körperflüssigkeit auf 1,5 Atomprozent gesteigert. Ferner wurden Fütterungsversuche mit dem Racemat der Glutaminsäure durchgeführt und Injektionen von mit Deuterium markiertem Mononatriumglutamat und Asparagat sowie mit D-Alanin.

Ein gesunder Hund ist unfähig, Tumorgewebe so zu verdauen wie Fleischprotein. Füttert man ihn mit Tumor-

proteinen, so enthalten Urin und Faeces Polypeptide, welche bei der Hydrolyse eine hohe Ausbeute an D-Glutaminsäure liefern. Außerdem enthält der Urin optisch einheitliche D-Pyrrolindoncarbonsäure.

D-Pyrrolindoncarbonsäure wurde auch im Harn gesunder Ratten nach der Verfütterung von Tumorprotein gefunden. Mit  $C^{14}$  markiertes Natrium D-Glutamat wurde einerseits normalen Ratten, andererseits mit Benzpyren-tumor behafteten Ratten eingespritzt. Im Urin fand sich D-Pyrrolindoncarbonsäure, aus welcher D-Glutaminsäure wiedergewonnen werden konnte. Diese war bei den gesunden Ratten praktisch gleich radioaktiv wie das injizierte

Material, im Falle der Ekzemratten aber deutlich weniger radioaktiv, ein Beweis, daß in den lebenden Tumorzellen D-Glutaminsäure gebildet worden ist.

Der Nachweis von D-Glutaminsäure bei Tumorerkrankungen könnte für die Krebsdiagnose Bedeutung bekommen, wenn er einmal allgemein anerkannt ist. Einstweilen ist es noch nicht so weit, aber die Anerkennung medizinischer Neuerungen geht in drei Phasen vor sich: «Erst sagt man: ‚Das ist nicht wahr.‘ Wenn es dann doch wahr ist, sagt man: ‚Das ist nicht wichtig.‘ Und wenn es dann doch wichtig wird, so sagt man: ‚Das weiß man schon lange.‘» Mit diesen Worten schloß der Vortrag.

E. HERZOG

### Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

*Sulfitzellstoff-Ablaugen.* Von HANS VOGEL. 302 Seiten, 12 Abbildungen, 52 Tabellen. Verlag Wepf & Co., Basel 1948. Gebunden Fr. 35.—

Es gibt unter den verschiedenen chemischen Industrien kaum einen Zweig, der in der kurzen Zeit von achtzig Jahren einen so gewaltigen Aufschwung zu verzeichnen hat wie die Zellstoffindustrie. Bedenkt man, daß beim chemischen Aufschluß rund 50% der teuer erkaufte Holzsubstanz in gelöster Form in die Ablaugen übergehen, so erkennt man sofort die wirtschaftliche Bedeutung, welche der Sulfitablauge zukommt. Die Wissenschaft hat sich denn auch mit großem Eifer der Frage der Verwertung dieses Abfallproduktes angenommen. Einst das Sorgenkind eines jeden Betriebes, scheint sie mehr und mehr das Ausgangsmaterial eines neuen chemischen Industriezweiges zu werden. Der Verein der Zellstoff- und Papierchemiker und -ingenieure hat sich u. a. zur Aufgabe gemacht, die stetig wachsende Literatur über die Verwertung der Sulfitablauge in seinen Schriften zu sammeln. Verschiedene Autoren, wie Dr. MAX MÜLLER, Dr. SCHROHE und WALTER SCHMID, haben sich dieser Aufgabe unterzogen. Die Sammlung beginnt mit dem Jahre 1866 und endigt 1931. Neben den deutschen Bearbeitungen findet sich auch ein Werk des jüngst verstorbenen Dr. BJARNE JOHNSON und R. W. HOVEY: «Utilisation of Waste Sulphite Liquor» (Forestry Branch Bulletin No. 66, Ottawa 1919). Endlich hat HANS VOGEL in der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge Nr. 43 unter dem Titel «Sulfitzellstoff-Ablaugen und ihre Verwertung» die Sichtung der Literatur bis zum Jahre 1939 vorgenommen.

Das vorliegende Werk von Dr. HANS VOGEL geht weit über den Rahmen der bisherigen Bearbeitungen hinaus. Es ist eine Monographie, welche nicht nur die Eigenschaften, die Untersuchung der Sulfitablauge und die ungewöhnlich

mannigfachen Vorschläge für deren Verwertung umfaßt, sondern auch die modernen Anschauungen über den chemischen Aufbau der Hölzer, also der Cellulose, der Cellulosebegleiter (Holzpolyosen), des Lignins sowie der Holzschutzstoffe, umschreibt. Im zweiten Teil des Buches tritt der Verfasser auf den Laugenabzug und deren Erfassung näher ein, gibt ein Schema über die Diffuseurwäsche unter Anwendung des Gegenstromprinzips, unterläßt aber einen Hinweis auf die neueste Entwicklung, welche darin besteht, daß die Diffuseure mehr und mehr durch Vakuumfilter ersetzt werden, welche anstelle des Chargenbetriebes die kontinuierliche Abtrennung der Laugensubstanz von dem Zellstoff in noch vollkommenerer Weise gestatten, als dies vordem möglich war.

Bei der Verwertung der Sulfitablauge machen sich im allgemeinen zwei Richtungen geltend: Die eine Gruppe von Forschern wählt die Sulfitablauge als Ausgangsstoff zur Darstellung wertvoller chemischer Verbindungen (Sulfit-sprit, Hefe, Vanillin, Gerbstoffe, Kunststoffe, Textilhilfsmittel usw.), wogegen die andere Gruppe vorwiegend den kalorischen Inhalt der Sulfitablauge für die Zwecke der Wärme- und Kraftgewinnung auszunützen sucht. Beide Richtungen haben in dem VOGELschen Buche eingehende Würdigung erfahren. Dem Kapitel «Eindicken und Verbrennen» hat der Autor 38 Textseiten zur Verfügung gestellt und auch die neueste Entwicklung, welche das Magnesiumsulfitverfahren in der Weyerhaeuser Timber Co. in Longview erfahren hat, berücksichtigt. Den letzten Abschnitt bildet ein klassifiziertes Patentverzeichnis sowie ein Sachregister.

Das Buch ist für Chemiker und Biologen und alle übrigen Kreise geschrieben, welche sich für die Verwendung von Sulfitablauge interessieren. Möge es Anregung zu weiteren Forschungen und neuen Verwertungen geben. A. KÜNG

### Extraits Referate Relazioni

#### Analytische Chemie / Chimie analytique

543.84 . . . *Die rasche mikroanalytische Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen.* A. F. COLSON, *Analyst* 73, 541—7 (1948). — Das Bedürfnis nach noch rascheren Bestimmungsverfahren, als es dasjenige nach PREGL ist, führten R. BELCHER und C. E. SPOONER (J. Chem. Soc. 43, 313, 1943) dazu, die organische Substanz in einem raschen  $O_2$ -Strom im Quarzrohr bei 800 °C

zu verbrennen. S wird durch eine erhitzte Silbergaze und Stickoxyde, durch schwefelsaure  $KMnO_4$ -Lösung oder Bichromat entfernt. Durch Einführung einer Quarzspirale, Adsorption der Stickoxyde an erhitztem Bleiperoxyd und der Halogene sowie des S an erhitztem granuliertem Ag kann der Anwendungsbereich der Methode bedeutend erweitert werden. Für eine einzelne Analyse benötigt man etwa 40 Minuten, für Serienanalysen etwa 30 Minuten (vgl. auch G. INGRAM, *Analyst* 73, 548, 1948). H. FORSTER

545.2... : 615.372... *Eine rasche Methode zur chemischen Bestimmung von Penicillin*. W. S. WISE und G. H. TWOGG, *Analyst* **73**, 393—4 (1948). — Analog der Penicillinase-Methode wird Penicillin durch  $H_2O_2$  bei einem pH von 8,0 umgesetzt und die entstehende saure Gruppe mit 0,05 n-Lauge titriert. Dabei wird erst die Penicillinlösung sowie die  $H_2O_2$ -Lösung auf den Umschlagspunkt eines Indikators (Phenolphthalein, Phenolrot) eingestellt und dann nach Durchmischen die sauer gewordene Lösung wieder zurücktitriert. Die Methode ist rascher als die jodometrische Methode und auch auf unreine Proben anwendbar. Hingegen versagt sie bei stark gepufferten Lösungen.

H. FORSTER

545.81... : 546.27... *Bestimmung kleinster Mengen von Borsäure*. N. TRINDER, *Analyst* **73**, 494—7 (1948). — Da die auf der Basis von Alizarinrot S oder Chinalizarin usw. beruhenden kolorimetrischen Verfahren für photometrische Messungen ungeeignet sind, suchte der Verfasser nach andern brauchbaren Farbstoffen. Er fand diese in Alizarinblau S und in der unsulfonierten Farbbase des Solway-Purpurs (Colour Index No. 1073). Alizarinblau S gibt, in starker  $H_2SO_4$  gelöst, in Gegenwart von Borsäure, eine Farbänderung von Purpur über Braun zu Grün, während der Solway-Purpur von Gelbgrün zu Tiefgrün wechselt. Alizarinblau S verlangt eine hohe Azidität und ist nur halb so empfindlich wie Solway-Purpur, dafür ist die Färbung recht stabil und unempfindlich auf Verunreinigungen.

H. FORSTER

545.81... : 546.621... *Thioglykolsäure als Inhibitor für Eisen bei der kolorimetrischen Bestimmung von Aluminium mit «Aluminon»*. E. M. CHENERY, *Analyst* **73**, 501—3 (1948). — Fe wird unter den zur Bildung des Al-Aluminon-Lackes notwendigen Bedingungen (pH 4,0 und Erhitzen während 4 Minuten auf 100°C) als farbloser Komplex gebunden. Es gelingt hierbei, 0 bis 10% Al in 5 cm<sup>3</sup> bei Gegenwart von bis 200% Fe, über 2000% Mg und bis 200% Phosphat-Ion zu bestimmen. Anderthalb Stunden nach dem Erhitzen wird die größte Farbtiefe erreicht, die dann bis zu 24 Stunden unverändert bestehen bleibt.

H. FORSTER

545.84... : 547.965... *Verteilungschromatographie von Aminosäuren mit angelegter Spannung*. G. HAUGAARD und TH. D. KRÖNER, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 2135—6 (1948). — Bei der Verteilungschromatographie zwischen basischen, sauren und gewissen neutralen Aminosäuren beobachteten die Verfasser das Überlappen von  $R_F$ -Werten. Durch Anlegen einer elektrischen Spannung an das mit Phosphatpuffer von pH 6,2 behandelte Papier erhielten sie ein zweidimensionales Chromatogramm, da die negativ geladenen Säuren (Asparagin- und Glutaminsäure) zur Anode, die basischen Säuren (Lysin und Arginin) zur Kathode wandern, während die neutralen Aminosäuren unbeeinflusst bleiben.

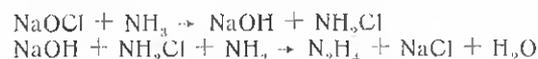
H. FORSTER

614.3... : 547.915... *Die Bestimmung von Linolsäure in eßbaren Fetten*. W. J. STAINSBY, *Analyst* **73**, 429—34 (1948). — Da einerseits die KAUFMANNsche Rhodanid-Methode samt ihren Modifikationen genaueste Einhaltung der Versuchsbedingungen, insbesondere den Ausschluß jeder Spur Wassers, verlangt und andererseits die spektrophotographische Methode, die auf der Isomerisation der Linolsäure durch Alkali und Messung der Ultraviolettabsorption der gebildeten konjugierten Säure beruht, Spezialapparaturen benötigt, arbeitete der Verfasser eine neue, einfachere und zeitsparende Methode zur Bestimmung der Zusammensetzung von Fetten aus. Sie beruht auf der Oxydation des Fettes in wasserfreiem Aceton mit  $KMnO_4$ , nachfolgender Titration der sauren Glyceride nach Entfernung der wasser-dampfflüchtigen Säuren und Kombination der erhaltenen Werte mit der Jodzahl.

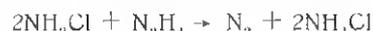
H. FORSTER

## Allgemeine anorganische Industrien Industries inorganiques générales

661.5... *Die Chemie des Hydrazins*. L. F. AUDRIETH und P. H. MOHR, *Chem. Eng. News* **26**, 3746—9 (1948). — Trotzdem  $N_2H_4$  noch nicht in großen Mengen oder zu einem annehmbaren Preis erhältlich ist, kann man aus der anschwellenden Patentliteratur schließen, daß ihm steigendes Interesse entgegengebracht wird. Immerhin wird es bereits in technischem Maßstab nach dem RASCHIG-Verfahren durch Oxydation von  $NH_3$  oder Harnstoff mittels Hypochlorit erzeugt. Die wichtigsten Reaktionen sind:



Die gleichzeitig auftretende, die Ausbeute herabsetzende Reaktion:



wird durch Spuren von Metallen, namentlich Cu, katalysiert. Durch Antikatalysatoren, wie Leim und Gelatine, wird diese Reaktion verhindert. Temperaturen von ungefähr 160°C und Drucke von etwa 25 atü werden zur Durchführung der zweiten Stufe dieser Reaktion empfohlen. Es werden die Beziehungen des  $N_2H_4$  zu zahlreichen andern Stickstoffverbindungen besprochen. CH. SCHWEIZER

661.85... + 667.622... *La préparation de couleurs minérales à base de cuivre à partir de la pyrite cuivreuse grillée*. A. I. VELCULESCU et I. COHEN, *Bul. Inst. Nat. Cercetari Tehnologice Bucuresti* **3**, 61—71 (1948). — Les pigments minéraux à base de cuivre sont d'habitude préparés avec du  $CuSO_4$ . On peut également partir de la pyrite cuivreuse, en soumettant le minerai à l'action de solutions d' $NH_3$ , contenant ou non du  $(NH_4)_2CO_3$ . Dans ces conditions, le Cu est extrait à l'état d'ions complexes. Portées à l'ébullition, ces solutions dégagent l' $NH_3$  et il se dépose du  $CuO$ ; celui-ci a été transformé ensuite en différents pigments de Cu. CH. SCHWEIZER

666.29... *Porzellanemailüberzüge*. *Chem. Eng. News* **26**, 3765 (1948). — Porzellanemail, ein Silikatglas, wird bei hoher Temperatur in das Trägermetall eingeschmolzen, wodurch ein Werkstoff entsteht, der die Festigkeit des Stahles mit den Eigenschaften des Glases vereinigt. Alle Teile einer Betriebseinheit können auf diese Weise ausgekleidet werden, so daß das Fabrikationsgut mit keinem andern Werkstoff in Berührung zu kommen braucht.

CH. SCHWEIZER

## Metallurgie / Métallurgie

669.71... *Die Erzeugung von Tonerde zur Aluminiumgewinnung in Deutschland und den von Deutschland besetzten Staaten während des Krieges 1939—1945*. H. SIEGER, *Schweiz. Techn. Z.* **45**, 777—85 (1948). — Es werden die einzelnen chemischen Aufschlußverfahren erläutert. So u. a. einige weniger bekannte Besonderheiten des BAYER-Verfahrens (z. B. der Ausrührprozeß) sowie einige Varianten zum BAYER-Verfahren (TURM-Verfahren und SIEGERT-Verfahren), die auf eine Verbesserung des Wärmehaushalts und der Filtrierbarkeit zielen. Der pyrogene Aufschluß von Bauxit mit Sulfat und Kohle nach dem PENJAKOFF-Verfahren wurde bei *Glulini* im Großbetrieb durchgeführt; man gewinnt Schwefelsäure als wertvolles Nebenprodukt — oder beim Kalk-Soda-Aufschluß  $NaOH$ . In Norwegen wird Labradorit mit  $HNO_3$  aufgeschlossen. Beim PEDERSEN-Verfahren erhält man im Elektroofen Ca-Aluminat-Schlacke und Ferrosilicium. Der  $SO_2$ -Aufschluß nach GOLDSCHMIDT ist zurzeit wirtschaftlich nicht konkurrenzfähig. A. KOLLER

669.71... *Der Aufschluß von Bauxiten mit hohem Kieselsäuregehalt im Hinblick auf die Tonerde-Gewinnung*. P. REMY-GENNETE, *Chim. et Ind.* **60**, 336—8 (1948). — Es be-

stellt ein wachsendes Interesse für die Verarbeitung der zum Aufschluß nach dem BAYER-Verfahren ungeeigneten Bauxite mit über 5% SiO<sub>2</sub>-Gehalt auf Tonerde. Nach Laboratoriumsversuchen von A. RAMUZ (Thèse, Montpellier 1947) können solche Bauxite aufgeschlossen werden durch Sintern mit CaO. Sintern mit BaO oder MgO erfordert höhere Reaktionstemperaturen; Dolomit ergibt eine schlechte Ausbeute, weil anscheinend nur der CaO-Anteil zur Reaktion kommt.

A. KOLLER

669.71... Fünfundzwanzig Jahre der Entwicklung der SÖDERBERG-Elektrode für Aluminium-Elektrolyse-Zellen. M. SEM, J. SEVERSTED und O. BÖCKMANN. J. electrochem. Soc. 94, 220—31 (1948). — Die im Jahre 1923 betriebsmäßig in der Al-Elektrolyse eingeführte SÖDERBERG-Elektrode hat nach Überwindung verschiedener Schwierigkeiten große Bedeutung erlangt. Heute werden Elektrolysezellen bis 60 000 A und z. T. noch höheren Stromstärken verwendet in teilweise oder vollständig geschlossener Anordnung, in Verbindung mit einer Gasreinigungsanlage. Bei den neueren Elektroden erfolgt die Stromzuführung durch Stahlpföcke, die von oben in den Kohleblock eingelassen werden. Durch Verminderung der Anodenstromdichte auf rund 0,7 A/cm<sup>2</sup> kann die Zellenspannung auf 4 Volt herabgesetzt und damit die Energieausbeute verbessert werden.

A. KOLLER

669.71... Das Framalit-Verfahren für Korrosionsschutz und zur Verankerung von Anstrichfarben. J. FRASCH, Rev. Aluminium 25, 176—80 (1948). — Das Framalit-Verfahren ergibt auf Al und Al-Legierungen durch Tauchen, Aufspritzen oder Bürsten einen Schutzüberzug, der in der Wirkung der anodischen Oxydation gleichzustellen ist und eine ausgezeichnete Verankerungsschicht für Farbansätze bildet. Es handelt sich um eine Gelatine-Lösung mit Bichromat-Zusatz, die beim Auftrocknen eine dünne Schicht gegerbter unlöslicher Chromgelatine hinterläßt. Die Gerbwirkung kommt indessen nur zustande bei passender CrO<sub>3</sub>-Konzentration in einem bestimmten pH-Bereich. Zink- und Mangan-Bichromat sind dabei wirksamer als die entsprechenden Kalium- oder Natrium-Salze.

A. KOLLER

**Allgemeine organische Industrien  
Industries organiques générales**

661.717.5... Les bases théoriques de la synthèse industrielle de l'urée. M. FREJAQUES, Chim. et Ind. 60, 22—35 (1948). — La méthode classique de WÖHLER (1828) de préparation de l'urée par isomérisation (chauffage) du cyanate d'ammonium (NH<sub>2</sub>-O-C≡N → NH<sub>2</sub>-CO-NH<sub>2</sub>) n'a plus qu'un intérêt historique. Parmi les nombreuses réactions qui peuvent conduire à la synthèse de l'urée, la seule qui soit actuellement utilisée en grand est la vieille réaction de BASSAROW (1870), basée sur la déshydratation du carbamate d'ammoniaque par simple chauffage sous pression (NH<sub>2</sub>-CO-ONH<sub>4</sub> → NH<sub>2</sub>-CO-NH<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O). C'est seulement vers 1920 que cette réaction fut transplantée par les chimistes allemands de l'I. G. dans le domaine industriel. Cette méthode a l'avantage de partir de matières premières relativement peu coûteuses (CO<sub>2</sub> + 2 NH<sub>3</sub> → NH<sub>2</sub>-CO-ONH<sub>4</sub>). Le CO<sub>2</sub> est, d'ailleurs, dans beaucoup d'installations, un sous-produit de la fabrication de l'H<sub>2</sub> utilisé dans la synthèse de l'NH<sub>3</sub> et le tout forme un ensemble cohérent qui s'est rapidement imposé. L'auteur tâche d'approfondir la connaissance des phénomènes mis en œuvre par ces réactions, en passant en revue les équilibres qui y entrent en jeu, ainsi que les effets thermiques et les vitesses des réactions, et enfin les solubilités et tensions de vapeur du système quaternaire CO<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub>-CO-NH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Les considérations théoriques

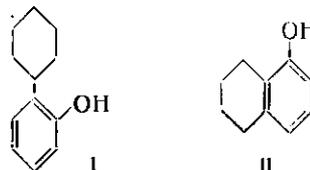
développées servent à discuter les divers modes opératoires employés industriellement dans la synthèse de l'urée à partir de CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>.

CH. SCHWEIZER

661.721... Erzeugung von synthetischem Methylalkohol. M. L. KASTENS und Mitarbeiter, Ind. Eng. Chem. 40, 2230—40 (1948). — Methylalkohol wird jetzt in großen Mengen als Ausgangsmaterial für die Formaldehydsynthese und als Gefrierschutzmittel benötigt. Ferner dient er als Lösungs- und Denaturierungsmittel, als Brennstoff und als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Methyl- und Dimethylaminen. Dieser große Bedarf kann durch den neben Holzessig bei der trockenen Destillation von Holz gewonnenen Methylalkohol bei weitem nicht gedeckt werden. Man stellt ihn deshalb heute vorwiegend aus Synthesegas (Chimie 2, 211, 1948) her (CO + 2H<sub>2</sub> → CH<sub>3</sub>OH). Es wird nun ein Großbetrieb beschrieben, in welchem man das Synthesegas aus Naturgas herstellt, indem man dieses mit Wasserdampf zusammenbringt (CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O → 3H<sub>2</sub> + CO und CH<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O → 4H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>). Es wird also hier außer H<sub>2</sub> und CO noch CO<sub>2</sub> gebildet, welches aber bei der nun folgenden Synthese ebenfalls verwendet wird (CO + 2H<sub>2</sub> → CH<sub>3</sub>OH und CO<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub> → CH<sub>3</sub>OH + H<sub>2</sub>O).

CH. SCHWEIZER

662.74... Verflüssigen und Hydrieren von Kohle. M. ORCHIN und H. H. STORCH, Ind. Eng. Chem. 40, 1385—9 (1948). — Eine größere Menge flüssiger Produkte als bei der trockenen Destillation der Kohle kann man durch Extraktion unter Druck bei 400 °C erzielen, was namentlich für erdölarne Länder von Interesse ist. Ursprünglich wurde als Extraktionsmittel das ternäre Gemisch von Tetralin, Phenol und Naphtalin im Gewichtsverhältnis 2 : 1 : 2 zur Extraktion bituminöser Kohle verwendet (A. POTT und Mitarbeiter, Glückauf 69, 903, 1933). Gegenwärtig sind die besten «Lösungsmittel» für Kohle hydroaromatische Verbindungen, die eine Phenolgruppe enthalten, wie o-Cyclohexylphenol (I) oder 1,2,3,4-Tetrahydro-5-hydroxy-naphtalin (II).



Sie erlauben mehr als 80 % der Kohle zu verflüssigen.  
CH. SCHWEIZER

665.5... Klopffestigkeit von Kohlenwasserstoffen. W. G. LOVELL, Ind. Eng. Chem. 40, 2388—438 (1948). — Es wurden die Klopffestigkeitseigenschaften von über 325 Kohlenwasserstoffen in Tabellen zusammengestellt.

CH. SCHWEIZER

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

667.12... Über die Auswaschbarkeit von Mineralölschmälzen und ihren Einfluß auf die Färbung. H. R. HIRSBRUNNER, Textil-Rdsch. 3, 342—52, 382—91, 423—9 (1948). — In der Wollspinnerei wird das noch ungeordnete, lose Fasermaterial mit wässrigen Emulsionen von pflanzlichen, tierischen oder mineralischen Ölen («Schmälzen») behandelt («geschmälzt»), um eine Einbuße an Qualität und Quantität infolge seiner mechanischen Beanspruchung beim Wolken, Krepeln und Spinnen zu vermeiden und den Spinnprozeß selbst zu erleichtern. Die Verwendung der unverseifbaren Mineralöle zeitigte beim Auswaschen gewisse Schwierigkeiten, die aber durch die Synthese hochwirksamer Emulgatoren und Waschmittel behoben werden konnten. Unter geeigneten Bedingungen können jetzt die Mineralöle mit Seife oder synthetischen Waschmitteln aus-

gewaschen werden. Billige, schlecht gereinigte Mineralöle sollen allerdings nicht verwendet werden, da ihre Verunreinigungen auf der Wolle eine gelbliche Verfärbung (Vergilbung) erzeugen, die auch einer gleichmäßigen Färbung hinderlich ist. Bei der Verwendung synthetischer Waschmittel ist darauf zu achten, daß sie sich wie Farbstoffe mit der Faser verbinden und auf diese Weise ebenfalls die Farbstoffaufnahme verhindern können. Es wird die Beurteilung moderner Schmalzmittel auf Mineralölbasis besprochen.

CH. SCHWEIZER

667.12... *Keimtötende Mittel für ambulante Feldwäschereien*. TH. H. VAUGHN und 4 Mitarbeiter, Ind. Eng. Chem. **40**, 2054—9 (1948). — Um sterile Wäsche zu erhalten, steht in den ambulanten Feldwäschereien meistens nicht genügend heißes Wasser zur Verfügung. Auch Bleichmittel können nicht verwendet werden, da sowohl Kleider als Wäsche farbig getarnt sind. Eine befriedigende Sterilisierung wurde aber bei der amerikanischen Armee erreicht, indem man dem zweiten klaren Spülwasser 8 Unzen (226,8 g) Monochloramin B auf 60 Gallonen (227,22 l) Wasser zufügte.

CH. SCHWEIZER

667.13... *Reaktion zwischen Wolle und aktivem Chlor*. D. FRISHMAN und Mitarbeiter, Ind. Eng. Chem. **40**, 2280—4 (1948). — Daß das Schrumpfen der Wolle beim Waschen durch Behandlung mit aktivem Chlor verhindert werden kann, ist schon seit längerer Zeit bekannt. Um die andern Eigenschaften der Wolle möglichst wenig zu verändern, empfiehlt es sich, die wässrigen Hypochloritlösungen bei pH 8—9 anzuwenden.

CH. SCHWEIZER

676.1... *Der Pinus pinaster in Pontevedra*. I. ECHEVERRIA und S. DE PEDRO, Inst. Forestal Invest. y Exper., Madrid, Monographie Nr. 38 (1948). — Im spanischen Küstengebiet zeichnet sich *Pinus pinaster* durch raschen Wuchs und großen Ertrag aus. Sein Holz ergibt eine lange Cellulosefaser, welche in der Papier- und Kunstfaserfabrikation Verwendung finden könnte.

CH. SCHWEIZER

676.1... *Interpretation des Lignins: Synthese des Lignins in Gymnospermen*. ALFRED RUSSELL, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1060 (1948). — Die Existenz von mindestens zwei Arten von Lignin scheint endgültig festzustehen. Eines dieser kommt in Gymnospermen vor und gibt als bedeutende Spaltprodukte nur Derivate des Guajakols. Das andere kommt in Angiospermen vor und gibt als wichtige Spaltprodukte die gleichen Derivate des Guajakols und daneben einige Derivate des Pyrogallol-1,3-dimethyläthers. Die Möglichkeit, daß noch andere Arten von Lignin in der Natur vorkommen, ist nicht ausgeschlossen.

A. MOLINARI

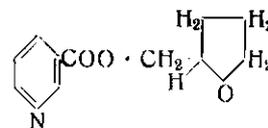
677.1/2... *Über Lockerstellen und ihre Spaltungsgeschwindigkeit in oxydativ abgebauten Baumwoll- und Ramiecellulosen*. E. HUSEMANN und M. GOECKE, Makromol. Chem. **2**, 298—314 (1948). — In früheren Arbeiten (Z. physik. Chem. B **52**, 1, 23, 1942; Z. Naturf. **1**, 268, 1946; Makromol. Chem. **1**, 140, 1947) wurde gezeigt, daß Baumwoll- und Ramiecellulose (die beide nativ Polymerisationsgrade von etwa 3000 besitzen und mindestens zum größten Teil aus Molekülen gleicher Länge bestehen) durch Säuren nicht statistisch gespalten werden, sondern bevorzugt an «Lockerstellen», die periodisch im Abstand von 500 Glucoseresten angeordnet sind. An oxydativ in Kupferoxydammoniaklösung mittels Luftsauerstoff abgebauten Baumwoll- und Ramiecellulosen wird nun gezeigt, daß auch hier eine erhebliche Vereinheitlichung der Substanzen bei Polymerisationsgraden zwischen 400 und 500 eintritt. Es wird daraus geschlossen, daß im Abstand von etwa 500 Glucoseresten Bindungen vorhanden sein müssen, die etwa 3000mal schneller gespalten werden als die normalen  $\beta$ -glucosidischen Bindungen. Es läßt sich noch nicht entscheiden, ob

die hydrolytischen und oxydativen Lockerstellen identisch sind, oder ob sich zwei gleich große Periodizitäten überlagern.

CH. SCHWEIZER

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

615.31... *Pharmakologische Wirkungen des Trafurils, eines neuen Nicotinsäureesters mit hyperämischer Wirkung*. F. GROSS und E. MERZ, Schweiz. med. Wschr. **78**, 1151—5 (1948). — Neben ihrer ernährungsphysiologischen Bedeutung als Bestandteil des Vitamin-B-Komplexes kommen der Nicotinsäure auch pharmakodynamische Eigenschaften zu, die sich in erster Linie als gefäßerweiternde Wirkung manifestieren. Das gleiche gilt auch für Derivate der Nicotinsäure. Aus der Reihe der geprüften aliphatischen und aromatischen Nicotinsäureester ist wegen seiner günstigen physikalischen und pharmakologischen Eigenschaften besonders der Tetrahydrofurfurylester der Nicotinsäure (Trafuril) folgender Formel hervorzuheben:



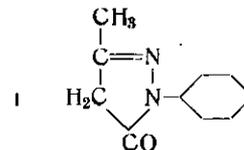
Dieser Ester ist im Gegensatz zu andern Nicotinsäureestern gleich gut wasser- und öllöslich. Von den untersuchten Nicotinsäurederivaten stellt er eine der am stärksten wirksamen Verbindungen dar.

CH. SCHWEIZER

615.31... *Zur therapeutischen Anwendung der Hauthyperämie mit besonderer Berücksichtigung des Trafurils*. E. STREHLER, Schweiz. med. Wschr. **78**, 1155—9 (1948). — Das durchblutungsfördernde Trafuril (s. vorstehendes Referat) kommt namentlich bei rheumatischen Affektionen, Neuritiden, Ischias, Akrocyanose, *Doigt mort*, Neigung zu kalten Händen und Füßen, Pernionen und leichteren Erfrierungsschäden zur örtlichen Anwendung.

CH. SCHWEIZER

615.31... *Die intravenöse Pyramidotherapie*. C. RIEBELING, Schweiz. med. Wschr. **78**, 878—9 (1948). — Mit einer intravenös injizierbaren 20prozentigen Lösung von Pyramidon (I, *Anoixol*) und dem von dieser hergeleiteten 10prozentigen Präparat (*Capysal*) wurden gute Wirkungen bei so verschiedenartigen Erkrankungen wie entzündlichen Erscheinungen (z. B. gewisse Arthritiden, akuter Gelenkrheumatismus), Tabes, Psychosen (Schocktherapie), Migräne und gewissen Krämpfen festgestellt. Die Herstellung der injizierbaren Lösungen wird nicht beschrieben.



CH. SCHWEIZER

615.361... *Hormonale Behandlung des Prostatakarzinoms*. TH. HRYNTSCHAK, Schweiz. med. Wschr. **78**, 874—6 (1948). — Das Wesen der von HUGGINS 1941 eingeführten hormonalen Behandlung des Prostatakarzinoms beruht darauf, daß das männliche Hormon ebenso wie auf das Wachstum der Prostatazellen auch auf das Wachstum der Prostatakarzinomzellen äurend wirkt, während das weibliche Sexualhormon die gegenteilige Wirkung hat. Diese Wirkung ist aber nicht derart, daß eine Heilung eintritt. Dagegen kann eine Behandlung mit östrogen wirksamen Substanzen eine lebensverlängernde Wirkung haben, wobei auch das Wohlbefinden gehoben wird.

CH. SCHWEIZER

615.372... *A propos du sel ferrique de la pénicilline (Ferricilline)*. H. ISLER, Schweiz. med. Wschr. **78**, 1202—8 (1948). — On sait que la pénicilline en solution injectée dans l'organisme s'élimine très rapidement. Pour obvier à cet inconvénient, diverses méthodes ont été proposées, notamment l'emploi d'émulsions ou de suspensions huileuses ou oléo-cireuses (v. *Chimia* **2**, 212, 1948; **3**, 24, 1949). Toutes ces méthodes utilisent des sels de pénicilline hydrosolubles, le retard apporté dans la résorption étant dû, dans la plupart des cas, uniquement à la grande viscosité du milieu dans lequel ils sont incorporés. En admettant qu'un dérivé insoluble de la pénicilline pourrait constituer une substance de valeur thérapeutique plus élevée que les sels hydrosolubles employés actuellement, l'auteur a trouvé que le sel ferrique de la pénicilline (Ferricilline) est une pénicilline-retard qui donne en clinique des résultats satisfaisants. C'est à l'insolubilité de ce produit que sa résorption et son élimination plus lentes sont dues. La «Pro-Ferricilline», actuellement sur le marché, permet de préparer la «Ferricilline» extemporanément. CH. SCHWEIZER

615.16... *Die Wundheilwirkung von Aluminium*. J. E. LESCOEUR, Rev. Aluminium **25**, 324—7 (1948). — In der Presse sind wiederholt schon unkontrollierbare Meldungen aufgetaucht über verblüffende Heilerfolge durch Verwendung von Al-Folie für Wundverbände. Hier berichtet nun ein Arzt über die in den letzten paar Jahren mit dieser Wundbehandlung in der Klinikpraxis gesammelten Erfahrungen, durch welche die früher gemeldeten Erfolge bestätigt werden. Zur Behandlung kamen u. a. Geschwüre und auch größere citrige Wunden, brandige Wunden, großflächige Verletzungen von Verbrennungen oder vom Durchliegen. Zur Verwendung kommt Rein-Al-Folie (oder evtl. 1/10-mm-Dünnblech), welche enganliegend unmittelbar auf die Wunde aufgelegt wird und die Wunde nach außen dicht abschließt. Aber auch ein Aufstreuen von Al-Pulver ist wiederholt schon mit Erfolg versucht worden. Der Wirkungsmechanismus ist einstweilen noch nicht abgeklärt. A. KOLLER

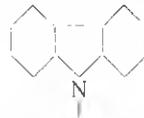
#### Kautschuk und Kunststoffe Caoutchouc et autres matières plastiques

678.77... *Mischpolymerisate von Butadien mit Alkyl-, Aryl-, Alkoxy- und Phenoxy-styrolen*. C. S. MARVEL und 8 Mitarbeiter, Ind. Eng. Chem. **40**, 2371—3 (1948). — Butadien, das durch Mischpolymerisation mit Styrol GR—S, mit Acrylnitril GR—N ergibt, liefert durch Emulsionspolymerisation auch mit den im Titel genannten und anderen Derivaten des Styrols Mischpolymerisate. Die meisten daraus hergestellten Vulkanisate zeigten ungefähr die gleichen Eigenschaften wie der synthetische Kautschuk GR—S. CH. SCHWEIZER

678.77... *Elastische Stoffe aus Fluoropren*. W. E. MOCHEL und Mitarbeiter, Ind. Eng. Chem. **40**, 2285—9 (1948). — In Laboratoriumsversuchen wurde vorläufig gezeigt, daß Fluoropren (CH<sub>2</sub>=CF—CH=CH<sub>2</sub>) mit seinen meisten Eigenschaften und Merkmalen eine Zwischenstellung zwischen Butadien (CH<sub>2</sub>=CH—CH=CH<sub>2</sub>) und Chloropren (CH<sub>2</sub>=CCl—CH=CH<sub>2</sub>) einnimmt. Polymere aus Fluoropren und Kondensationsprodukte mit Acrylnitril, Dimethyl-(Vinyläthyl)-carbinol oder Styrol dürften Aussicht auf technische Verwertung haben. Vulkanisate der Polymeren zeigten gegenüber Sonnenlicht, Altern und Öl etwa die gleiche Widerstandsfähigkeit wie Neoprenprodukte. Gegen die Einwirkung des Gefrierens erwiesen sie sich sogar widerstandsfähiger. CH. SCHWEIZER

679.57... *Polyvinyl-Carbazol-Harze als dielektrisches Material*. W. F. BUSSE und 3 Mitarbeiter, Ind. Eng. Chem. **40**, 2271—5 (1948). — Polyvinylcarbazol besteht ebenso wie Polystyrol aus CH<sub>2</sub>—CH-Ketten, die an jedem zweiten

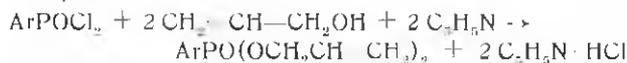
Kohlenstoffatom eine Seitengruppe (X) haben. Während aber diese Gruppe beim Polystyrol aus dem C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Radikal besteht, wird sie beim Polyvinylcarbazol von der größeren Carbazolgruppe



gebildet. Das Polyvinylcarbazol stellt ein thermoplastisches Material dar, das, ebenso wie Polystyrol, ausgezeichnete Isolierfähigkeit für den elektrischen Strom besitzt. Spezielle Hochpolymere können in Form von Folien erhalten werden, welche außer den guten dielektrischen auch ausgezeichnete thermische Eigenschaften aufweisen.

CH. SCHWEIZER

679.57... *Allylester der Phosphonsäure*. A. D. F. TOY und L. V. BROWN, Ind. Eng. Chem. **40**, 2276—9 (1948). — Durch Einwirkung von Dichloraryloxyphosphin auf Allylalkohol in Gegenwart von Pyridin werden Allylester der Phosphonsäure erhalten:



Das auf diese Weise hergestellte Diallylbenzolphosphonat liefert sowohl durch Polymerisation allein als auch durch Mischpolymerisation mit Vinylacetat, Methylmethacrylat, Diallylesteren organischer Säuren und ungesättigten Polyestern flamm sichere Produkte. Ein Gemisch von Methylmethacrylat und Diallylbenzolphosphonat konnte zu Platten ausgewalzt werden, die den gleichen Brechungsindex wie Glas haben und ziemlich klar und durchsichtig sind.

CH. SCHWEIZER

679.57...: 667.71... *Oberflächenüberzüge aus Vinylpolymeren*. C. W. PATTON, Official Digest (Mai 1948). — Beim gemeinschaftlichen Polymerisieren des gasförmigen Vinylchlorids (das gegen chemische Einflüsse besonders widerstandsfähige Produkte ergibt) und des leicht siedenden Vinylacetats (das leicht lösliche Polymerisate liefert) läßt sich durch Variieren der verwendeten Quantitäten eine unbeschränkte Stufenleiter von Harzen verschiedenen Molekulargewichts, d. h. also verschiedener Viskosität, erhalten. Es werden die von der *Bakelite Corporation* (New York) hergestellten Produkte und ihre Anwendung als Oberflächenüberzüge besprochen.

CH. SCHWEIZER

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

665.11.3... *Gewinnung und Verarbeitung von Speisefetten*. W. H. GOSS, Ind. Eng. Chem. **40**, 2247—51 (1948). — Neben der Gewinnung von pflanzlichen Fetten und Ölen durch Pressen hat für viele Materialien die Methode der Extraktion mit Lösungsmitteln an Bedeutung gewonnen. Als Lösungsmittel kommen vorwiegend Benzol, Schwefelkohlenstoff und das nichtentflammbare Trichloräthylen in Betracht. Nicht anwendbar ist das Extraktionsverfahren für Olivenöl, Fette mit außergewöhnlich hohem Gehalt an flüchtigen Fettsäuren sowie bei Ölen, die bei der Gewinnung durch Extraktion schwer zu reinigende oder zu entfärbende Produkte ergeben. Dagegen hat es namentlich in die Sojaölindustrie Eingang gefunden, von der es auch auf andere Zweige der Ölgewinnung ausgedehnt wurde. Besondere Aufmerksamkeit ist in letzter Zeit der Trennung der wichtigsten Anteile der Fette und Öle gewidmet worden. In gewissen Fällen konnte man beispielsweise aus einem einzigen Ausgangsprodukt zwei oder mehr wichtige Endprodukte erhalten, anstatt daß man, wie früher, nur minderwertige Bestandteile entfernte. Ganz besonders

interessant ist die selektive Extraktion (*liquid-liquid extraction*) pflanzlicher Öle mit Furfurol (Chimia 2, 233, 1948) oder Propan. Furfurol ist bei Raumtemperatur mit den meisten Pflanzenölen nur teilweise mischbar, und die Glyceride ungesättigter Fettsäuren sind löslicher als die der gesättigten. Auf diese Weise konnte das Sojaöl in trocknende Öle, an denen in Amerika ein Mangel in der Anstrichtechnik herrscht, und in nichttrocknende für Speisezwecke getrennt werden. Das gleiche Verfahren dient auch zur Gewinnung wertvoller, aber in geringer Menge vorhandener Anteile und zur Entfernung unerwünschter Bestandteile. Andere Fraktionierungsverfahren,

die ebenfalls in technischem Maßstab ausgeführt werden, sind die fraktionierte Destillation von Fettsäuren, die fraktionierte Kristallisation von Fettsäuregemischen, welche als E m e r s o l - Verfahren (Chimia I, 121, 1947) bekannt ist, und die Molekulardestillation zur Abscheidung von Vitaminen. Bemerkenswerte Fortschritte der Technologie der Speisefette sind auch die Verbesserung der geschmacklichen Eigenschaften des Sojaöls, die Stabilisierung der tierischen Fette durch antioxydierend wirkende Mittel, Verwendung von Emulgierungsmitteln in Streckungsmitteln und die Einführung von Streckungsmitteln, welche getrocknetes Ei- oder Milchpulver enthalten.

CH. SCHWEIZER

## Economie    Wirtschaft    Economia

### Schweizerische chemische Industrie

Die Ausfuhrwerte der chemischen Industrie in den Monaten Dezember 1948 und Januar 1949 zeigen folgendes Bild:

Warengruppe	Dezember 1948	Januar 1949
	Exportwerte in 1000 Fr.	
a) Apotheker- und Drogeriewaren . . . . .	24 861	21 398
b) Chemikalien . . . . .	17 693	4 987
c) Farbwaren . . . . .	32 815	18 094
d) Technische Fette, Öle usw. . . . .	1 312	1 092
Total . . . . .	76 681	45 571
zum Vergleich 1947/1948 . . . . .	58 089	40 138

Es mag von Interesse sein, die Exporte unserer Industrie in den Jahren 1947 und 1948 vergleichsweise aufzuführen:

Warengruppe	1947	1948
	Exportwerte in 1000 Fr.	
a) Apotheker- und Drogeriewaren . . . . .	229 919	210 317
b) Chemikalien . . . . .	96 429	121 767
c) Farbwaren . . . . .	237 570	269 336
d) Technische Fette, Öle usw. . . . .	14 954	10 468
Total . . . . .	578 872	611 888

Die Schwierigkeiten, die Ende 1948 eine Verständigung über ein neues Abkommen mit Frankreich verunmöglichten (vgl. unseren Bericht in der Januar-Nummer der *Chimia*), scheinen in noch vermehrtem Maße die Besprechungen über die zukünftige Gestaltung des Waren- und Zahlungsverkehrs mit Großbritannien bzw. dem Sterlinggebiet zu beeinflussen. Nachdem die erste Phase der Verhandlungen im Januar resultatlos verlaufen war, konnten die Schwierigkeiten auch in der zweiten Phase nicht überwunden werden, so daß die Besprechungen am 3. Februar neuerdings abgebrochen werden mußten. Man ist jedoch auf beiden Seiten entschlossen, den Verhandlungsweg weiter zu verfolgen — die Fortsetzung der Besprechungen ist für Mitte Februar vorgesehen; in der Zwischenzeit soll die bisher bezogene Stellungnahme beiderseits erneut erwogen und überprüft werden. Eine Verständigung ist unerläßlich, soll ein vertragsloser Zustand vom 13. März an — Datum des Ablaufes der geltenden Regelung — vermieden werden. Die Schwierigkeiten scheinen sich mindestens ebenso stark auf den Warenssektor, d. h. auf die Möglichkeiten des schweizerischen Güterabsatzes, wie auf den Tourismus zu erstrecken.

In der November-Nummer 1948 der *Chimia* erwähnten wir die mit der anglo-amerikanischen Besetzungszone (Bizone) Deutschlands getroffenen Vereinbarungen, wo

erstmalig vertragliche Kontingente für den gegenseitigen Warenverkehr festgesetzt worden waren. Man rechnete von Anfang an damit, daß bei den heutigen Verhältnissen in der Bizone-Verwaltung etwas Geduld erforderlich sein würde, bis sich die vertragsgemäße Abwicklung des Verkehrs einzuspielen beginne. Die Entwicklung blieb aber selbst hinter den schon an und für sich nicht hochgespannten Erwartungen weit zurück. Nach bald sechs Monaten seit Vertragsabschluß lassen die deutschen Einfuhrbewilligungen im Rahmen der vertraglichen Kontingente auf manchen Sektoren, insbesondere auch für die meisten Chemie-Positionen, immer noch auf sich warten. Von schweizerischer Seite ist deshalb beantragt worden, das Problem einer besseren Durchführung der bestehenden Vereinbarungen zum Gegenstand erneuter Besprechungen zu machen. Gleichzeitig sollen auch die Auswirkungen der im Gang befindlichen Vereinigung der französischen Zone mit der Bizone zur Sprache kommen, und schließlich harren noch eine Reihe wichtiger Fragen des Zahlungsverkehrs einer Lösung. Am 8. Februar 1949 traf eine Verhandlungsdelegation der westlichen Zonen Deutschlands in Bern ein, um der schweizerischen Anregung Folge zu geben.

Am 1. Dezember 1948 sind neue Vereinbarungen über den Waren- und Zahlungsverkehr zwischen der Schweiz und der sowjetischen Besetzungszone Deutschlands für die Zeit vom 1. Dezember 1948 bis 31. Dezember 1949 getroffen worden. Dabei wurden erstmals umfangreichere Listen über den gegenseitigen Warenverkehr aufgestellt. Es sind schweizerische Ausfuhrkontingente vorgesehen für Farbstoffe, Pigmente für die Lack- und Farbenindustrie, Hilfsprodukte für die Textilindustrie, Leime und Kernsandbindemittel aus Kunstharz, pharmazeutische Produkte und Schädlingsbekämpfungsmittel. Der Umfang des künftigen Warenverkehrs mit der sowjetischen Zone wird in entscheidendem Maße von der Transportfrage abhängig sein. Zurzeit ist der Bahnversand nur möglich über die Tschechoslowakei und Österreich. Allenfalls kämen aber auch Speditionen mit Lastwagen in Frage.

Erfreulicherweise war es möglich, im neuen Kontingentsabkommen mit Dänemark für die Periode vom 1. Januar bis 31. Dezember 1949 wiederum eine Erweiterung des Handelsvolumens vorzusehen, nachdem der Vertrag für das vergangene Jahr eine ganz erhebliche Schrumpfung der schweizerischen Ausfuhr gebracht hatte. Von der Erhöhung der Kontingente profitieren neben den Maschinen namentlich auch die chemischen Produkte. Der Anteil der chemischen Industrie an den vorgesehenen schweizerischen Exporten beträgt rund 20 %.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

## Die anodische Oxydation des Aluminiums in verschiedenen zusammengesetzten Oxalsäurelösungen

Von A. VON ZEERLEDER und W. HÜBNER

Mit Ausnahme der in Chromsäure<sup>1</sup> unter speziellen Bedingungen erhaltenen Oxydfilme sind die anodischen Oxydschichten auf Aluminium optisch leer und lassen, wie farbloses Glas oder auch leicht getrübbtes Glas, den metallischen Grund durchscheinen. Durch diese anodischen Oxydschichten bleibt dem Aussehen nach der metallische Charakter des zur anodischen Oxydation gelangten Gegenstandes erhalten.

Für gewisse Zwecke erschien es nun vorteilhaft, anstelle der durchsichtigen anodischen Oxydschichten deckende, undurchsichtige Überzüge auf Aluminium aufzubringen. Diese Schichten treten dann als selbständige und stark verändernde Teile in Erscheinung und lassen den metallischen Charakter des behandelten Stückes sichtlich verschwinden. Solche Effekte lassen sich durch Einlagerung von undurchsichtigen Pigmenten in die Oberflächenschichten erhalten, wie das z. B. bei der Emaillierung des Eisens geschieht, wo die Oberflächenschicht in diesem Falle aus einem Glasfluß besteht. Versuche, Emailsichten auch auf Aluminium zu erzeugen, führten noch zu keinem praktisch verwertbaren Erfolg.

Von der Mattierung der Kunstseide vermittels Titandioxyd ausgehend, wurde ein Verfahren entwickelt, das mit ähnlichen Mitteln auch auf Aluminium unter Verwendung des anodisch aufzubringenden Oxydes als Trägerschicht und von Titandioxyd als Pigment undurchsichtige, opake Überzüge zu erhalten gestattet<sup>2</sup>.

Der gleiche Effekt kann nach verschiedenen Angaben<sup>3</sup> z. B. dadurch erreicht werden, daß die anodische Oxydschicht durch in ihr vorgenommene Ausfällung vorzugsweise anorganischer Körper undurchsichtig gemacht wird.

Im Gegensatz zu diesen Verfahren, die bereits vorhandene Oxydschichten durch nachträgliche Behandlung in entsprechenden Lösungen undurchsichtig machen, beruht der vorerwähnte Vorgang darin, daß sich während der Schichtbildung in dem entstandenen und noch entstehenden porösen Oxydfilm gleichzeitig ein wasser- und säurenlösliches, weißes Pigment einlagert. Dieses Verfahren ist unter dem Namen «*Ematal-Verfahren*» bekannt. Diese Bezeichnung soll in der Folge auch in dieser Arbeit verwendet werden.

Die Ematalierung ist eine anodische Oxydation in wässriger Oxalsäurelösung. Damit der Ematal-effekt jedoch auftritt, muß der Elektrolyt so zusammengesetzt sein, daß er unter den geeigneten Strombedingungen sowohl der Oxydfilmbildung als auch der Pigmentabscheidung genügen kann. Das verwendete Pigment muß dazu folgenden Anforderungen genügen:

Es muß in Wasser, schwachen Säuren und organischen Lösungsmitteln unlöslich sein. Es muß gegenüber dem Aluminiumoxyd, das ihm als Trägersubstanz dient, ein davon möglichst stark verschiedenes optisches Brechungsvermögen haben, damit der Effekt der Undurchsichtigkeit zustande kommt. Der Brechungsindex des Pigmentes muß mit anderen Worten wesentlich über oder unter dem Brechungsindex des Aluminiumoxydes oder Aluminiumoxydhydrates von 1,5 bis 1,7 liegen. Es soll lichtbeständig sein. Das chemische Verhalten des Pigmentes und die elektrochemische Reaktion des ihm zugrunde liegenden Elementes und seine Salze müssen eine kathodische Abscheidung des Metalls aus seinen Salzen verunmöglichen. Seine hierzu besonders geeigneten Salzlösungen müssen sich unter den in oder unmittelbar über der Schicht bestehenden physikalischen und chemischen Bedingungen, wie Spannungsverteilung in der Schicht, Adsorptionsfähigkeit, Wasserstoffionenkonzentration des Elektrolyten, so zersetzen und hydrolysieren, daß sich das daraus entstandene Hydrolyseprodukt ausschließlich innerhalb der Poren absetzt und dort auch festhält.

Allen diesen Anforderungen werden in vollem Umfange nur die Elemente der Unterabteilung in der vierten Gruppe des periodischen Systems der Elemente, nämlich Titan, Zirkon und Thorium, gerecht.

<sup>1</sup> C. SONNINO und A. SASSETTI, Schweiz. Pat. 232 613, Kl. 44 a (1944).

<sup>2</sup> E. HERRMANN, *Light Metals* 2, Nr. 20, 324—5 (1939); *Aluminium & Non-Ferrous Rev.* 4, 321—2 (1939); *Aluminium* 8, 194 (1939); *Techn. Rdsch. (Bern)* 31, Nr. 33 (1939). R. WALTI, *Techn. Rdsch. (Bern)* 38, Nr. 40, 41, 42 (1946). M. SCHENK, *Light Metals* 9, 575—92 (1946); Schweiz. Pat. 182 415, Kl. 44 a (1936); Schweiz. Pat. 188 228, 188 229, Kl. 44 a (1937).

<sup>3</sup> H. K. WORK und M. TOSTERUD, USA-Pat. 2 107 318 (1938); LANGBEIN-PFANHAUSER, Schweiz. Pat. 223 080, Kl. 44 d (1942).

Diese Elemente sind vor allem noch dadurch ausgezeichnet, daß ihre Salze sich auch aus Lösungen mit relativ großer Wasserstoffionenkonzentration hydrolisieren und sich auch unter den bei der anodischen Oxydation des Aluminiums in der porösen Oxydschicht bestehenden Bedingungen irreversibel hydrolisieren und adsorbieren lassen.

Die Forderung, daß die Lichtbrechung der Einlagerungspigmente von derjenigen der Trägerschicht bzw. des Oxydfilms möglichst verschieden sein soll, damit sich die Deckkraft auch in sehr dünnen Schichten genügend auswirken kann, ist bei den drei genannten Oxydpigmenten ebenfalls erfüllt. Von allen diesen besitzt das Titandioxyd den höchsten optischen Brechungsindex: Rutil 2,61 bis 2,90 (Anatas, Brookit).

Da die Oxydation nur in relativ stark sauren und die Hydrolyse der Titansalze in sehr schwachsauren Elektrolyten stattfindet, ist man gezwungen, einen Mittelweg zu beschreiten. Durch die Wahl eines relativ schwach sauren Elektrolyten erzielt man zudem noch den Vorteil, daß der Angriff des Elektrolyten auf die Schicht gedämpft wird, wodurch die Porengröße gleichmäßiger und der Angriff auf Fremdmetalleinschlüsse und Gefügeunregelmäßigkeiten des Aluminiums geringer wird. Es geht daraus hervor, daß der  $pH$ -Wert des Elektrolyten auf die Ematalierung von größtem Einfluß ist.

Oxydische Deckschichten können nur an einem als Anode geschalteten Metall auftreten. Durch Zuführung positiver oder Wegnahme negativer Ladung während der Elektrolyse entstehen im Falle des Aluminiums einerseits Aluminiumionen und wird andererseits durch Entladung negativer Anionen reaktionsfähiger Sauerstoff verfügbar. Aluminium und Sauerstoff reagieren miteinander unter Bildung der anodischen Schicht, deren wesentlichster Bestandteil das Aluminiumoxyd ist. Nach der Fähigkeit des Elektrolyten, die entstandene oder entstehende Oxydschicht nicht oder nur schwach, leicht bis mittelstark oder sehr stark auflösen zu können, ergeben sich drei Typen der anodischen Oxydation, die wesentlich voneinander verschieden sind und mit ihren Übergängen das ganze Gebiet umfassen.

Mit Ausnahme des Ematalprozesses sind die übrigen Verfahren der heutigen Oxydationstechnik weitgehend untersucht und in der Literatur beschrieben<sup>4</sup>. Es soll daher das Ematal-Verfahren gegenüber den übrigen charakterisiert und die gemachten Erfahrungen näher begründet werden.

Das hauptsächlichste Merkmal des Ematal-Verfahrens ist die sich ergebende opake Schicht. Da die Ematalierung in der Regel eine anodische Oxydation

in wässriger Oxalsäurelösung ist, nach dem Oxalsäure-Gleichstrom-Verfahren jedoch keine opaken Schichten erhalten werden, müssen die Zusätze zur Oxalsäure beim Ematal-Verfahren eine wesentliche Rolle spielen. Diese Zusätze sind für die dieser Arbeit zugrunde gelegte Variante des Ematalverfahrens Borsäure, Zitronensäure und Titankaliumoxalat.

Gehört das Ematal-Verfahren durch Verwendung von Oxalsäure als Grundlage des Elektrolyten eigentlich zu den Verfahren in Elektrolyten mit mittlerem Lösungsvermögen, so bewirken jedoch die Zusätze von Borsäure und Zitronensäure eine Verschiebung des Elektrolyten gegen die schwach- oder nicht-lösenden hin, wobei die Menge der Zusätze das Ausmaß der Verschiebung bestimmt. Die Rolle des Titankaliumoxalates dürfte neben derjenigen als Träger des zur Pigmentbildung notwendigen Titans die eines Leitsalzes sein.

Die Zwischenstellung des Ematal-Verfahrens geht auch aus der Stromstärke-Spannungs-Charakteristik hervor. Beträgt z. B. die Spannung in einem Oxalsäure-Elektrolyten bei 55 °C 15 bis 40 Volt je nach Konzentration, so muß beim Ematal-Verfahren mit 60 bis 120 Volt gearbeitet werden.

Trotz dieser auf Ventilschichten hinweisenden Kriterien weisen die Ematalschichten Dicken von 10

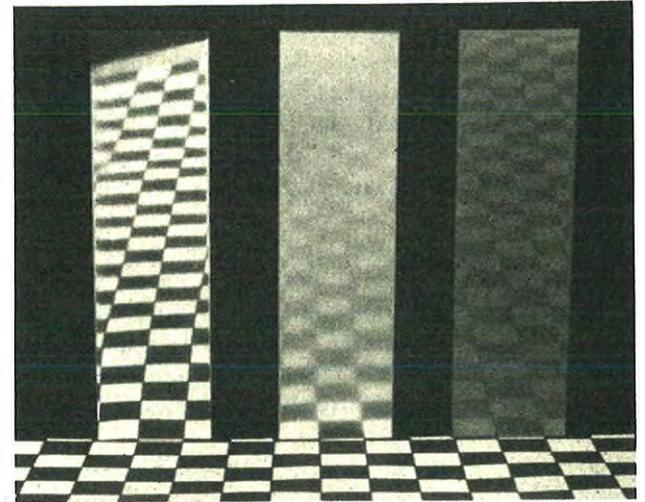


Abb. 1

Der Unterschied in der Oberflächen- und Glanzwirkung der drei Verfahren: anodische Hochglanzoxydation, übliche anodische Oxydation und Ematalierung

*Links:* Modifiziertes Brytalverfahren. Metallisches Aussehen: sehr gute, spiegelnde Reflexion infolge der chemisch polierten Metallfläche. Nachfolgende Schutzoxydation.  
*Mitte:* Schwefelsäure-Gleichstrom-Verfahren. Metallisches Aussehen, diffuse Reflexion infolge der zerklüfteten Metallfläche

*Rechts:* Ematalverfahren. Opake, hellgraue Schicht, nichtmetallisches Aussehen. Gedämpfte spiegelnde Reflexion: die zerklüftete Metalloberfläche ist durch die opake Schicht wirksam verdeckt. Die Glanz- und Reflexionswirkung wird durch die kompakte, glatte Oberfläche der Oxydschicht hervorgerufen

<sup>4</sup> A. JENNY, Die elektrolytische Oxydation des Aluminiums und seiner Legierungen, Dresden und Leipzig 1938; M. SCHENK, Werkstoff Aluminium und seine anodische Oxydation. Francke, Bern 1948.

bis 20 Mikron auf und sind anfärbbar, d. h. sie haben poröse Struktur. Außer der Undurchsichtigkeit und dem porzellanähnlichen, emailartigen Aussehen erscheint die Ematalschicht glatter und glänzender als z. B. Oxalsäure- und Schwefelsäureschichten (vgl. Abb. 1), was daher rührt, daß infolge der Undurchsichtigkeit der Schicht die unebene, zerklüftete Wachstumszone Metall/Oxydschicht nicht in Erscheinung treten kann und nur der Effekt der glatten, dichten Oberfläche der Oxydschicht wahrgenommen wird.

Die Ematalschicht weist demnach die Eigenschaften einer entsprechend formierten Oxalsäureschicht, auf, ist jedoch feinporiger und infolge der Einlagerungen dichter als jene und undurchscheinend, opak, was ihr ein porzellanartiges, hellgraues Aussehen verleiht.

Im Betrieb hat es sich gezeigt, daß Ematalbäder, in denen ohne weitere Zugabe gearbeitet würde, mit der Zeit unbrauchbare Schichten ergäben. Bei der Formierung wird, wie in allen Oxalsäurebädern, Oxalsäure gebunden oder verbraucht. Ohne periodische oder kontinuierliche Zugabe von Oxalsäure steigt der  $pH$ -Wert des Bades stetig an. Bei Überschreiten einer gewissen Grenze werden die Schichten technisch unbrauchbar, wobei jedoch die Opazität erhalten bleibt. Wird die Säurezugabe über das vorgeschriebene Maß gesteigert, d. h. wird bei tiefen  $pH$ -Werten (unter 0,8) gearbeitet, so nimmt die Opazität ab, die Schicht wird mehr und mehr durchsichtiger und entspricht bei extrem starkem Säuregehalt einer normal formierten Oxalsäureschicht. Wird in solch stark sauren Bädern weitergearbeitet, so steigt der  $pH$ -Wert allmählich in dem Maße wieder an, als Oxalsäure verbraucht wird, und von einem bestimmten Punkte an tritt die Opazität langsam wieder auf, d. h. die Schichten werden mit steigendem  $pH$ -Wert wieder «deckend».

Die Oxalsäurekonzentration und damit der  $pH$ -Wert des Bades sind somit äußerst wichtig für den Ematalprozeß.

Bei  $pH$ -Werten unter 0,8 scheidet sich kein Titanoxyd aus, weil die Hydrolyse seiner Salze in oder unmittelbar auf der sich bildenden Oxydschicht gehemmt wird.

Im  $pH$ -Bereich von 0,8—4,0, vorzugsweise jedoch im Gebiete von  $pH$  1,0—2,0, tritt die normale Ematal-Schichtbildung auf.

Bei  $pH$ -Werten über 4,0 werden keine brauchbaren Schichten mehr erzielt. Einerseits ist hier die Wasserstoffionenkonzentration zu schwach, um die Poren durch teilweise Hydratation und Auflösung des neugebildeten Aluminiumoxyds offenhalten zu können, und andererseits wird bei alkalischer Reaktion die Filmbildung überhaupt infolge vollständiger Auflösung oder weitgehender Auflockerung des Aluminiumoxyds verhindert.

Da die Hydrolyse des Titansalzes nicht nur von der Temperatur und der Konzentration, sondern in erster Linie vom  $pH$ -Wert der Lösung abhängt, darf der Elektrolyt praktisch keine Anionen solcher Säuren enthalten, die in Sekundärreaktion nach elektrolytischer Entladung in der unmittelbaren Umgebung der Aluminiumanode zu starker  $pH$ -Verschiebung Anlaß geben.

Die Temperatur wird in der Regel über 40 °C gehalten, weil unterhalb dieser Temperatur wiederum die Hydrolyse der in der Schicht niederschlagenden Metalloxyde weitgehend gehemmt ist.

Somit ist die Erzielung opaker Schichten an die Einhaltung bestimmter Intervalle von Temperatur und  $pH$ -Wert gebunden, die sich ihrerseits wiederum auf die Ausbildung der Schicht bezüglich Dicke, Dichte, Härte und Abriebfestigkeit auswirken.

### Experimentelles

Zur Untersuchung des Ematalprozesses wurden Reihenversuche in Elektrolyten durchgeführt, die aus den Komponenten der dieser Arbeit zugrunde liegenden Ematalvariante, nämlich Oxalsäure, Borsäure, Zitronensäure und Titankaliumoxalat, sowohl einzeln als auch in allen Kombinationen, zusammengesetzt waren. Erweitert wurde diese Reihe noch durch Kaliumoxalat, Titanoxalat und Orthotitan-säure, und zwar jedesmal, um bestimmte Eigenschaften abzuklären.

Neben den Elektrolyten wurden auch die Temperatur, die Oxydationsdauer, der  $pH$ -Wert des Elektrolyten und die Stromdichte variiert.

Die Oxydationsversuche erfolgten in einer Apparatur gemäß Abb. 2. Die  $pH$ -Werte wurden elektrometrisch mit der Glaselektrode gemessen und die Schichtdicken nach der Oxydablöse-Methode in einem Schwefelsäure-Phosphorsäure-Gemisch bestimmt<sup>5</sup>.

Der  $pH$ -Wert wässriger Oxalsäurelösungen verschiedener Konzentration wurde rechnerisch und experimentell festgestellt und verglichen (Tab. 1 und Abb. 3).

### Versuchsergebnisse

#### a) Konstante Versuchsdauer (40 Min., 2 A/dm<sup>2</sup>, Gleichstrom)

Bis anhin wurde meist in Oxalsäurelösungen bestimmter Konzentration und Temperatur gearbeitet, wobei die Konzentrationsänderung und damit der  $pH$ -Wert des Elektrolyten nicht näher betrachtet und die Bäder bis zur «Erschöpfung» gebraucht wurden.

<sup>5</sup> W. WIEDERHOLT, V. DUFFEK und A. VOLLMER, Z. Korros. u. Metallsch. 18, Nr. 2, 37—42 (1942); J. D. EDWARDS, Amer. Soc. Test. Mat. 1940, Preprint Nr. 19, 14—20.

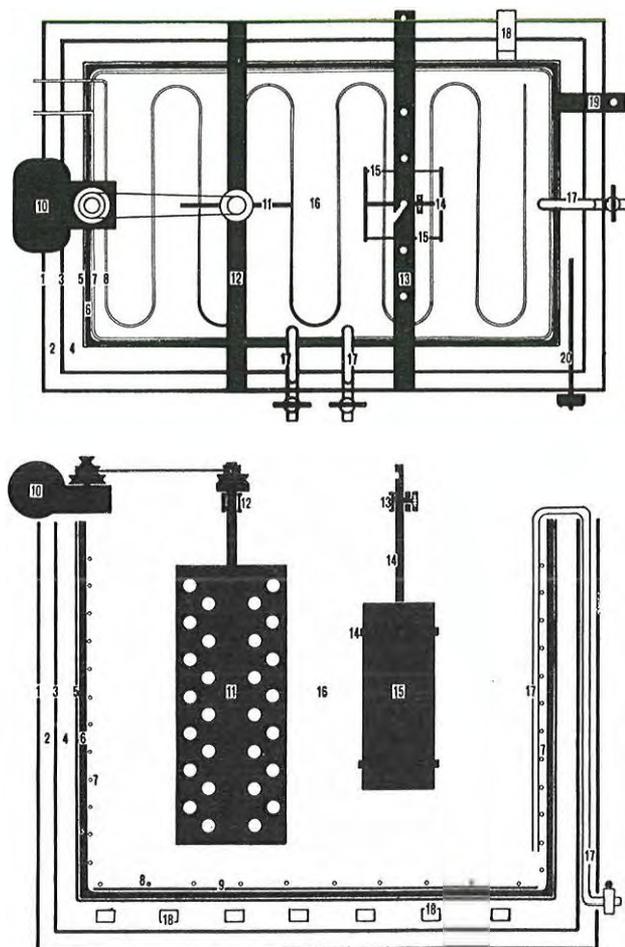


Abb. 2. Die Oxydationsanlage im Grundriß und Schnitt  
 1 Holzverkleidung, 2 Glaswolle, 3 Eisenwanne, 4 Wasserbad, 5 Eisenwanne, 6 Bleiauskleidung, 7 Bleirohr-Wasserkühlung, 8 Bleirohr-Luftführung, 9 Vinidur-Bodenbelag, 10 Rührmotor, 11 Rührer, 12 Träger für Rührer, 13 Anodenzuleitung, 14 Hilfselektrode, 15 Oxydationsprobe, 16 Elektrolyt, 17 Heber zur Entnahme von Titrationsproben, 18 Heizelement, 19 Kathodenzuleitung, 20 Thermostat

Serie 1 in Abb. 4 zeigt nun die Abhängigkeit des Schichtwachstums in wässrigen Oxalsäurelösungen von deren Konzentration und Temperatur.

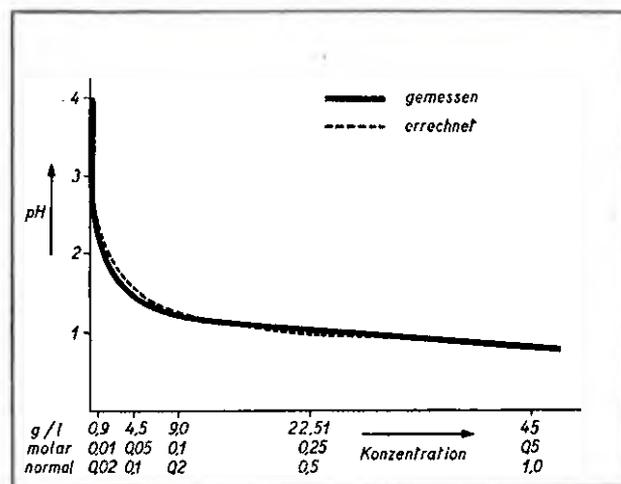
Beim Oxydieren bis etwa 40 °C in Oxalsäurelösungen unterschiedlicher Konzentration bzw. verschiedener  $pH$ -Werte erhält man «normale» Oxalsäureschichten bis zu einer  $pH$ -Zahl von etwa 1,2. Steigt die  $pH$ -Zahl, d. h. vermindert sich die Wasserstoffionen-Aktivität, so sinkt die Stromdichte rapid bei rasch zunehmender Badspannung und die Schicht gleicht sich immer mehr dem Charakter der reinen, sogenannten Ventilschichten an<sup>6</sup>. Die gelbliche Farbe der normalen Oxalsäureschichten vertieft sich, die

<sup>6</sup> A. GÜNTHERSCHULZE und H. BETZ, Elektrolyt-Kondensatoren, ihre Entwicklung, wissenschaftliche Grundlage, Herstellung und Verwendung. Verlag M. Krain, 1937.

T a b. 1

Vergleich der errechneten und gemessenen  $pH$ -Werte wässriger Oxalsäurelösungen verschiedener Konzentration

Wasserstoff-Konzentration c Mol/l	Oxalsäure - Konzentration			$pH$ -Wert gemessen	$pH$ -Wert errechnet
	molar	normal	g anhydr. Subst./l		
1,0	1,0	2,0	90,04	0,52	
0,5	0,5	1,0	45,02	0,80	0,801
0,1	0,25	0,5	22,51	1,02	0,996
0,05	0,1	0,2	9,004	1,20	
0,01	0,05	0,1	4,502	1,44	1,506
0,005	0,025	0,05	2,251	1,72	1,752
0,01	0,01	0,02	0,900	2,12	
0,006	0,005	0,01	0,450	2,37	2,375
0,001	0,001	0,002	0,090	2,97	2,587
0,000 6	0,000 5	0,001	0,045	3,30	3,318
0,000 1	0,000 1	0,000 2	0,009	3,80	3,507
0,000 1	0,000 05	0,000 1	0,004 5	4,3 (?)	4,204



A b b. 3

Graphische Darstellung des  $pH$ -Wertes wässriger Oxalsäurelösungen in Funktion der Konzentration

Durchsichtigkeit wird geringer und die Schicht erhält ein leicht irisierendes, halb durchscheinendes Aussehen. Gleichzeitig nimmt auch die Porosität und damit die Anfärbbarkeit stark ab.

Die stärksten Schichten werden bei tiefen Temperaturen, die den normalen Arbeitstemperaturen entsprechen, und hohen Säurekonzentrationen erreicht. Bei Steigerung der Temperatur macht sich die Oxydlösefähigkeit der Oxalsäure immer stärker bemerkbar. Infolge der erhöhten Anlösegeschwindigkeit bewirkt die Badtemperatur also bei niedrigem  $pH$ -Wert mit zunehmender Erwärmung des Elektrolyten ein starkes Absinken der Schichtbildung. Bei mittleren  $pH$ -Werten von etwa 1,5 an ist jedoch ihr Einfluß nicht mehr gleich stark. Da aber bei diesen  $pH$ -Werten sich bereits der Ventilschichtcharakter bemerkbar macht, geht die bis maximal 120 Volt kon-

stant gehaltene Stromdichte zurück, so daß die Schichtdicken bei gleicher Anodisdauer hinter den mit voller Stromdichte (unter 100 Volt) oxydierten Proben erheblich zurückbleiben. Die pH-Schichtdicke-Kurven weisen daher in diesem Bereich ein ausgeprägtes Maximum auf. Der irisierende Effekt tritt dabei stets auf, sobald die maximale Spannung von 100 bis 120 Volt erreicht ist und die Stromdichte zurückgeht, d. h. sobald sich der Ventilschichtcharakter bemerkbar macht. Eine Steigerung der Spannung über 120 Volt hinaus war einerseits nicht möglich, da

die Maximalspannung der für diese Versuche zur Verfügung stehenden Akkumulatorenbatterie 120 Volt betrug, und andererseits nicht vorgesehen, da die Untersuchung ausgesprochener Ventilschichten nicht im Rahmen dieser Arbeit lag. Es wurden hierfür die Ergebnisse der Ventilschichtforschung von A. GÜNTHERSCHULZE und H. BETZ<sup>6</sup> herangezogen.

Der Zusatz von Borsäure und Zitronensäure als Puffer zur Oxalsäure (Serie 3 in Abb. 4) ändert die eben beschriebenen Verhältnisse nicht wesentlich. Spannungs- und Stromdichte-Verlauf sind dieselben,

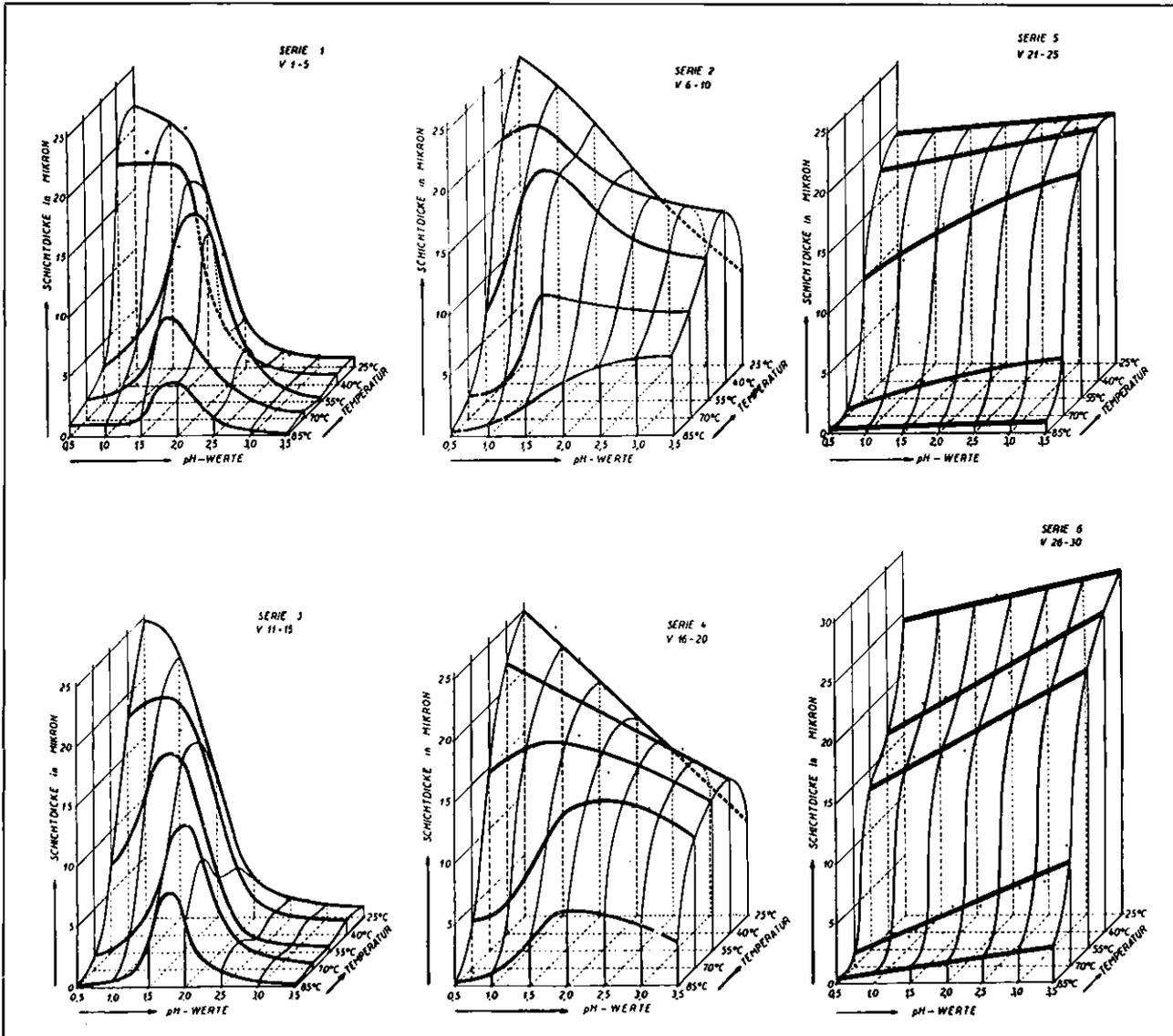


Abb. 4. Zusammenstellung der wesentlichsten Elektrolyttypen

*Obere Reihe* (Grundlage reine, wässrige Oxalsäurelösung):

Reine Oxalsäurelösung

Oxalsäurelösung plus Titankaliumoxalat

Oxalsäurelösung plus Kaliumoxalat

*Untere Reihe* (Grundlage wässrige Oxalsäurelösung):

Gepufferte Oxalsäurelösung

Gepufferte Oxalsäurelösung mit Titankaliumoxalat

Gepufferte Oxalsäurelösung mit Kaliumoxalat

während die erzielten Schichtdicken hier etwas größer sind. Die zugefügten Salze verstärken lediglich die zur Ventilschichtbildung führenden Eigenschaften des Elektrolyten. In Serie 3 steigert sich das irisierende Aussehen der Schichten im rechten, absteigenden Ast der Kurven (etwa  $pH$  1,5—2,0) bis zur beinahe vollständigen Opazität, wobei immer die maximale Badspannung von 120 Volt herrscht. Die technische Brauchbarkeit der Schichten entspricht ungefähr derjenigen in Serie 1. Die Opazität jedoch, um derentwillen diese Kombination angestellt wurde, ist an ein sehr kleines  $pH$ -Intervall gebunden, das strikte eingehalten werden muß. Da diese Zone sehr eng begrenzt ist, würde die technische Ausnutzung erheblichen Schwierigkeiten begegnen. Wird der  $pH$ -Wert etwas zu hoch gewählt, so sind die erzielten Schichten zu dünn und oft nicht reibeicht. Ist er nur um wenig zu tief, so werden wohl dicke Schichten erhalten, jedoch verschwindet damit der opake Effekt. Man steht daher vor der Notwendigkeit, praktisch in einem ganz bestimmten, sehr eng begrenzten  $pH$ -Intervall zu arbeiten und dieses ständig einzustellen, was bei der Ausführung dieser Variante mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden ist.

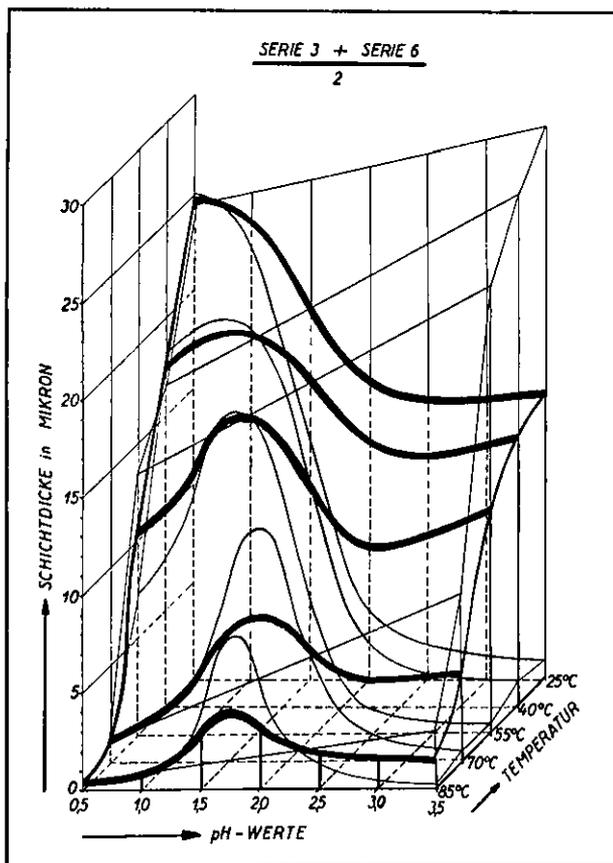


Abb. 5. Konstruiertes Kurvenbild als Mittel aus den Serien 3 und 6

Mit Ausnahme der Werte für tiefe Temperaturen bei hohen  $pH$ -Werten entspricht das konstruierte Kurvenbild weitgehend denjenigen der Serien 2 und 4

Setzt man nun den Oxalsäurelösungen lösliche neutrale Oxalate zu, z. B. Kaliumoxalat (Serien 5 und 6 in Abb. 4) dann ändern sich die Verhältnisse spontan. Der Einfluß der Temperatur in Abhängigkeit vom  $pH$ -Wert ist nicht mehr so entscheidend, er bewegt sich für alle  $pH$ -Werte (bis 3,5) annähernd in gleichen Proportionen.

Ein wesentlicher Unterschied gegenüber den Serien 1 und 3 ist ferner die Tatsache, daß im erfaßten Bereich kein Absinken der Stromdichte auftritt und daß die Formierungsspannung 60 Volt nicht überschreitet. Die höhere Oxalat-Ionen-Konzentration und die Steigerung der Leitfähigkeit des Elektrolyten führen zu farblosen bis weißlichen Schichten, die über den ganzen erfaßten  $pH$ -Bereich annähernd gleich dick bleiben.

Oberhalb  $pH$  3,5 neigen die Proben sehr stark zu lokalen Anfressungen, wobei die Schichten zum Teil ein irisierendes bis halbopakes Aussehen annehmen. Die Ventilschichtbildung darf daher als bei etwa  $pH$  4 einsetzend angenommen werden und tritt damit bei einem  $pH$ -Wert auf, der um etwa 2,5 höher ist als bei reinen oder mit Bor- und Zitronensäure gepufferten Oxalsäurelösungen.

Die Pufferung der mit Kaliumoxalat versetzten Oxalsäure (Serie 5) mit Bor- und Zitronensäure (Serie 6) ergibt bei sonst gleichen Verhältnissen eine leichte Steigerung der erzielbaren Schichtdicken. Die Schichtbildung verläuft über einen großen  $pH$ -Bereich gleichmäßig und liefert durchsichtige, harte und dicke Schichten, die anfärbbar sind und technisch gut verwendet werden können.

Gibt man anstelle eines neutralen Alkali-Oxalates ein Doppelsalz der Titanreihe, im vorliegenden Falle Titankaliumoxalat, zu der reinen (Serie 2) oder der mit Bor- und Zitronensäure gepufferten Oxalsäurelösung (Serie 4), so erhält man ein Kurvenbild, welches eine Mittelstellung zwischen denjenigen für reine und für alkalioxalathaltige Oxalsäurelösungen darstellt.

Aus Abb. 4, wo die wesentlichen Elektrolyttypen zusammengestellt sind, sind diese Zusammenhänge besonders deutlich zu erkennen, während Abb. 5 das aus den graphischen Darstellungen der Serien 3 und 6 als Mittel konstruierte Kurvenbild und dessen weitestgehende Ähnlichkeit mit denjenigen der Serien 2 und 4 zeigt. Einesteiis läßt sich das Maximum mit der ausgesprochenen Ventilschichtbildung wie bei der reinen Oxalsäurelösung und andererseits die Wirkung des zusätzlichen Oxalat-Ions feststellen, das auch im rechten Teil des Kurvenbildes, d. h. bei hohen  $pH$ -Werten, eine gute, nur allmählich abnehmende Schichtbildungsfähigkeit bewirkt.

Diese Titankaliumoxalat-Schichten sind daher auch im  $pH$ -Bereich von etwa 1,5 bis 2,5 noch immer stark porig, so daß sie auch gut anfärbbar sind, während reine oder mit Bor- und Zitronensäure gepufferte

Oxalsäurelösungen in diesem Bereich zu fast porenfreien, nichtanfärbbaren Schichten führen.

Die spezifische Eigenschaft dieser letzteren (die teilweise Irisierungserscheinung und Opazität der Schicht) tritt bei den Titankaliumoxalat-Schichten (Ematal-Schichten) in verstärktem Maße auf und läßt diese Schichten vollkommen opak und undurchsichtig in grau-bläulichem, hellem Tone erscheinen.

Der stets (auch spektralanalytisch in abgelösten Schichten) nachweisbare Titangehalt der Schicht erlaubt den Schluß, daß die volle Opazität der Ematal-Schichten nicht allein durch den Ventileffekt (Irisierung) zustande kommt, sondern mindestens zum Teil auch durch die Einlagerung von Hydrolyseprodukten des Titansalzes.

Die zur näheren Abgrenzung der Rolle des Titans durchgeführten Serien konnten infolge der nur begrenzten Löslichkeit von Titanoxalat und Orthotitansäure nicht über das ganze bisher übliche  $pH$ -Gebiet ausgedehnt werden. Die erzielten Schichten erreichen deshalb infolge der niedrigen  $pH$ -Stufe höchstens ein halbopaktes Aussehen. Die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Temperatur zeigt jedoch, daß auch diese Elektrolyte in die Klasse der Serien 2 und 4 gehören. Infolge des Fehlens von zusätzlichem Oxalat-Ion ist die Charakteristik der Kurve, die bei Serie 2 und 4 bei  $pH$  2,5 bis 3,5 auftritt, hier nach  $pH$  1 verschoben.

Der ebenfalls in diesen Schichten feststellbare Titangehalt unterstreicht die Beteiligung des Titanions am Aufbau derselben.

#### b) Variation der Versuchsdauer

(Temp. 55 °C konstant)

Die Untersuchung der Abhängigkeit des Schichtwachstums von der Oxydationsdauer bei 55 °C und bestimmten  $pH$ -Stufen hat gezeigt, daß die Einreihung der Oxalsäure unter die nicht- oder nur sehr schwachlösenden Elektrolyte<sup>7</sup> nur bei tiefen Temperaturen Gültigkeit hat, wie das bereits auch aus den Versuchen mit Kernkühlung von TH. RUMMEL<sup>8</sup> hervorgeht. Bei 55 °C und starker Säurekonzentration ( $pH$  1) herrscht nach anfänglich starker Oxydbildung nach etwa 40 Minuten Gleichgewicht zwischen Schichtbildung und -rücklösung. Bei längerer Oxydationsdauer führt die sich immer stärker bemerkbar machende Rücklösung zu einer Verminderung der erreichbaren Schichtdicke.

Bei der schwächeren Säurekonzentration von  $pH$  2 tritt die Rücklösung ganz in den Hintergrund. Die erhaltenen Schichten weisen Ventilcharakter auf; die Formierungsspannung beträgt 120 Volt.

Werden bei  $pH$  2 mit steigender Oxydationsdauer zunehmende Schichtdicken erhalten, so genügt die

Säurekonzentration bei  $pH$  3 nicht mehr zur Erreichung einer wesentlichen Schichtdicke (3,5 Mikron nach 120 Minuten). Bei tiefen  $pH$ -Werten bilden sich die üblichen, durchsichtigen Oxalsäureschichten aus, die bei langer Oxydationsdauer infolge der Rücklösung ein weißliches Aussehen annehmen und zu kreiden beginnen. Bei höheren  $pH$ -Werten tritt zusammen mit der Erreichung der Maximalspannung eine Irisierung der Schicht auf, die sich bei sehr langer Dauer bis zur Halbopazität steigern kann. Diese Schichten weisen stets Ventilcharakter auf und sind nicht anfärbbar. Es gelang auf keine Weise, eine auch nur annähernde Opazität zu erhalten.

Die Pufferung der Oxalsäure mit Bor- und Zitronensäure ergibt die gleichen Verhältnisse. Die Zusätze verstärken wiederum lediglich den zur Ventilschichtbildung neigenden Charakter des Elektrolyten. Die erreichten Schichtdicken sind geringer, die Maximalspannung wird früher erreicht und die Irisierung steigert sich bis zu einer Opazität, die jedoch nur in einem engen  $pH$ -Bereich, bei längerer Dauer und geringen Schichtdicken auftritt.

Fügt man zum reinen oder gepufferten Oxalsäure-Elektrolyten Kaliumoxalat hinzu, so wird dadurch die Leitfähigkeit desselben erheblich gesteigert. Die Maximalspannung wird selbst in den extremen Fällen kaum zur Hälfte erreicht, und es treten keine Anzeichen einer Ventilschichtbildung auf. Demzufolge werden auch durchsichtige und farblose Schichten erhalten, die bei langer Oxydationsdauer infolge beginnender Rücklösung ein weißliches Aussehen annehmen. Da diese Elektrolyttypen infolge der Pufferung erhebliche Mengen Oxalsäure zur Erreichung tiefer  $pH$ -Werte benötigen, ist in diesem Bereich die Rücklösung ebenso stark wie bei reiner Oxalsäurelösung.

Der Aufbau der Elektrolyte aus reiner oder gepufferter Oxalsäurelösung und einem löslichen Doppelsalz des Titans gestattet nun, Schichten zu erhalten, die eine besondere Stellung einnehmen. Diese Elektrolyte, die ebensoviel Kalium- und Oxalat-Ion wie die eben erwähnten enthalten, weisen dennoch eine wesentlich geringere Leitfähigkeit auf. Mit zunehmender Oxydationsdauer werden stets dickere Schichten erhalten. Es findet eine Rücklösung statt, die jedoch nicht so stark ist, daß es je zum Gleichgewicht zwischen Schichtbildung und -rücklösung oder zur Schichtdickenverminderung kommen könnte. Nach kurzer Formierungsdauer wird die Maximalspannung erreicht, die mit dem Auftreten der Irisierungserscheinung zusammenfällt. Trotz dieses auf Ventilschichten hinweisenden Charakteristikums sind die erhaltenen Schichten porig und damit anfärbbar. Die Irisierung steigert sich mit zunehmender Oxydationsdauer zu einer Opazität, die vollständiger und deckender ist als bei allen schon erwähnten Elektrolyten. Die feststellbare Titaneinla-

<sup>7</sup> W. D. TREADWELL und F. LIECHTI, *Helv. Chim. Acta* **30**, 1204—18 (1947).

<sup>8</sup> TH. RUMMEL, *Z. Physik* **99**, 518—51 (1936).

gerung, deren Beginn der Erreichung der Maximalspannung vorangeht, läßt den sonst auftretenden leichten Perlmutterglanz der grünlich-opaken Ventilschichten verschwinden und die grau-bläuliche Dekkung vollständig erscheinen.

Die Elektrolyte, die neben der reinen Oxalsäure nur noch Titan im Elektrolyten aufweisen, zeigen beim Vergleich mit dieser, daß es neben der Irisierungserscheinung hauptsächlich auch die Einlagerung des Titans ist, die die Opazität der Ematal-schichten hervorruft.

#### Zusammenfassung

Zur Einordnung und Charakterisierung des Ematal-Verfahrens werden verschiedene, systematisch zusammengesetzte Elektrolyte bei variierten pH-Werten, Temperaturen und Stromdichten untersucht. Die Versuche werden auf Elektrolyte ausgedehnt, in denen einzelne Komponenten des Ematal-Elektrolyten in entsprechender Weise ersetzt wurden. Es wurde bestätigt, daß der Ematal-Elektrolyt eine Mittelstellung zwischen denjenigen mit geringer und mittlerer Lösungskraft einnimmt.

Im reinen Oxalsäure-Elektrolyten führt die Erhöhung der Temperatur zu einer immer stärker werdenden Rücklösung der gebildeten Oxydschicht durch den Elektrolyten. Die normalen, bekannten Oxalsäureschichten werden bei pH-Werten unter 1 erhalten. Die Steigerung des pH-Wertes (Verminderung der Säurekonzentration) führt zu Schichten mit Ventilcharakter, die wesentlich geringere Dicken aufweisen, porenarm und von irisierendem Aussehen sind.

Die Pufferung der reinen Oxalsäurelösung verstärkt deren Tendenz zur Ventilschichtbildung. Bei niedrigen pH-Werten sind die Verhältnisse gleich wie bei der Oxalsäure, mit abnehmender Konzentration jedoch tritt die Irisierungserscheinung stärker auf und führt, allerdings nur in einem engen pH-Bereich und bei hoher Temperatur (70–85 °C) zu opaken Schichten, die nahezu porenfrei und damit nicht anfärbbar sind und deren Dicke 10 Mikron nicht erreicht. Die Opazität, die in diesem Falle auf den Irisierungserscheinungen und -eigenschaften der mit hohen Formierungsspannungen gebildeten Ventil-

schichten beruht, hat einen grünlich-perlmutterartigen Ton.

Die anodische Oxydation im Ematal-Elektrolyten (mit Bor- und Zitronensäure gepufferte Oxalsäurelösung mit Titankaliumoxalatzusatz) deckt sich bei den extremen Bedingungen (hohe Oxalsäurekonzentration/tiefer pH-Wert) mit derjenigen in reiner Oxalsäurelösung. Mit steigendem pH-Wert tritt wohl ebenfalls die Irisierung auf, die Schichtdicke dagegen fällt nicht oder bei weitem nicht so rapid wie bei der Oxalsäure ab und die Schichten bleiben porig und damit anfärbbar. Sie erreichen Dicken von etwa 15 Mikron bei einer normalen Formierungsdauer von 30 Minuten. Im hauptsächlichsten Formierungsgebiet (55 °C ± 15 °C) bleibt die Schichtdicke über ein großes pH-Gebiet in der gleichen Größenordnung und die Opazität, die hier früher auftritt, erstreckt sich über den gleichen ausgedehnten pH- und Temperatur-Bereich. Durch Titaneinlagerungen in die Schicht wird die Opazität vollständiger und von einem sehr hellen, satten, grau-bläulichen Tone. Die in der Patentvorschrift enthaltenen Angaben haben sich als Optimum der auf der Grundlage von Oxalsäure opake Schichten liefernden Bedingungen erwiesen.

Wird im Ematal-Elektrolyten das Titan weggelassen, d. h. wird in demselben das Titankaliumoxalat durch die entsprechende Menge Kaliumoxalat ersetzt, so ergeben sich im ganzen Temperatur- und pH-Bereich farblose und durchsichtige Schichten. Die Leitfähigkeit dieses Elektrolyten ist groß, es werden bei niedriger Formierungsspannung beachtliche Schichtdicken erzielt. Das Titan spielt deshalb beim Ematal-Elektrolyten durch die Schichtfüllung und Leitfähigkeitshemmung eine anschlagentende Rolle.

Durch die Variation der Oxydationsdauer wird in den verschiedenen Elektrolyttypen der zeitliche Verlauf der Schichtbildung und die Einwirkung der einzelnen Elektrolyt-Komponenten untersucht.

Das Opakwerden der Schichten wird sowohl als Funktion der Formierungsspannung als auch der Elektrolyt-Zusammensetzung erkannt, und es werden für die einzelnen Elektrolyttypen die günstigsten Formierungsbedingungen, die zu opaken Schichten führen, bestimmt.

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

**Generalversammlung 1949**

Samstag, den 30. April

Institut für anorganische Chemie, Freiestraße 3, Bern

## Geschäftliche Sitzung

Beginn punkt 14 Uhr

**Traktanden**

1. Bericht des Präsidenten
2. Bericht des Kassiers und der Revisoren
3. Festlegung des Jahresbeitrages
4. Bericht über die Geschäftsstelle und die Stellenvermittlung
5. Chimia
6. Bericht über die Chemiker-Kammer
7. Verschiedenes

Die Mitglieder des SChV erhalten die Abrechnung mit einer persönlichen Einladung zugestellt.

**Vortrag**

punkt 17 Uhr

Direktor Dr. PAUL MÜLLER, Basel, Nobelpreisträger für Medizin:  
 «Über das Dichlordiphenyltrichloräthan und neuere synthetische Kontaktinsektizide»

(Wiederholung des Nobel-Vortrages)

**Assemblée générale de 1949**

Samedi, 30 avril

Institut de chimie inorganique, Freiestraße 3, à Berne

## Séance administrative

à 14 h. précises

**Ordre du jour**

1. Rapport du Président
2. Rapport du Caissier et des Contrôleurs des comptes
3. Fixation de la cotisation annuelle
4. Rapport du Bureau et Service de Placement
5. Chimia
6. Rapport sur la Chambre des Chimistes
7. Divers

Les membres de l'A. S. C. recevront les comptes avec une invitation individuelle.

**Conférence**

à 17 h. précises

(Répétition de la conférence Nobel)

**Chronique Chronik Cronaca**

**GILBERT NEWTON LEWIS**

Als G. N. LEWIS im Jahre 1912 an die University of California zu Berkeley berufen wurde, verlangte er Forschungsmöglichkeiten, wie sie zu jener Zeit kaum eine Universität der Vereinigten Staaten und vor allen Dingen keine Universität der Weststaaten bieten konnte. Man war großzügig genug, sie ihm zu gewähren. Das für LEWIS gebaute Institutsgebäude Gilman Hall wurde in erster Linie Forschungslaboratorium und Bildungsstätte für künftige Forscher. Halbwissenschaftliche Vorträge für nicht genügend Vorbildete lehnte er prinzipiell ab; so mußte ein früher üblicher Chemiekurs für Volkswirtschaftler eingestellt werden. In seinen Bestrebungen, das Niveau des Institutes zu heben, wurde LEWIS durch die maßgebenden Professoren unterstützt, aber selbstverständlich fehlte es auch nicht an Widerspruch.

Von den 165 wissenschaftlichen Publikationen, welche die zu LEWIS' siebzigstem Geburtstag Anno 1946 herausgegebene Festschrift aufzählt, betreffen 140 Probleme der physikalischen Chemie oder, wie LEWIS selbst wohl gesagt hätte, der «Grundlagenchemie». 25, durchwegs aus jüngerer Zeit, befassen sich mit organischen Substanzen.

Weltbekannt wurden LEWIS und seine Mitarbeiter durch ihre umfassenden Arbeiten über chemische Thermodynamik. Das in Gemeinschaft mit RANDALL verfaßte Werk

«Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances» wurde in viele Sprachen übersetzt und gilt als Standardwerk auf diesem Gebiet. LEWIS prägte neue Begriffe und Worte und gab auch alteingeführten Ausdrücken einen präzisen Sinn. Durch ihn bekamen die Worte «freie Energie» und «Aktivität» erst ihre heutige Bedeutung.

Bahnbrechend für die organische Chemie war LEWIS' Auffassung von den als Oktett angeordneten Elektronenpaaren, welche die Grundlage der heutigen Elektronentheorie der Valenz bilden, die in den englischsprechenden Ländern allgemein angenommen, in Deutschland aber lange Zeit abgelehnt wurde. Im Gegensatz zu der großen Mehrzahl rein wissenschaftlicher Publikationen, war LEWIS' Werk «Valence and the Structure of Atoms and Molecules» auch buchhändlerisch ein Erfolg. «Es ist das Buch, welches aus den Bibliotheken gestohlen wird.»

Unvergeßlich sind seinen ehemaligen Schülern die Kolloquien, welche unter Wolken von Tabakrauch am runden Tisch abgehalten wurden, und die wissenschaftlichen Gespräche, die irgendwo in Gilman Hall, oft genug in den Gängen, stattfanden.

Kleinere Laster hatte LEWIS gerade genug, um nicht zum Säulenheiligen zu werden. Er spielte mit Leidenschaft Bridge und weniger gut Schach. Kurze Zeit nach seinem siebzigsten Geburtstag ereilte ihn der Tod bei der Arbeit im Laboratorium. (Nach Chem. Eng. News 25, 3290, 1947.)

E. HERZOG

**Assemblées, Congrès    Versammlungen, Kongresse    Riunioni, Congressi**

**Schweizerische Arbeitsgemeinschaft  
für Spektralanalyse**

Tagung vom 25. Oktober 1948 in Arbon

P. COHEUR (Liège), *Etat actuel de l'analyse spectrale des métaux en Amérique*

CH. DOZINEL (Forest-Bruxelles), *Rationalisierung der kolorimetrischen Methode der Manganbestimmung*

Die Notwendigkeit, in Metallen, die in der Hochvakuumtechnik benutzt werden, besonders in Reinnickel, den Gehalt an kleinsten Mengen Mangan (Größenordnung 0,01 %) wegen seines Einflusses auf die Elektronenemissionseigenschaften dieser Metalle quantitativ zu bestimmen, hat in den Jahren 1942—1944 Anlaß zu eingehenden, erst jetzt veröffentlichten Untersuchungen (L'Ingénieur-Chimiste 173, 83—114, 1948) des Verfassers (teilweise gemeinsam mit K. SCHAEFFER, jetzt ETH, Zürich) über die verschiedenen Bestimmungsmöglichkeiten des Mn gegeben. Die gravimetrischen Verfahren schieden neben ihrer relativen Unempfindlichkeit und des damit verbundenen hohen Verbrauchs an Untersuchungssubstanz und Reagenzien auch deswegen aus, weil festgestellt wurde, daß die Fällung des Mn durch  $\text{NH}_3 + \text{Br}_2$  unter den in den «klassischen» Verfahren (vgl. LUNGE-BERL, Bd. II, 2, S. 1487, Berlin 1932; NIEZOLDI, *Ausgewählte chemische Untersuchungsmethoden*, S. 101, Berlin 1939) angegebenen Bedingungen unvollständig ist (KLATT und DOZINEL, Z. anal. Chem. 126, 97, 1943), da eine Pufferwirkung durch die aus überschüssiger Säure gebildeten Ammonsalze eintritt. Nähere Untersuchung der Reaktion von MARSHALL (Chem. News, S. 83, 1901) mit Hilfe des HAVEMANNschen Kolorimeters (Biochem. Z. 301, 105, 1939) zeigte, daß diese Reaktion entgegen der landläufigen Ansicht (vgl. Handb. Eisenhüttenlab. II, S. 357, Düsseldorf 1941) nicht nur die direkte Bestimmung des Mn in Gegenwart des Ni gestattet, sondern daß die Anwesenheit des Ni sogar eine optisch günstige Filterwirkung ausübt. Die am Schluß der vorliegenden Arbeit angegebene Arbeitsvorschrift für die Bestimmung des Mn in Stählen und den am Schluß erwähnten Metallen und Legierungen ist fast unverändert aus der ursprünglichen Arbeitsvorschrift für die Mn-Bestimmung in Ni hervorgegangen und hat sich in mehreren Jahren als die gleichzeitig rascheste, genaueste und sparsamste Methode, die dem Verfasser bekannt ist, praktisch bewährt.

In der unten angegebenen Arbeitsvorschrift ist der Gehalt an Salpetersäure und infolgedessen an Ammonpersulfat wesentlich geringer als in den sonst angegebenen Verfahren. Er entspricht dem Mindestgehalt, der zum vollständigen Ablauf der Reaktion erforderlich ist, und gewährleistet neben der Einsparung an Reagenzien die weitgehende Ausschaltung der Störfärbung, die durch gebildetes  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  auftreten kann (PINKUS und RAMAKERS, Bull. Soc. Chim. Belgique 41, 529, 1932). Es wurde festgestellt, daß sich nach diesem Verfahren auch Mn in Cu sowie in allen Cu-Ni-Legierungen sowie in Al und Fe (s. unten) bestimmen läßt. Ferner kann man in analoger Weise durch Zusatz von KSCN zur salpetersauren Lösung des Ni das Fe direkt kolorimetrisch bestimmen, was in Kombination mit der Mn-Bestimmung bei Serienanalysen einen bedeutenden Zeitgewinn darstellt.

Die Möglichkeit, nach der kolorimetrischen Methode Mn in Fe mit größter Genauigkeit zu bestimmen, hat zur Anwendung dieser Methode auf kohlenstoffhaltige Stähle geführt, deren Mn-Gehalt zwischen 0,1 und 1 % liegt. (Diese

Untersuchungen wurden im Labor der Soudométal S.A. in Brüssel ausgeführt. Herr CH. MEURICE, Leiter des «Institut MEURICE — Chimie», nahm stets fördernden Anteil, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.) Die Leistungsfähigkeit der Methode erhellte am besten aus der beigefügten Tabelle, die die Analyseergebnisse an verschiedenen Standardstählen wiedergibt. Diese Untersuchungen wurden mit Hilfe der Kolorimeter *Photocol* und *Lumetron* ausgeführt. Die Genauigkeit der Methode ist schon jetzt so groß (bei einem Gehalt von 1 % Mn beträgt der Fehler 0,02 %), daß sie zur Durchführung von Schiedsanalysen geeignet erscheint. Das hierfür zurzeit in der Schweiz vorgeschlagene Verfahren (VSM-TK 23, Werkstoffprüfungsrichtlinien für Schiedsanalysen für Fe und Stahl, Reg. Nr. 106/36, Zürich 1945) arbeitet in diesem Fall trotz seiner Umständlichkeit (ZnO-Fällung) und des hohen Materialverschleißes mit einem Fehler von 0,03 %. Die Wahl einer geeigneten Eichsubstanz (elektrolytisches Mn) in Verbindung mit einem Spektrophotometer (z. B. nach Dr. SIGRIST, ETH, Zürich, Institut für technische Physik) lassen erwarten, daß sich der Fehler weiter auf etwa 0,005 % bei einem Mn-Gehalt von 1 % senken läßt.

*Mn-Bestimmungen von Standardstählen*

U. S. = National Bureau of Standards, Washington  
B. C. S. = British Chemical Standards  
MPA = Materialprüfungsamt, Berlin  
E. T. F. = Echantillons-types, Paris

Standardstähle (unlegiert)	Kohlenstoff %	Prozente Mangan		
		Mittelwert (Standard)	gefunden	
			<i>Lumetron</i>	<i>Photocol</i>
B. C. S. 150	0,04	0,043	0,042	0,041
U. S. 125	0,06	0,103	0,099	0,099
U. S. 8 g	0,07	0,427	0,430	0,428
B. C. S. 151	0,09	0,495	0,492	0,495
B. C. S. 153	0,11	0,492	0,500	0,502
B. C. S. 152	0,11	0,812	0,818	0,826
B. C. S. 218	0,15	0,620	0,621	0,623
B. C. S. 228	0,20	0,705	0,707	0,704
B. C. S. 213	0,36	0,720	0,728	0,723
MPA 4957	0,5	0,81	0,818	0,826
B. C. S. 159	0,52	1,01	1,030	1,02
B. C. S. 221	0,61	0,545	0,537	0,544
B. C. S. 161	0,79	0,914	0,911	0,918
B. C. S. 215	0,94	0,420	0,430	0,428
E. T. F. 4 A	0,97	0,33	—	0,332
B. C. S. 163	1,20	0,472	0,477	0,480

Bezüglich der speziellen Reaktionsverhältnisse sowie der apparativen Hilfsmittel wird auf die ausführliche Veröffentlichung des Verfahrens (L'Ingénieur-Chimiste 173, 83—114, 1948) verwiesen. Hier sei nur bemerkt, daß der C-Gehalt des Stahls keine Rolle spielt, daß die Färbung des  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  so stabil ist, daß die Bestimmung noch nach 24 Stunden unveränderte Resultate liefert, daß ein Schnellverfahren zur Kontrolle während der Stahlerstellung angegeben werden kann, und daß für Gehalte von über 1,6 % und unter 0,1 % Mn eine leicht geänderte Arbeitsvorschrift gilt. Die Eichkurven der verwendeten Kolorimeter geben entgegen den Angaben der Hersteller keinen streng linearen Zusammenhang zwischen der Extinktion  $E$  und der Kou-

zentration, was bei genauen Messungen durch einen Korrektionsfaktor (für *Lumetron*  $1,41 \pm 0,05 E$ , *Photocol*  $1,76 \pm 0,2 E$ ) berücksichtigt werden muß.

Abschließend sei erwähnt, daß sich die beschriebene Methode auch bei Wahl entsprechender Lösungsmittel zur Bestimmung von Mn in Gußeisen, rostfreien Stählen, Bronzen, Ferrotitan und Kobalt sowie in Uran bewährt hat. Die letzterwähnten Untersuchungen wurden auf Veranlassung von Prof. DECKOLY von der Universität Brüssel an Uranproben ausgeführt, bei denen spektroskopisch nur «Anwesenheit» von Mn festgestellt war, und ergaben bei Aufschluß mit  $\text{HNO}_3$  einen Gehalt von 0,005 %, bei Aufschluß mit Königswasser +  $\text{HClO}_4$  0,007 % Mn.

#### Arbeitsvorschrift

(für *Lumetron 402 E*, Grünfilter 550 oder 515  
Küvetten mit 20 mm Schichtdicke)

#### Reagenzien

Verdünnte Salpetersäure ( $d = 1,20$ ).

Ammoniumpersulfat (150 g/l).

Angesäuerte Silbernitratlösung (0,85 g  $\text{AgNO}_3$  in 100 cm<sup>3</sup> verdünnter  $\text{HNO}_3$  und 900 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser).

Eichlösung (20 mg Mn/l). 2,0006 g elektrolytisches Mn (99,97 %) werden eingewogen und in einen 500-cm<sup>3</sup>-ERLENMEYER-Kolben gefüllt. Nach Zugabe von 25 cm<sup>3</sup> verdünnter  $\text{HNO}_3$  erhitzt man schwach bis zum Verschwinden der nitrosen Dämpfe. Nach der Abkühlung wird auf 1000 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. Diese Stammlösung wird mittels einer geeichten 100-cm<sup>3</sup>-Pipette und einem 1000-cm<sup>3</sup>-Meßkolben 1 : 100 verdünnt.

#### Arbeitsgang

250 mg Stahl einwiegen und in einen 200-cm<sup>3</sup>-ERLENMEYER füllen.

10 cm<sup>3</sup> verdünnte  $\text{HNO}_3$  zugeben und zur Beschleunigung des Angriffs leicht erwärmen.

Nach dem Verschwinden der Späne zum Verjagen der nitrosen Gase erhitzen, sofort 1 cm<sup>3</sup> Persulfat zugeben und unter vorsichtigem Schütteln 1 Minute sieden lassen.

100 cm<sup>3</sup> angesäuertes Silbernitrat und 10 cm<sup>3</sup> Persulfat zugeben. Mindestens 2 Stunden stehen lassen (falls man nicht die Reaktion durch Erhitzen auf 70 °C beschleunigen will). Die Lösung muß dann violett gefärbt sein und darf keine Trübung zeigen.

Unter Umspülen in einen geeichten 250-cm<sup>3</sup>-Meßkolben umfüllen und mit destilliertem Wasser zur Marke auffüllen, schütteln.

Die Küvette des Kolorimeters füllen. Den Apparat unter Benutzung der anderen Küvette mit destilliertem Wasser auf 100 % Transmission einstellen. Messen der zu bestimmenden Lösung.

Autoreferat

### Schweizerischer Verein der Chemiker-Koloristen

Sitzung vom 11. Dezember 1948

#### E. KRÄHENBÜHL (Basel), Kupferhaltige Färbungen und Farbstoffe

Die Verwendung von Farbstoff-Metall-Verbindungen geht auf die Anfänge der Färberei zurück. Die Mehrzahl der Naturfarbstoffe verlangten zu ihrer Fixierung eine Metallbeize, und das gleiche gilt für die Beizenfarbstoffe der Alizarinreihe. LIEBERMANN und VON KOSTANECKI versuchten schon früh, die Verbindung von Farbstoff und Metall auf Eigentümlichkeiten in der Konstitution des Farbstoffes zurückzuführen. Sie stellten eine «Beizenregel» auf, nach welcher zwei benachbarte Hydroxyle und eine Ketogruppe das Beizenziehen ermöglichten. (Die Allge-

meingültigkeit dieser Regel wurde übrigens schon um die Jahrhundertwende von NIETZKI bestritten. Eine Fußnote in seinem Lehrbuch besagt: «Es scheint wenigstens sicher zu sein, daß zwei orthoständige Hydroxyle jedes beliebige Chromogen zum Beizenfarbstoff machen, aber nicht alle Beizenfarbstoffe haben solche Hydroxyle.» Der Referent.)

Ebenfalls schon alt ist das Nachkupfern einiger Direktfarbstoffe von der Gruppe des Diaminreinblau FF (1894). Bei diesen verursacht die Kupferbehandlung einen nicht gerade erwünschten Farbumschlag und verbessert lediglich die Lichtechtheit. Die Waschechtheit der nachbehandelten Färbung ist nicht besser als bei der unbehandelten Färbung, und überdies sitzt das Kupfer ziemlich lose; es geht bei mehrmaliger Wäsche wieder herunter.

Ferner finden sich unter den lichtechten substantiven Baumwollfarbstoffen, welche die Ciba unter der Bezeichnung Chlorantilinlichtfarben herausgegeben hat, eine Anzahl Kupferkomplexe, welche wasserlöslich sind, und die wie andere direkte Baumwollfarbstoffe gefärbt werden. Diese Produkte sind licht-, aber nicht waschecht. Die Bindung des Metalls wird in diesen Produkten durch zwei Hydroxyle vermittelt, welche in der Anfangs- und in der angekuppelten Komponente in Orthostellung zur Azogruppe stehen. Das Metall ist durch zwei Hauptvalenzen und Nebenvalenzen an den Farbstoff gebunden und sitzt fester als das Kupfer in den alten Nachkupferungsfärbungen.

Die letzte Errungenschaft auf diesem Gebiete sind die Coprantinfarbstoffe der Ciba. Diese können nicht als fertige Kupferkomplexe in den Handel kommen, weil die Kupferkomplexe unlöslich oder schwer löslich sind. Man färbt sie nach dem bekannten einbadigen Verfahren, indem man den Farbstoff zunächst wie einen gewöhnlichen Direktfarbstoff aus schwach sodaalkalischem Bade aufziehen läßt und hierauf im möglichst ausgezogenen Färbbad das Kupfersalz einer organischen Oxysäure zusetzt. Bei der Verwendung in der Foulardfärberei und im Druck kann man dagegen das Kupfersalz nicht in das Klotzbad oder die Druckfarbe geben, weil die Neigung zur Komplexbildung hierfür zu groß ist, so daß es zu Ausfällungen käme. Die Farbstoffe werden also geklotzt oder aufgedruckt und dann in einem gesonderten Entwicklungsbade mit einer Kupferbeize behandelt. Diesem Nachbehandlungsbade kann außerdem ein kationaktives Fixiermittel zugesetzt werden. Die so erhaltenen Färbungen und Drucke sind nicht nur lichtecht, sondern auch bemerkenswert waschecht.

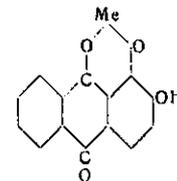
Zum Abschluß zeigte der Vortragende als Illustration dieser neuartigen Applikation von Coprantinfarbstoffen im Textildruck und in der Foulardfärberei eine Reihe von Musterabschnitten aus einer elsässischen Stoffdruckerei.

E. HERZOG

#### R. WIZINGER (Basel), Diskussionsbeitrag über Komplexverbindungen

Das Verdienst, die Konstitution der Metallacke von Beizenfarbstoffen und von mit Metallen nachbehandelten Farbstoffen aufgeklärt zu haben, gebührt HEINRICH LEY (1904).

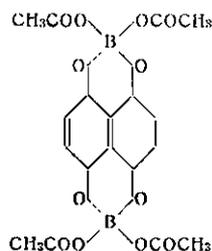
Danach ist im Gegensatz zur altbekannten Beizenregel von LIEBERMANN und v. KOSTANECKI das betaständige Hydroxyl des Alizarins nicht beteiligt. Die allgemeine Konstitution der Alizarinkomplexe entspricht dem Formelbild:



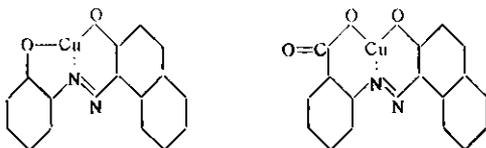
Ganz analog ist die Konstitution der Lacke der Salicylsäurefarbstoffe:

1921 wies DIMROTH nach, daß die seinerzeit auf Grund der «Beizenregel» aufgestellte Formel des Beizenfarbstoffes

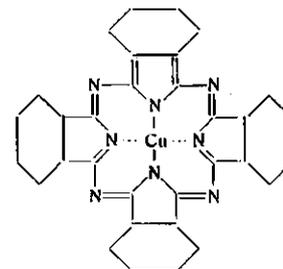
Naphtazarin (Alizarinschwarz SW, Badische) falsch ist. Es handelt sich nicht um das 7,8-Dioxy-1,4-Naphtochinon, sondern um das 7,8-Dioxy-1,4-Naphtochinon. Alizarin, welches nur eine alphasändige Oxygruppe enthält, bildet nur an einer Stelle einen inneren Borsäurekomplex, während Naphtazarin ebenso wie das 14-Dioxyanthrachinon-Chinizarin an zwei Stellen derartige Komplexe bildet.



*o*-oxy-Azofarbstoffe (d. h. praktisch die große Mehrzahl der technisch verwendeten Azofarbstoffe) bilden ebenfalls innere Metallkomplexe. Doch sind diese nicht beständig genug, um in der Färberei Anwendung zu finden. Dagegen bilden *o*-*o*'-dioxyazofarbstoffe, wie Dr. KRÄHENBÜHL ausführte, sehr beständige Chrom- und Kupferkomplexe. Die Aufklärung der Konstitution solcher Komplexe anhand einfacher Modellsubstanzen verdanken wir P. PFEIFFER. Als Beispiel seien angegeben die Kupferlacke der Farbstoffe *p*-Amidophenol →  $\beta$ -Naphthol und Anthranilsäure →  $\beta$ -Naphthol:



In beiden Fällen gehört das Kupferatom mit dem einen Stickstoff der Azogruppe durch Nebenvalenz gebunden und gehört gleichzeitig zwei Ringsystemen an. Dieser letztere Umstand ist wesentlich. Es gibt auch Metallkomplexverbindungen, bei welchen das gleiche Metallatom in drei oder sogar in vier verschiedenen Ringsystemen steht. Für letzteres haben wir ein Beispiel in dem ungewöhnlich echten Pigmentfarbstoff Phtalocyanin. In diesem ist Kupfer so fest gebunden, daß es mit den üblichen Reagenzien nicht mehr nachgewiesen werden kann.



Das Gebiet der organischen Metallkomplexe ist augenblicklich in starker Entwicklung begriffen. Man stellt Reagenzien hier, welche es gestatten, mit einer einzigen Reaktion und ohne jede Trennung ein bestimmtes Metall oder aber eine kleine Gruppe von Metallen neben zahlreichen anderen Metallen nachzuweisen. Wegen der intensiven Farbe mancher Metallkomplexe liegt die Empfindlichkeitsgrenze dieser Reaktionen sehr hoch, etwa bei 1 : 1 000 000 oder 1 : 10 000 000. Der Grund der Spezifität dieser organischen Reagenzien ist nicht immer aufklärbar. Der Ionenradius spielt dabei eine Rolle, ist aber nicht allein ausschlaggebend. Es kommen noch spezifische Affinitäten hinzu, deren Ursache uns bis jetzt unbekannt geblieben ist.

E. HERZOG

### Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

**Carotinoide.** Von P. KARRER und E. JUCKER. 388 Seiten mit 31 Abbildungen und 2 Farbtafeln. Verlag Birkhäuser, Basel 1948. Broschiert Fr. 39.—, gebunden Fr. 43.—.

Es ist sehr zu begrüßen, wenn sich ein Forscher, der während zwei Jahrzehnten ein chemisches Gebiet systematisch bearbeitet hat und damit den Grundstein zu einer immer mehr sich ausbreitenden Forschungsrichtung legte, sich dazu entschließt, das Ergebnis zusammenfassend darzustellen. In der ersten Forschungsphase wurden zahlreiche Pflanzen auf das Vorkommen von Carotinoiden untersucht, Analysenmethoden ausgearbeitet und charakteristische Farbreaktionen ermittelt. Die Erforschung der Konstitution der Carotinoide setzte etwa von 1928 an ein, und parallel dazu wurden Untersuchungen über die biologische und physiologische Bedeutung der Carotinoide ausgeführt. Dabei wurde die wichtige Feststellung gemacht, daß verschiedene Vertreter dieser Klasse Provitamine des Vitamins A sind. Im vorliegenden Buch wurde das Hauptgewicht auf möglichst übersichtliche und vollständige Beschreibung der einzelnen Farbstoffe gelegt. Zahlreiche Tabellen und graphische Darstellungen orientieren über Zusammenhänge zwischen Konstitution und Farbe, denn die Farbe der Carotinoide ist eines ihrer wichtigsten Merkmale, und es ist oft möglich, aus dem Absorptionsspektrum eines Polychromfarbstoffes Schlüsse bezüglich seiner Struktur zu ziehen.

Dieses Gebiet wurde daher besonders eingehend behandelt. Außerdem finden auch Fragen der biologischen und physiologischen Bedeutung der Carotinoide in dem Werk eine Besprechung, und eine große Zahl von Literaturzitate gestattet eine Orientierung anhand der Originalliteratur. Gesamthaft liegt ein Werk vor, das in Gliederung und Darstellung des Stoffes als meisterhaft zu bezeichnen ist und das auch drucktechnisch einen vorbildlichen Rahmen gefunden hat.

H. MOHLER

**Lehrbuch der physikalischen Chemie.** Von J. EGGERT und L. HOCK. Siebente, verbesserte Auflage, 743 Seiten mit 176 Abbildungen. Verlag S. Hirzel, Zürich 1948. Gebunden Fr. 39.—.

Das bekannte Lehrbuch von JOHN EGGERT, das bereits auch in Spanisch, Italienisch, Englisch, Russisch und Französisch erschienen ist, liegt nun in einer Neuauflage vor, wobei die Neuerungen in Gestalt eines Anhanges (S. 705 bis 743) angebracht sind. Dieser, mit einem zusätzlichen Namen- und Sachverzeichnis versehen, umfaßt zwei Teile. Im ersten Teil werden die Vorzeichen und Symbole der Thermodynamik umgestellt, um sie dem neueren Gebrauche anzupassen. Der Schwerpunkt der Entwicklung der chemischen Thermodynamik wird vom Temperaturkoeffizienten der maximalen Arbeit chemischer Reaktionen auf die

Temperaturfunktion der Entropie verlegt. Der zweite Teil des Anhangs bringt zum übrigen Buchinhalt Ergänzungen und Berichtigungen des übernommenen Textes. Er ist mit fettgedruckten Leitzahlen versehen, die eine weitgehende Verbindung des Anhangs mit dem Hauptteil des Buches ermöglichen. Auch die auf die Atomkernforschung bezüglichen Abschnitte wurden im Anhang ergänzt, so daß das neue Buch trotz der Behelfslösung (eine eigentliche Neuauflage war nicht möglich) als eine weitgehend verbesserte und dem heutigen Stand des Wissens angepaßte Neubearbeitung angesprochen werden darf. Deshalb liegt auch in der neuen Gestalt ein Lehrbuch der physikalischen Chemie auf elementarer Grundlage vor, das einerseits dem Studierenden dient und andererseits den schon im Beruf stehenden Chemiker, Naturwissenschaftler, Techniker und Mediziner über die Fortschritte der physikalischen Chemie unterrichtet. Das Buch zeichnet sich wie bisher durch die außerordentlich klare Darstellung aus, die auch dem in der Mathematik wenig bewanderten Leser eine sichere Einarbeitung in das vielgestaltige Gebiet der physikalischen Chemie ermöglicht.

H. MOHLER

*Abriß der chemischen Technologie der Textilfasern.* Von H. E. FIERZ-DAVID und E. MERIAN. 307 Seiten mit 107 Abbildungen und 7 Tafeln mit Textmustern. Verlag Birkhäuser, Basel 1948. Gebunden Fr. 36.50.

Auf knappem Raum ist hier eine ausgezeichnete Einführung in das umfangreiche Gebiet der Textilchemie geschrieben worden. Die bis in das Jahr 1948 hineinreichenden Neuerungen sind kritisch besprochen, so daß man ein klares Bild von ihrer Bedeutung erhält. Zuerst werden die Textilfasern selbst behandelt. Dann kommen die Veredelungsverfahren, wie Bleichen, Reinigen, Waschen, Entfetten, Mercerisieren, Netzen usw. In einer Tabelle sind die Handelsnamen, die Hersteller und die Konstitution einiger moderner Netz- und Waschmittel zusammengestellt. Nach der Theorie des Färbvorganges werden die Methoden der praktischen Färberei besprochen. Dann werden die Druckverfahren im allgemeinen und anschließend ihre Anwendung auf die verschiedenen Stoffe behandelt. Schließlich wird noch die Appretur (Ausrüstung) besprochen, einschließlich Knitterfest- und Schrumpffestmachen. Auch die Verfahren zum Schutz der Wolle gegen Mottenfraß und die Lichtschutzverfahren werden erwähnt, ebenso die Überführung von Wollgeweben in Tuch und Filz (Walken) und das Griffigmachen der Textilien. In einem Anhang sind die Normen zur Prüfung der verschiedenen Echtheiten, sowie die Handelsnamen von Farbstoffen und ihre wichtigsten Hersteller zusammengestellt. Sach- und Namenregister sind in einem einzigen alphabetischen Inhaltsverzeichnis vereinigt, was das Nachschlagen wesentlich erleichtern dürfte. Den Abschluß bilden Tafeln mit Färbe- und Druckmustern. Obschon dieses Buch in erster Linie für den Studierenden bestimmt ist, dürfte es von jedermann, der sich auch nur einigermaßen für dieses Gebiet interessiert, mit Vergnügen gelesen werden. Dazu wird sicherlich neben dem sorgfältig ausgewählten Inhalt auch die erstklassige Ausstattung beitragen.

CH. SCHWEIZER

*Premier Congrès Technique Internationale de l'Industrie des Peintures et des Industries Associées.* Paris, 1<sup>er</sup>—6 octobre 1947. 650 pages. Éd. Société de Productions Documentaires, Paris 1948. Relié toile, fr. fr. 2500.—.

Ce compte rendu contient les six conférences plénières suivantes : G. CHAMPETIER, La chimie macromoléculaire et les progrès dans l'industrie des peintures; C. P. A. KAPPELMEIER, Aperçus modernes sur la chimie des huiles siccatives; L. HELLINCKX, Etat actuel des connaissances sur le copal Congo; J. J. MATTIELLO, Protective organic coatings as engineering materials; A. V. BLOM, Le pouvoir

filmogène des polysters non saturés; H. W. KEENAN, Some observations on anti-fouling research; ainsi que les communications faites aux sections de ce congrès. Les sections ont été les suivantes : 1<sup>o</sup> Matériel et Installation d'usines. 2<sup>o</sup> Préparation des surfaces; analyses; méthodes d'essais. 3<sup>o</sup> Matières premières. 4<sup>o</sup> Produits gras et oléo-synthétiques. 5<sup>o</sup> Cellulosiques. 6<sup>o</sup> Peintures aux résines artificielles; vernis à l'alcool. 7<sup>o</sup> Peintures spéciales; peintures à l'eau. 8<sup>o</sup> Encres d'imprimerie; impressions sur métaux; divers.

CH. SCHWEIZER

*Industrial Health Engineering.* Von ALLEN D. BRANDT. 395 Seiten mit 167 Abbildungen und 3 Diagrammen. Verlag John Wiley & Sons, Inc., New York, und Chapman & Hall, Ltd., London 1947. Gebunden \$ 6.00.

Die Wissenschaft des Gesundheitsingenieurs bezweckt, die Umgebung der Arbeiter in einem Zustand zu halten, der ihrer Gesundheit, Moral und Leistungsfähigkeit zuträglich ist. Dazu gehört in erster Linie die Vermeidung starker Staub-, Rauch-, Nebel-, Gas- und Dampfbildung. Aber auch hohe, tiefe oder rasch wechselnde Temperaturen, starke Feuchtigkeit, schädliche Strahlen, wie Infrarot-, Ultraviolet- und Röntgenstrahlen sowie Radiumemanationen, wirken schädlich. Zum Wohlfinden der Arbeiter trägt auch die Vermeidung von Lärm, unrichtiger Beleuchtung und unnötiger Ermüdung bei. Der Verfasser, heute Gesundheitsingenieur der Bethlehem Steel Company in Pennsylvania, hat in vorliegendem Buch seine umfangreichen Erfahrungen zusammengestellt, aus denen der Leser ermitteln kann, mit welchen Maßnahmen und Einrichtungen die bestmöglichen Resultate erzielt werden können. Das sehr gut ausgestattete und sehr solid gebundene Buch dürfte bei allen für die Betriebshygiene verantwortlichen Personen großem Interesse begegnen.

CH. SCHWEIZER

*Neuere Arzneimittel, ihre Wirkung und Anwendung.* Von BURGHARD HELWIG. 2., ergänzte Auflage. 428 Seiten. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1947. Gebunden DM 12.—.

Das Buch ist namentlich für den Arzt und Apotheker geschrieben worden, dürfte aber als handliches Nachschlagewerk auch den Chemiker interessieren. Es sind darin vorwiegend die Präparate erwähnt, die im letzten Jahrzehnt von deutschen oder in Deutschland durch Zweigniederlassungen vertretenen Firmen in den Handel gebracht wurden. Die Zusammenstellung erfolgte hauptsächlich nach dem Anwendungsgebiet; nur einige biochemische und chemotherapeutische Klassen wurden zusammenhängend behandelt. Leider sind bei den Formeln einige Fehler unterlaufen. Ein Hersteller- und ein Arzneimittelverzeichnis (mit den Handelsnamen) beschließen das Buch.

CH. SCHWEIZER

*L'Ingénieur Textile.* No 370, Octobre-Novembre. 134 pages. Verviers 1948. Fr. belg. 65.—.

Ce numéro spécial est consacré au Congrès Scientifique International du Textile de Verviers, de septembre dernier, à l'occasion du cinquantenaire de la première promotion d'ingénieurs sortis de l'École Supérieure des Textiles de Verviers. Il contient des communications sur l'application de la statistique à la mesure des fibres (R. C. PALMIER), quelques applications des méthodes statistiques dans l'industrie du coton (A. W. BAYES), la combinaison de la laine avec les acides et les colorants acides (J. B. SPEAKMAN), quelques problèmes apparaissant dans l'application de la statistique aux essais d'irrétrécissabilité (E. G. CARTER), l'emploi des composés sans ions actifs dans l'industrie textile (J. P. SISLEY) et l'application des méthodes statistiques à l'étude scientifique de la filature (J. G. MARTINDALE).

CH. SCHWEIZER

**Extraits    Referate    Relazioni**

**Analytische Chemie / Chimie analytique**

543.864 ... *Bestimmung von Stärke in Pflanzengewebe*. G. W. PUCHER, CH. S. LEAVENWORTH und H. B. VICKERY, *Anal. Chem.* **20**, 850—3 (1948). — Aus einer 50 bis 250 mg schweren trockenen Probe wird die Stärke durch Erwärmen mit etwas Wasser während etwa 15 Minuten gelatinisiert und mit 72prozentiger Perchlorsäure wiederholt extrahiert und zentrifugiert. Aus einem aliquoten Teil des Extraktes fällt man die Stärke mit Jod-Jodkali und NaCl, zentrifugiert, wäscht mit alkoholischer NaCl-Lösung, zentrifugiert wieder und hydrolysiert mit 0,7 n-HCl während zweieinhalb Stunden im siedenden Wasserbad. Die Stärke wird hierauf nach SOMOGYI (*J. Biol. Chem.* **117**, 771, 1937) titriert. Das Verhältnis Amylose zu Amylopektin der verschiedenen Stärkearten ist ohne Einfluß auf die Resultate. Die Genauigkeit der Bestimmungen an verschiedenem Pflanzenmaterial betrug etwa 2%. H. FORSTER

544.1 ... : 615.77 ... *Nachweis von Chlordan (Octa-4,7-methano-tetrahydroindan) in insektiziden Öl-Sprays*. J. S. ARD, *Anal. Chem.* **20**, 858—9 (1948). — Die in technischer Form unter dem Namen Chlordan in Insektiziden (Velsicol, Octa-Klor) verwendete Verbindung gibt mit Pyridin, alkoholischen Alkali und Äthylenglykolmonoäthyläther (Cello-solve) zusammen in der Wärme eine intensive rote Färbung. Diese kann kolorimetrisch ausgewertet werden. Bei der Dehalogenierung von Insektiziden mit Na und Isopropylalkohol entsteht bei Gegenwart von Chlordan (und Toxaphen) ein unangenehmer, naphthalinähnlicher Geruch. H. FORSTER

545.2 ... : 615.372 ... *Untersuchung über die jodometrische Methode zur Bestimmung von Penicillin*. A. M. WILD, *J. Soc. Chem. Ind.* **67**, 90—2 (1948). — Die von J. F. ALICINO (*Chimia* **1**, 94, 1948) vorgeschlagene jodometrische Methode wird durch einige inhärente Faktoren unzuverlässig. Es wird nun gezeigt, daß beim Einhalten bestimmter Versuchsbedingungen die Methode für hochwertige Proben gute, für wenig Penicillin enthaltende Proben jedoch unbrauchbare Resultate liefert. H. FORSTER

545.2 ... : 615.77 ... *Bestimmung des Gamma-Isomeren des Hexachlorcyclohexans*. J. B. LA CLAIR, *Anal. Chem.* **20**, 241—5 (1948). — Der Verfasser beschreibt ein auf der Verseifung mit äthanolischer KOH beruhendes Verfahren, da einerseits die Infrarot-Spektrophotometrie eine teure Apparatur benötigt und andererseits die biologische Methode nur durch entomologisch geschultes Personal ausgeführt werden kann. Die Verseifung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isomere geht bedeutend rascher vor sich als diejenige des  $\gamma$ -Isomeren. Das  $\epsilon$ -Isomere ist in technischen Produkten nur in geringen Mengen enthalten. Man verseift zwei 0,1 g Hexachlorcyclohexan entsprechende eventuell extrahierte Proben bei 0 °C mit auf 0 °C vorgekühlter äthanolischer KOH während 15 bzw. 50 Minuten und titriert das entstehende Chlorid mit AgNO<sub>3</sub>. Aus der Differenz der erhaltenen Chloridwerte läßt sich das ursprünglich vorhandene  $\gamma$ -Isomere berechnen. H. FORSTER

545.2 ... : 615.77 ... *Bestimmung von Diphenylcarbonat*. J. GOLDENSON und S. SASS, *Anal. Chem.* **20**, 730—2 (1948). — Diphenylcarbonat ist ein vielversprechendes Insektizid (Milben und Larven), das unter gewissen Einschränkungen von der *Food and Drug Administration* (USA) zum Gebrauch freigegeben wurde. In Verbindung mit Studien über die Imprägnierung von Kleidern mit dieser Verbindung

wurde es nötig, besondere Analysenverfahren auszuarbeiten. Es wird nun vorgeschlagen, nach Extraktion der Proben mit Äther das durch alkalische Spaltung freiwerdende Phenol mit KBr—KBrO<sub>3</sub> zu bromieren und das überschüssige Br jodometrisch zu bestimmen. Sehr geringe Mengen des Insektizides werden am besten bestimmt durch Kolorimetrieren der aus dem freigesetzten Phenol und 2,6-Dibromchinonchlorimid erhaltenen blauen Farbe bei 630 m $\mu$ . Die Bromierungsmethode gibt bis mindestens 20 mg, die kolorimetrische Methode von 20 bis 0,01 mg Insektizid genaue Werte. Die direkte Spektrophotometrie des extrahierten Insektizides in Alkohol oder Phenol gibt höchstens orientierende Werte. Da Diphenylcarbonat sich nicht direkt bromieren läßt und in Wasser nicht löslich ist, kann eventuell vorhandenes Phenol leicht eliminiert werden.

H. FORSTER

545.2 ... : 615.77 ... *Bestimmung von Tetraäthylpyrophosphat in Mischungen mit Äthylphosphat-Estern*. M. N. DVORNIKOFF und H. L. MORILL, *Anal. Chem.* **20**, 935—6 (1948). — Als das hauptsächlich wirksame Prinzip der Tetraphosphat-Insektizide wird gewöhnlich das Tetraäthylpyrophosphat betrachtet, weshalb eine genaue Bestimmung dieser Verbindung neben andern Phosphorsäure-Äthylestern von Wert ist. Die Bestimmung geschieht nach partieller Hydrolyse der höheren Phosphorsäure-Ester und Abtrennung des unverseiften Tetraäthylphosphats und etwas saurem Diäthylphosphat durch Extraktion mit Benzol. Der Diäthylester wird neutralisiert und das Tetraäthylpyrophosphat durch stärkere Hydrolyse mit Alkali bestimmt. Triäthylphosphat wird unter den angegebenen Bedingungen nicht verseift. H. FORSTER

545.37 ... : 615.77 ... *Analyse des 1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexans auf das Gamma-Isomere. Eine polarographische Methode*. G. DRAGT, *Anal. Chem.* **20**, 737—40 (1948). — Es wird eine polarographische Methode für die Bestimmung des Gehaltes an Gamma-Isomeren des neuen Insektizids 1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexans beschrieben. Unter den angewandten Bedingungen ist das Gamma-Isomere das einzige der fünf Isomeren (Alpha, Beta, Gamma, Delta, Epsilon), das an der tropfenden Quecksilber-Kathode reduziert wird. Es werden Vergleichsresultate gegeben zwischen der beschriebenen und der biologischen Methode. G. DRAGT / H. FORSTER

545.81—1 ... *Stabilisierte Diazoniumsalze als Reagenzien zur Bestimmung von Dioxybenzolderivaten. II. Über eine kolorimetrische Bestimmungsmethode des 1,2-Dioxybenzols, des Methylaminomethyl-(3,4-dioxy-phenyl)-carbinols und der  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -(3,4-dioxy-phenyl)-propionsäure*. P. HEINRICH und W. SCHULER, *Helv. Chim. Acta* **31**, 320—30 (1948). — Das von den Verfassern in einer früheren Arbeit (*Helv. Chim. Acta* **30**, 886, 1947) beschriebene  $\alpha$ - (oder  $\beta$ )-naphthalinsulfosaure 4-Nitro-2-chlor-1-diazo-benzol eignet sich vorzüglich zur kolorimetrischen Bestimmung von Dioxybenzolderivaten. Das wasserlösliche, farblose Reagens gibt mit der genannten Stoffgruppe gelbe Farbstoffe, die es ermöglichen, noch 0,05  $\gamma$  der Dioxybenzole pro cm<sup>3</sup> sicher zu erfassen. Die Farbintensität folgt dem BEERSchen Gesetz für Konzentrationen von 0 bis 5  $\gamma$  pro cm<sup>3</sup>. Die Messung der Farbintensität erfolgt mit einem ZEISSschen Stufenphotometer und Filter S 43 oder einem WEGA-Photometer mit einem SCHOTT-Filter GB 12. Bei Verwendung eines LUMETRON-Photometers 400 A und dem Filter Blue 420 müssen jedoch Eichkurven erstellt werden. H. FORSTER

### Allgemeine chemische Technik Technique chimique générale

66.01... *Literaturberichte über Grundoperationen.* Ind. Eng. Chem. 41, 12—64 (1949). — Zu den früher behandelten Gebieten der physikalischen Verfahren der chemischen Industrie (Chimia 2, 126, 1948) sind in den diesjährigen Berichten noch die Kristallisation (ohne die Kristallisationsvorgänge in festen und geschmolzenen Metallen) und die Dynamik der Flüssigkeiten hinzugekommen. (Sonderdrucke dieser Fortschrittsberichte sowie der früher erschienenen können zum Preise von je 50 Cents vom Reprint Department, American Chemical Society, 1155 Sixteenth St., N. W., Washington 6 [D. C.] bezogen werden.)

CH. SCHWEIZER

### Allgemeine anorganische Industrien Industries inorganiques générales

661.183... *Über die Wasserlöslichkeit und die alkalischen und permutoiden Eigenschaften von Aluminiumhydroxyd.* R. FRICKE und H. SCHMÄH, Z. anorg. allg. Chem. 255, 253—68 (1948). — Als Ausgangspunkt für die Untersuchung von hydrolytischen Adsorptionserscheinungen an jungem Al-Hydroxyd wurde zunächst die Löslichkeit in Wasser neu bestimmt; die Löslichkeit ist kleiner als  $10^{-6}$  Mol je Liter Wasser. Die Oberfläche von Al-Hydroxyd zeigt basische Eigenschaften; neutrale Salzlösungen (z. B. KCl,  $K_2SO_4$ ) können auf Zugabe von Al-Hydroxyd pH-Werte bis 9,5 annehmen. Bei der Alterung des Hydroxyds über Böhmmit ( $AlOOH$ ) zu Bayerit ( $Al(OH)_3$ ) verringert sich die Zahl der austauschfähigen Ionen schneller als die adsorbierende Oberfläche. Reines Al-Hydroxyd kann auch zur chromatographischen Kationentrennung herangezogen werden.

A. KOLLER

668.3/4... *Technische Klebemittel.* J. H. WILLS und R. H. SAMS, Ind. Eng. Chem. 41, 81—6 (1949). — Neben dem aus dem tierischen Bindegewebe gewonnenen Leim, der schon im Altertum bekannt war, und den neueren Produkten aus Casein, Stärke und Sojaeiweiß werden in letzter Zeit auch Kunstharze mit großem Erfolg als Klebemittel verwendet. Daneben hat aber auch das anorganische Natriumsilikatkolloid an Bedeutung gewonnen, so daß davon gegenwärtig in den USA über 400 000 Tonnen jährlich als Klebemittel Verwendung finden.

CH. SCHWEIZER

### Metallurgie / Métallurgie

669 : 620.197... *Herstellung metallischer Überzüge durch Aufdampfen im Vakuum.* J. H. NELSON, Metal Ind. 73, 343—5, 369—71, 373 (1948). — Die Herstellung hochwertiger Überzüge von Metall (z. B. Ag, Al) und gewissen anorganischen Stoffen auf Metall und anderen Werkstoffen durch Aufdampfen im Vakuum wird jetzt bereits industriell durchgeführt, insbesondere für spiegelnde Beläge aus Al, Ag, Au, Metallbeläge auf Quarzoszillatoren, Verzinken von Papierfolie für elektrische Kondensatoren. Die Verflüchtigung von Edelmetallen in Gasentladungsröhren ist auf Labor-Verhältnisse beschränkt. Technische Bedeutung besitzt einstweilen nur das Aufdampfen im Vakuum. Die Spiegelbeläge werden oft mit transparenten, dünnen Schutzüberzügen, z. B. von  $MgO$ , versehen, ebenfalls durch Aufdampfen. Wichtig sind ferner die reflexfreien optischen Linsen mit aufgedampfter  $CaF_2$ -Haft. Die Grundlagen der verschiedenen Verfahren werden erläutert. Der zweite Beitrag bringt Beschreibungen von industriellen Anlagen, z. B. mit einfachen Kammern oder mit Vorkammern und Schleusen. Als Anwendungsbeispiele werden u. a. «Sealed Beam»-Autoscheinwerfer sowie Fernschröhen aufgeführt.

A. KOLLER

669.29... *Titan und seine Verbindungen.* Times Rev. Ind. 3, Nr. 25, 22—5 (Februar 1949). — Ti findet heute in großen Mengen als  $TiO_2$ -Pigment in der Anstrichtechnik, in geringen Mengen auch als Legierungsbestandteil in der metallurgischen Technik Verwendung. Wenn es gelingen sollte, Ti auf billigerem Wege auch als Metall zu erhalten (vgl. Chimia 2, 165, 1948), so dürfte es mit Al und Mg in Wettbewerb treten. Ti ist in seiner reinen Form nicht nur dehnbar, sondern auch leicht, fest und korrosionsbeständig. Die hohe Korrosionsbeständigkeit beruht wie beim Al auf der Bildung einer Oxydschicht.

CH. SCHWEIZER

669.71... *Aufschluß von Bauxit mittels dünner Sodaauflösung und Gewinnung reiner Tonerde aus diesen Lösungen.* W. FULDA, Metall (Berlin), Nr. 23—4, 397—9 (Dezember 1948). — Wie Versuche zeigen, kann Bauxit mit guter Ausbeute statt mit NaOH auch mit ca. 10prozentiger Sodaauflösung aufgeschlossen werden und man gelangt so zu reiner Tonerde, die zur Al-Herstellung sich eignet. Die besten Arbeitsbedingungen lauten: 8prozentige Sodaauflösung, die man bei  $200^\circ C$  unter einem Druck von 10—11 at während fünf Stunden einwirken läßt. Die Aufschlußdauer ist fast die gleiche wie beim BAYER-Verfahren, aber man arbeitet mit höherem Druck bei höherer Temperatur. Der lufttrockene Bauxit kann unmittelbar zum Aufschluß verwendet werden. Der Sodagehalt der Lösung bleibt beim Aufschließen wie auch beim Ausrühren unverändert. Das Ausrühren dauert nur zwölf Stunden.

A. KOLLER

669.71.002.68... *Moderne Methoden zum Einschmelzen und zur Raffination von Leichtmetall.* K. SCHNEIDER, Metall (Berlin) 3, Nr. 1—2, 1—10 (Januar 1949). — Die moderne Aufbereitung von Al-Schrott bis zum hochwertigen Werkstoff zerfällt in drei Stufen, nämlich: die mechanische Vorbereitung (mit Einschluß des Sortierens), das Einschmelzen und die Raffination. — Die mechanische Vorbereitung richtet sich nach dem Ausgangsmaterial: Späne werden gemahlen und durch Schleudern entfettet, große Stücke, Flugzeugbruch usw. werden zerlegt oder zerhackt. Nach Möglichkeit werden Fremdmetalle durch Sortieren abgetrennt. Das Einschmelzen erfolgt in der Regel unter Verwendung von Flußmittel oder Abdecksalz. Rotierende Trommelöfen eignen sich zum Einschmelzen von Spänen, Niederschachtöfen mit Elektrodenheizung oder Öfen mit Schmelzbrücke oder Vorherd mehr für Stückschrott. Wichtig ist die Raffination zur Entfernung metallischer wie auch nichtmetallischer Verunreinigungen und Beimengungen durch chemische und physikalische Methoden oder geeignete Kombinationen beider. In Frage kommen hauptsächlich Behandlung mit Flußmitteln, Einleiten von Chlorgas (u. U. in einem kleinen Konverter) zum Entgasen sowie zur Entfernung von Schwebestoffen und Mg, ferner zahlreiche Abwandlungen von Seigerverfahren in Verbindung mit Abstehenlassen oder Vakuumfiltration. Verschiedene Vorschläge stützen sich auf eine Trennung flüchtiger Bestandteile (z. B. Mg oder Zn) durch Vakuumdestillation oder auf die Extraktion von Al oder Begleitstoffen mittels flüchtiger Metalle (z. B. mit Mg, Hg oder Zn), die nachher wieder abdestilliert werden. Die Dreischichtenelektrolyse ist nur unter besonderen Voraussetzungen tragbar. Das Subfluoridverfahren bereitet vorläufig fast unüberwindliche apparative Schwierigkeiten.

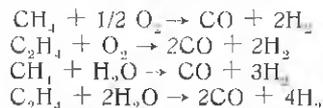
A. KOLLER

669.71.002.68... *Raffination von Leichtmetallschrott mit Quecksilber als Scheidemittel.* W. SCHMIDT, Metall (Berlin) 3, Nr. 1—2, 10—3 (Januar 1949). — Die Entwicklung des Hg-Extraktionsverfahrens wurde aufgenommen im Hinblick auf eine mögliche Gewinnung von Rein-Al aus Leichtmetallschrott oder thermisch hergestellter Al-Vorlegierungen — z. B. Silico-Al — und Verwertung des feinpulverig anfallenden Si zur thermischen Gewinnung von

Mg aus Dolomit. Die Arbeitsweise ist kurz folgende: Das Rohmaterial wird bei 400 °C mit Hg behandelt. Fe und andere unlösliche Stoffe bleiben im Rückstand. Al — und bei der Schrott-Extraktion einige weitere in Hg lösliche Metalle, insbesondere Mg, Cu und Zn — gehen in Lösung. Beim langsamen Abkühlen des flüssigen Amalgams erreicht das relativ schwer lösliche Al zuerst die Sättigungsgrenze, und später erst kommen auch die anderen Metalle zur Ausscheidung. Die einzelnen Fraktionen werden durch Filtrieren getrennt. Das Hg wird durch Destillation zurückgewonnen. Das Hg läßt sich vollständig aus Al entfernen und man erhält Al mit einem Reinheitsgrad von 99,9 %. Die Löslichkeitsverhältnisse in Hg sind noch nicht ganz abgeklärt. Die Entwicklungsarbeiten zum Hg-Verfahren sind 1945 zum Stillstand gekommen. A. KOLLER

### Allgemeine organische Industrien Industries organiques générales

662.763 . . . Die chemische Verarbeitung des Ferngases. H. SACHSSE, Chem.-Ing.-Techn. (neuer Titel der bisherigen Zeitschrift «Angewandte Chemie» Teil B) **21**, 1—6 (1949). — Synthesegas (vgl. *Chimia* **2**, 211, 1948) kann auch aus getrocknetem und von Naphthalin befreitem Kokereisgas (Ferngas) gewonnen werden, indem man alle darin vorhandenen Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff und mit Wasserdampf umsetzt:



Dieses Verfahren liefert ein Synthesegas, das nur noch 0,2 % Methan enthält und unempfindlich gegen den im Ferngas vorhandenen organischen Schwefel ist. Eine allenfalls erwünschte nachfolgende Umsetzung des Kohlenoxydes mit Wasserdampf zu Kohlendioxyd und Wasserstoff kann in unmittelbarem Anschluß an die Kohlenwasserstoffspaltung vorgenommen werden, so daß kein neuer Dampf verbraucht wird. CH. SCHWEIZER

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

667.24 . . . Diffusion von Farbstoffen in Cellulose. T. H. MORRIS, *Textil-Rdsch.* **4**, 39—49 (1949). — Die Absorption aller direktziehenden Substanzen in Cellulosefasern wird durch einen Diffusionsprozeß beherrscht, wobei die Farbmoleküle die Flotte verlassen und sich in der Fasersubstanz anreichern. Dieser Prozeß kann quantitativ durch eine Diffusionskonstante charakterisiert werden. Die Farbstoffe unterscheiden sich aber voneinander nicht nur durch ihre Diffusionsgeschwindigkeit, sondern auch durch ihre Salzempfindlichkeit (oder Substantivität) und Temperaturabhängigkeit. Es wird der Wunsch ausgesprochen, daß in nicht zu ferner Zukunft jeder Farbstoffhersteller quantitative Tabellen der Färbeeigenschaften seiner Produkte veröffentlichen sollte, so wie jetzt Echtheitseigenschaften publiziert werden. CH. SCHWEIZER

677 . . . Acrylnitrilfasern. *Times Rev. Ind.* **3**, Nr. 25, 25 (Januar 1949). — Acrylnitril ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ ), das sowohl in der Industrie des synthetischen Kautschuks als auch in der der Kunststoffe als Ausgangsprodukt dient, wird auch in der Industrie der Textilfasern verwendet. Es spielt nicht nur für die Gewinnung der vollsynthetischen Faserstoffe Vinyon N (*Chimia* **3**, 23, 1949) und Orlon (s. nachstehendes Referat) eine Rolle, sondern auch für die Erzeugung neuer modifizierter Cellulosekunstfasern. Acrylnitril kann sowohl den Reifungsprozeß der zur Herstellung von Viscose dienenden Xanthogenatlösung beschleunigen, als auch die

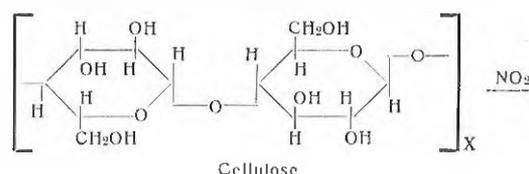
Löslichkeit der erhaltenen Faser über Alkalilöslichkeit bis zur Wasserlöslichkeit modifizieren. Anstatt Acrylnitril der viskosen Celluloselösung vor dem Verspinnen zuzusetzen, kann man auch den fertigen Faserstoff in Gegenwart von Alkalien mit diesem Produkt behandeln. Auf diese Weise wird sowohl der Erweichungspunkt von natürlicher Baumwolle als auch der von regenerierten Cellulosefasern auf 270 °C erhöht; gleichzeitig werden sie färbbar mit Acetat-kunstseidefarbstoffen. Die Veränderung dürfte auf Vernetzung beruhen. CH. SCHWEIZER

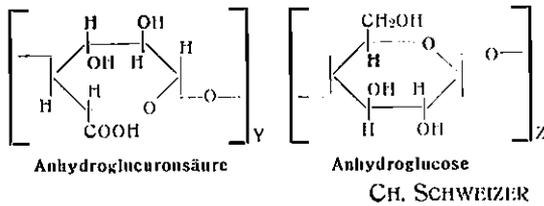
677.47 . . . Eine vielversprechende neue Faser. *Chem. Eng. News* **27**, 24 (1949) und *Science* **4**, Nr. 1, 65 (1949). — «Orlon», ein Polyacrylnitrilprodukt, das zuerst «Fiber A» genannt wurde, soll sowohl in bezug auf Preis als auch auf Verhalten zwischen den billigen Erzeugnissen aus Zellstoff und dem teureren, aber auch wertvolleren Nylon stehen. Es wird ausgehend von Naturgas oder Erdöl erhalten. «Orlon» soll sich durch ausgezeichnete Widerstandsfähigkeit gegen Chemikalien, besonders Säuren, sowie gegen Sonnenlicht und erhöhte Temperaturen auszeichnen. Der Bau eines Werkes im Werte von mehreren Millionen Dollar ist in Angriff genommen worden, so daß die Massenproduktion dieser neuen Kunstfaser in etwa zwei Jahren möglich sein wird. O. KAISER

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

615.41 . . . Die Herstellung und Haltbarkeit von Penicillin-Pulvermischungen. J. BÜCHI und F. O. GUNDERSEN, *Pharm. Acta Helv.* **24**, 31—6 (1949). — Die kombinierte Injektions- und Oberflächenbehandlung von Wunden hat sich schon während des Krieges bewährt. Die für die Oberflächenbehandlung verwendeten Puder eignen sich auch für die Behandlung von infizierten Schleimhäuten (z. B. Nasenhöhle, Rachen). Solche Pulvermischungen bestehen aus Penicillinpräparaten und Milchzucker, Traubenzucker, Magnesiumoxyd, Lycopodium, Trockenserum, Trockenplasma, Sulfathiazol oder Sulfanilamid. Es scheint, daß die beiden Zuckerarten am besten geeignet sind. Behandlung von infizierten Wunden mit Penicillin allein hatte die gleich gute Wirkung wie die kombinierte Penicillin-Sulfonamid-Behandlung. Die Anwendung von Trockenplasma oder Trockenserum wird vielleicht einmal größere Bedeutung erlangen, wenn diese Präparate zugänglicher sein werden. Es werden drei verschiedene Herstellungsvorschriften gegeben, welche unter Vermeidung von Feuchtigkeit während der Herstellung und Aufbewahrung für die Rezeptur genügend haltbare Zubereitungen ergaben. CH. SCHWEIZER

615.46 . . . Oxydation von Cellulose. R. J. KENYON und 3 Mitarbeiter, *Ind. Eng. Chem.* **41**, 2—8 (1949). — In der Textilindustrie entstehen durch Oxydation von Cellulose unerwünschte Schäden. Oxydiert man aber chirurgische Gaze mit  $\text{NO}_2$ , so erhält man ein Produkt, das wie diese verwendet werden kann. Gegenüber der unveränderten Gaze hat es aber den Vorteil, blutstillende Wirkung zu haben und sich im Körper innert sieben bis zwanzig Tagen aufzulösen. Es handelt sich um ein Mischpolymerisat von Anhydroglucose und Anhydroglucuronsäure:





### Kautschuk und Kunststoffe Caoutchouc et autres matières plastiques

678... *Pyrolytische Depolymerisation von Kautschuk zu Isopren*. B. B. S. T. BOONSTRA und G. J. VAN AMERONGEN, Ind. Eng. Chem. **41**, 161—7 (1949). — Kautschuk kann nicht nur aus Isopren aufgebaut werden, sondern durch Abbau Isopren ergeben. Bei einer Cracktemperatur von etwa 750 °C und einem Druck von 10 mm Hg wurde aus rohem Kautschuk 58 % Isopren erhalten. Verschiedene synthetische Kautschuke und Kunststoffe können ebenfalls unter gleichen Bedingungen depolymerisiert werden.

CH. SCHWEIZER

678.77... *Ternäre Polymere von Vinylidenchlorid und Butadien*. C. E. LOWRY und G. W. STANTON, Ind. Eng. Chem. **41**, 146—55 (1949). — Ternäre Mischpolymerisate von wenig Butadien (30 %) und viel Vinylidenchlorid mit Acrylnitril, Vinylchlorid, Vinylacetat, Methylmethacrylat, Äthylacrylat, Styrol, Monochlorstyrol,  $\alpha$ -Methylstyrol oder Isobutylen erwiesen sich als unerwartet gute elastische Stoffe. Durch Variieren der Monomeren können verschiedene thermoplastische und vulkanisierbare Erzeugnisse erzielt werden. Es werden graphische Darstellungen gegeben, aus welchen die physikalischen Eigenschaften aus irgendeiner Zusammensetzung des ternären Gemisches unter den gegebenen Polymerisationsbedingungen vorausbestimmt werden können.

CH. SCHWEIZER

678.77... *Mischpolymerisation bei tiefer Temperatur*. G. B. BACHMANN und 2 Mitarbeiter, Ind. Eng. Chem. **41**, 135—7 (1949). — In jüngster Zeit wird der Emulsionspolymerisation bei niedriger Temperatur erhöhtes Interesse entgegengebracht. Sie bietet gegenüber der Polymerisation in der Masse den Vorteil, daß ihre Geschwindigkeit leichter kontrollierbar, lokale Überhitzung ausgeschlossen und die Qualität der erhaltenen Polymerisate in vielen Fällen besser und gleichmäßiger ist. Solange man Wasser als Dispergierungsmittel verwendete, mußte man bei Temperaturen arbeiten, die oberhalb seines Gefrierpunktes lagen. Es ist nun gelungen, unter Verwendung von Fluorkohlenstoffverbindungen als Dispergierungsmittel die Polymerisation bei Temperaturen von  $-70$  °C und darunter vorzunehmen. Auf diese Weis wurden die Polymerisation von Isobutylen und die Mischpolymerisation von Isobutylen mit Butadien ausgeführt. Der so erhaltene Butylkautschuk zeigte gute physikalische Eigenschaften. CH. SCHWEIZER

679.56... *«Araldit»-Lackharze für den Oberflächenschutz von Metallen*. G. H. OTT, Schweiz. Arch. **15**, 23—31 (1949). — Es ist seit langem bekannt, daß man Äthylenoxyd und Äthylenoxydderivate polymerisieren kann, wobei im allgemeinen Produkte entstehen, die schmelzbar sind, und somit in die Gruppe der thermoplastischen Kunststoffe gehören. Es hat sich nun gezeigt, daß an sich thermoplastische Äthylenoxydderivate, die zum Beispiel durch Kondensation von mehrwertigen Phenolen mit Halogenhydrinen entstehen können, unter Zusatz gewisser Substanzen mehr oder weniger rasch vernetzen und verketteten, wobei harte, unlösliche und unschmelzbare Körper entstehen. Solche, der Polymerisation und nachträglichen Härtung zugängliche Äthylenoxydderivate



können zum Beispiel Verbindungen sein, die an beiden Enden einer Kohlenstoffkette Äthylenoxydgruppen tragen, die das Bestreben zeigen, sich in Gegenwart von geeigneten Härtungsmitteln, besonders bei erhöhter Temperatur, zu hochmolekularen Verbindungen zu vernetzen. Als Härtungsmittel für derartige Körper finden anorganische oder organische Basen, Säureanhydride, Metalle usw. Verwendung. Natur und Menge dieser Härtungsmittel richten sich weitgehend nach den Harzeigenschaften, die man erzielen möchte. Maßgebend für die mechanischen und chemischen Eigenschaften der Endprodukte ist außerdem der Charakter der kettenartigen Bindung zwischen den reaktiven Gruppen. Ganz allgemein kann gesagt werden, daß diese Harze in gesättigtem Zustand über große Oberflächenhärte, sehr gute Elastizitätseigenschaften und vor allem über ein ausgesprochen gutes Haftvermögen an Werkstoffen verfügen. Zu diesen mechanischen Eigenschaften gesellt sich eine weitgehende Beständigkeit gegen eine ganze Reihe von Chemikalien. Ein weiteres, gemeinsames Merkmal ist die Eigenschaft, ohne Abspaltung flüchtiger Reaktionsprodukte, sei es nun Wasser, Formaldehyd oder dergleichen, zu härten. Darin dürfte der Grund liegen, warum der Härtungsprozeß praktisch ohne Volumenverlust vor sich geht. Ein Vertreter dieser Harzklasse ist das «Araldit»-Gießharz Typ B, dem sich dank seiner mechanischen und dielektrischen Eigenschaften in der Elektrizitätstechnik größere und zum Teil neuartige Anwendungsgebiete erschließen. Ein weiterer Vertreter, der «Araldit» Typ I, wird zum Verbinden von Metallen verwendet. Er wird in Form von Stangen oder als Pulver in den Handel gebracht. Dieses Harz wird zwischen die zu verbindenden Metalloberflächen gebracht und anschließend ohne Verwendung von Druck der Heißhärtung unterworfen. Für den Oberflächenschutz von Metallen kommt schließlich das «Araldit»-Lackharz 985 E in Betracht. Eine wesentliche Voraussetzung für die Gewinnung eines Lackharzes mit hohen Dehneigenschaften ist die Verwendung solcher Äthylenoxydderivate, an deren Aufbau möglichst lange Ketten beteiligt sind. Zugleich müssen sie gute Verträglichkeit mit den üblichen Lösungsmitteln aufweisen. Als Härtungsmittel kommen in diesem Fall vorzugsweise Substanzen in Betracht, die praktisch neutral reagieren und in Lacklösungsmitteln gut löslich sind. CH. SCHWEIZER

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

663.4... *Pasteurisation massive de la bière*. M. S. W. PAINE, Ind. Agricol. Aliment. **65**, 293—300 (1948). — On sait que la pasteurisation de la bière en bouteille se faisait pendant un temps relativement longue à une température relativement basse. Des résultats supérieurs ont été obtenus en stérilisant la bière avant la mise en bouteille dans un échangeur à plaques de SELIGMAN. La bière y est exposée en couche mince que pendant quelques secondes à une température relativement élevée (jusqu'à 74 °C). Avec de la bière brune, une température supérieure à 62,5 °C était suffisante pour obtenir une bière complètement stérile, pourvu que cette température fut maintenue pendant douze secondes. Avec des «pale ales», plus délicates que la bière brune, il faut prendre des précautions spéciales pour éviter la formation d'un voile pendant le refroidissement de la bière. Pour empêcher l'évaporation du CO<sub>2</sub> pendant le chauffage, on maintient dans l'échangeur à plaques une pression de quelques atmosphères; une évaporation même temporaire du CO<sub>2</sub> produirait un voile de pasteurisation. Pour les bières du type

«lager», en particulier, on obtient depuis de nombreuses années des bons résultats par stérilisation froide, c.-à-d. en utilisant un filtre à plaques. Ces filtres doivent avoir une texture assez fine pour retenir la levure et les bactéries, mais laisser passer les parties constituantes qu'il est souhaitable de conserver dans la bière. Cette méthode ne semble présenter aucun problème en ce qui concerne la rétention du  $\text{CO}_2$ . Il est évident que le succès de la pasteurisation massive dépend en premier lieu de la stérilisation complète de l'appareil et du matériel.

CH. SCHWEIZER

663.5... *Les eaux-de-vie distillées sous vide*. E. BARBET, Ind. Agricol. Aliment. **65**, 291—2 (1948). — Par distillation sous vide à une température ne dépassant pas  $50^\circ\text{C}$ , on obtient des eaux-de-vie d'un bouquet extraordinairement fin. Ceci semble être dû à une teneur moindre en éthers, en fusels et en aldéhydes. Quant aux parfums délicats, grâce à leur très grande solubilité dans l'alcool, ils sont retenus dans le distillat et ils sont devenus bien plus per-

ceptibles parce qu'ils ne sont plus oblitérés par les mauvais produits que le vide vient de retenir. La distillation sous vide représente également une grande économie en charbon.

CH. SCHWEIZER

664.8... *Der Nährwert von Konserven. Einfluß von Dauer und Temperatur der Lagerung (während 18 und 24 Monaten) auf den Vitamingehalt von technischen Frucht- und Fruchtsaftkonserven*. B. B. SHEFT und Mitarbeiter, Ind. Eng. Chem. **41**, 144—5 (1949). — Wie während den ersten 12 Monaten (Chimia **1**, 234, 1947), so waren auch weiterhin der Gehalt an Ascorbinsäure und Thiamin mehr von der Temperatur als von der Länge der Lagerung abhängig. Der Carotingehalt von Tomatensaft hielt sich während der ganzen Beobachtungsdauer gut. In ganzen Tomaten und Pfirsichen waren die Verluste nach 24 Monaten größer als nach 18 Monaten. Niacin hielt sich während der zweijährigen Beobachtungsdauer ausgezeichnet in Pfirsichen und gut in Tomaten und Tomatensaft. Riboflavin hielt sich sehr gut in Tomaten und Tomatensaft. CH. SCHWEIZER

## Economie    Wirtschaft    Economia

### Die Chemiewirtschaft der Welt im Jahre 1948

Einem Bericht von C. C. CONCANNON (Chem. Eng. News **27**, 14, 1949) entnehmen wir, daß die Produktion an Chemikalien im vergangenen Jahr im Ansteigen war und den Stand von 1938 überschritten hat. Dies trifft nicht nur für die USA zu, über die wir noch besonders berichten werden, sondern auch für die meisten europäischen Länder (Großbritannien, Frankreich, Holland, Schweden, Belgien und die Schweiz), das britische Empire und seine Einflußgebiete (Australien, Neuseeland, Südafrikanische Union, Indien und Kanada) und einige südamerikanischen Republiken (besonders Argentinien, Brasilien und Kolumbien). Dagegen arbeitete im September 1948 die chemische Industrie Italiens nur mit etwa 85 % und die Deutschlands sogar nur mit 62 %. Auch die Ausfuhr der Vereinigten Staaten, Großbritanniens und Frankreichs befanden sich bis im Sommer 1948 im Anstieg, worauf ein Rückschlag erfolgte.

Im allgemeinen scheint eine Rückkehr zu den Vorkriegszahlen erreicht worden zu sein. Dies trifft namentlich für Länder zu, die damals führend waren, mit Ausnahme von Deutschland und Japan. Es wird auch berichtet, daß in andern Gebieten für den Kriegsbedarf errichtete Fabriken geschlossen werden. Immerhin hat aber der Weltverbrauch an Chemikalien stark zugenommen, so daß angenommen werden kann, daß wenigstens der größere Teil der für Kriegsbedürfnisse gebauten Fabriken verwendet, wenn auch nicht voll ausgenützt werden kann.

Im allgemeinen kann gesagt werden, daß Länder, welche in verhältnismäßig wenig andern Ländern erzeugte lebensnotwendige Produkte herzustellen vermochten, oder die ihre eigenen Rohstoffe ausnützen können, sich in bevorzugter Stellung befinden gegenüber jenen, die auf ausländische Rohmaterialien angewiesen sind oder weniger gefragte Produkte erzeugen.

So konnte Kanada während der zehn Jahre, in welchen Chemikalien auf dem Auslandsmarkt sehr gesucht waren, seine chemische Produktion verdreifachen. Sein Chemikalienexport in den Monaten Januar bis September 1948 wird auf 61 611 000 Dollar geschätzt. Eine entsprechende Statistik für 1938 ist nicht vorhanden, doch belief sich die Gesamtproduktion in jenem Jahr auf 25 000 000 Dollar. Der heutige Verkaufswert an Farben, Firnissen und Lacken beträgt 96 % der kanadischen Gesamterzeugung;

er erreichte 60 347 000 Dollar während der ersten acht Monate des Jahres 1948 gegenüber 48 424 000 Dollar im entsprechenden Zeitraum des Vorjahres.

In der Südafrikanischen Union, wo viele neue chemische Fabriken errichtet worden sind, war die Kunstdüngerindustrie vollbeschäftigt. Der einzige Hersteller von Superphosphat ist die African Explosives and Chemical Industries, Ltd., welche ihre Tätigkeit jedes Jahr erweitern konnte. New Clifton Manufactures (Pty.), South Africa, erzeugt zwar eine ganze Anzahl von Chemikalien, doch stellten sie in letzter Zeit hauptsächlich Casein und Caseinprodukte her; diese werden auf Grund eines Abkommens mit dem britischen Ernährungsministerium exportiert. Auch der East African Industrial Research Board wird erwähnt, der Versuche zur besseren Ausnützung verschiedener Naturprodukte durchführt, wie Phosphate, Chinارينde, Pyrethrum, botanische Drogen und Vitamine.

Während die Vereinigten Staaten der größte Erzeuger von Ruß sind, war bisher Großbritannien der größte Abnehmer. Jetzt werden im Vereinigten Königreich zwei Rußfabriken nach amerikanischem Vorbild errichtet. Für die Errichtung dieser beiden Betriebe sind über 5 Millionen Dollar, für ihre Jahresproduktion 70 Millionen Pfund vorgesehen. Gegenwärtig beträgt der Jahresimport aus den USA nahezu 100 Millionen Pfund.

Im Vierjahres-Wiederaufbauplan von Norwegen spielt die Ausdehnung und Modernisierung der elektrochemischen Industrie eine große Rolle; zu den vorgesehenen Zielen gehört auch eine 100prozentige Erhöhung der Stickstoffdüngererzeugung.

In Belgien wurde das Farbstoffdepartement der belgischen Tetre-Gruppe reorganisiert. Sie exportiert jetzt 50 % ihres Ausstoßes, namentlich nach dem Balkan und den skandinavischen Ländern, Lateinamerika, Indien und China. Vor dem Kriege war Belgien kein bedeutender Farbstoffproduzent, und die geringen Exportmengen gingen nach Frankreich, Holland, Großbritannien, Deutschland und der Schweiz.

Die Formaldehydproduktion konnte während und nach dem Kriege trotz Erweiterung der Betriebe mit dem Absatz nicht Schritt halten. Deshalb baut jetzt Brasilien in Curitiba (Parana) eine Fabrik, deren Produktion namentlich zur Herstellung plastischer Massen und von Klebmitteln für Sperrholz in Brasilien selbst benötigt wird.

Die Erzeugung plastischer Materialien und Produkte ist in raschem Steigen begriffen. Obschon hier die USA an der Spitze stehen, entwickelt sich dieses Gebiet auch in andern Ländern zu einer wichtigen Industrie, namentlich in Großbritannien und Kanada. CH. SCHWEIZER

**Die chemische Industrie der USA im Jahre 1948**

Den Jahresberichten der «Chemical and Engineering News» (Nr. 1, 1949) entnehmen wir, daß die Produktion der amerikanischen chemischen Industrie immer noch im Steigen begriffen ist. Der Federal-Reserve-Index, der für die Jahre 1935/39 mit 100 festgelegt wurde, erreichte in den ersten neun Monaten des Jahres 1948 den Stand von 440, gegenüber 432 im Vorjahr. (Der Höchststand während des Krieges betrug 412 im Juni 1945.) Der Rekord des verflossenen Jahres ist zurückzuführen auf fortgesetzte hohe Nachfrage durch die konsumierende Industrie, Realisierung des größten Teils der Nachkriegspläne der chemischen Industrie, Überführung einer Anzahl neuer Verfahren vom Versuchsstadium in den Großbetrieb und wiederum vermehrte Verwendung von Erdöl und Naturgas als Rohmaterialien. Neue Produktionsmöglichkeiten ergaben sich durch die Errichtung neuer Anlagen im Werte von über 2 Millionen Dollar. Man erwartet, daß die Erzeugung an Chemikalien im Gesamtjahr 1948 den Wert von über 2 Billionen Dollar erreicht haben werde, was gegenüber dem Vorjahr einen Zuwachs von wenigstens 10 % bedeutet.

Diese Zunahme ist namentlich der organischen Industrie, in erster Linie der Erdöl und Erdgas verarbeitenden, zu verdanken. In den ersten acht Monaten des Jahres 1948 war die Produktion von Formaldehyd um etwa 20 %, von Äthylenglykol 65 %, von synthetischem Methylalkohol 65 % und von Essigsäureanhydrid 20 % höher als im entsprechenden Abschnitt des Vorjahres. Andere «organische Schwerchemikalien» zeigten entweder eine leichte Zunahme oder konnten wenigstens den Vorjahresstand halten. Ganz besonders in der Textilindustrie konnten die Resultate jahrelanger Forschungen technisch ausgewertet werden, namentlich auf dem Gebiet der Appretur mit Kunstharzen. Auch der Anstrichtechnik brachte die Verwendung neuer Harze zur Verbesserung oder Streckung der Produkte einen neuen Auftrieb, nachdem sie bereits im Jahre 1947 die erste Dollarbillion erreicht hatte. In der Industrie des synthetischen Kautschuks stand das Nieder-temperaturverfahren im Vordergrund, mit welchem eine Verbesserung der Qualität und eine Beschleunigung der Produktion erreicht wurde. Neue und mannigfaltige Verwendungen bedingten eine bedeutende Zunahme der Produktion plastischer Massen, welche auch im Jahre 1949 anhalten dürfte. Intensive Forschungsarbeit auf dem Gebiete der Pharmazeutika ergab die Entwicklung neuer

Heilmittel und die Verbesserung bereits bekannter. Die Penicillinproduktion zeigte in den ersten acht Monaten des vergangenen Jahres eine Zunahme von über 160 %, während sich die des Streptomycins sogar verdreifacht hatte. Der Ausstoß an neuen synthetischen insekten- und keimtötenden Mitteln erreichte eine Steigerung von mehreren hundert Prozent. Auch die Erzeugung von oberflächenaktiven Stoffen erfuhr eine weitere Zunahme.

Bei den anorganischen Chemikalien war die Aufwärtsbewegung weniger ausgesprochen. Einige wenige Schwerchemikalien blieben sogar etwas hinter den Werten von 1947 zurück. Eine deutliche Zunahme des Ausstoßes war aber bei Chlor, Phosphorsäure, Fluorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Natronlauge u. a. festzustellen. Die Stickstoffdüngemittelfabriken waren voll beschäftigt und lieferten ihre Produkte auch an das mangelleidende Ausland.

Im Gegensatz zur Produktion bewegte sich der Außenhandel an Chemikalien auf absteigender Linie, sowohl auf dem Gebiet des Exportes als auch auf dem des Importes. Der Export betrug in den ersten neun Monaten des Jahres 1948 641 500 000 Dollar, was einer Verminderung von 3 % gegenüber dem gleichen Zeitabschnitt des Vorjahres entspricht. Im ersten Halbjahr stand der Export allerdings noch um 1,5 % höher als 1947, so daß also der Rückgang erst im zweiten Halbjahr des verflossenen Jahres eintrat. Dieser Rückgang ist auf die Erholung der chemischen Industrie in verschiedenen kriegsgeschädigten Ländern, namentlich Großbritannien und Frankreich, zurückzuführen. Der Import erreichte in den ersten drei Vierteljahre des Jahres 1948 den Wert von 216 500 000 Dollar, was einer Verminderung von 14 % gegenüber dem Vorjahr entspricht. Immerhin stellt der Außenhandelswert der USA an Chemikalien immer noch ein Mehrfaches des Wertes von 1938 dar.

Mit einigen Ländern war allerdings der Außenhandel angestiegen, so in Asien mit den Philippinen, Japan und Korea. Im britischen Commonwealth war dies nur bei der Südafrikanischen Union der Fall. Dagegen war ein Rückgang im Handel mit Großbritannien, Indien, Australien, Neuseeland, Mexiko, Argentinien, Schweden, Frankreich und andern Ländern festzustellen. Von dieser rückläufigen Bewegung war die Düngemittelindustrie nicht berührt; der Wert ihres Exportes konnte sogar gegenüber dem Vorjahr verdoppelt werden.

Der Rückgang der Einfuhr ist hauptsächlich auf Natriumsulfat, Natriumcyanid, Essigsäure, Rohglycerin und Äthylalkohol zurückzuführen. Dagegen zeigte der Import von Düngemitteln, namentlich von Stickstoffdüngemitteln, ebenso wie der Export, eine Zunahme.

Die Aussichten der amerikanischen chemischen Industrie für das Jahr 1949 werden günstig beurteilt.

CH. SCHWEIZER

**Nouveaux brevets suisses    Neue Schweizer Patente    Nuovi brevetti svizzeri**

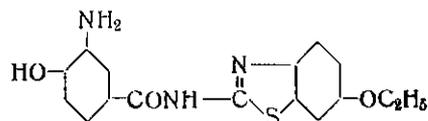
**Farbstoffe**

**1. Metallisierbare Azofarbstoffe**

*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

ZP 252 072 (18. 1. 46) zum HP 245 067. Substantiver Azofarbstoff, Baunwolle aus schwach alkalischem, kupfersulfat- und natriumtartrathaltigem Bad in echten blauvioletten Tönen färbend. Durch Kuppeln von 2 Mol der

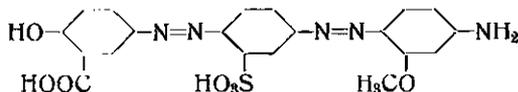
Diazoverbindung der Formel



mit 1 Mol 5,5'-Dioxy-2,2'-dinaphtylamin-7,7'-disulfonsäure in alkalischem Medium.

**ZP 252 276—83** (2. 9. 42 und 12. 7. 43) zum **HP 246 672**. Azofarbstoffe, auf Baumwolle nachgekupfert echte braune Töne. Durch Kupplung von 1,3-Dioxynaphtalin mit einem diazotierten Amin der Benzolreihe einerseits und der Diazoazoverbindung aus tetrazotiertem Benzidin und Salicylsäure andererseits.

**HP 253 712** (26. 7. 45). Azofarbstoff; auf pflanzlichen Fasern nach dem ein- oder zweibadigen Nachkupferungsverfahren sehr waschechte rote Töne. Durch Vereinigen von 2 Mol des Farbstoffes der Formel



mit Phosgen zum Harnstoffderivat.

**HP 253 713** (5. 9. 46). Azofarbstoff; auf Cellulose nach dem ein- oder zweibadigen Nachkupferungsverfahren gut licht- und waschechte violette Töne. Durch Kuppeln von diazotierter 2-Amino-4-äthoxy-benzoesäure mit 2-(4'-Phenoxyphenyl)-amino-5-oxy-naphtalin-7-sulfonsäure.

**HP 254 239** (8. 3. 46). Disazofarbstoff; auf Baumwolle nachgekupfert wasch- und lichtechte Bordeauxtöne. Durch Kuppeln von tetrazotiertem 3,3'-Dioxy-4,4'-diamino-diphenyl mit 1-(4'-Sulfo)-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon und 3-Methyl-5-pyrazolon.

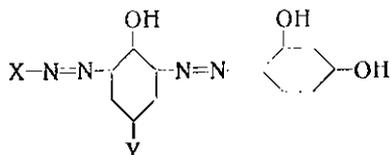
**HP 254 808** (8. 10. 46). Chromhaltiger Azofarbstoff; auf Wolle aus saurem Bad reine, sehr gleichmäßige rotviolette Töne von sehr guten Echtheiten. Durch Behandeln des Farbstoffes 2-Diazo-1-oxy-benzol-4,6-disulfonsäure  $\rightarrow$  5,8-Dichlor-2-oxy-naphtalin mit chromabgebenden Mitteln.

**HP 255 098** (21. 12. 45). Kupferhaltiger Azofarbstoff; auf natürlicher und regenerierter Cellulose wassertropfichte, hervorragend lichtechte, violette Töne. Durch Erwärmen des Disazofarbstoffes aus 1 Mol tetrazotiertem 4,4'-Diamino-3,3'-dimethoxy-diphenyl mit je 1 Mol 2-Oxy-naphtalin-6-sulfonsäure und 2-Oxy-naphtalin-7-sulfonsäure mit ammoniakalischen Kupferverbindungen.

**HP 255 413** (23. 4. 46). Durchführung der an sich bekannten Kupplungen mit Diazoverbindungen aus 3,3'-Dioxy-4,4'-diamino-diphenyl und Kupplungskomponenten, die von Sulfonsäuregruppen frei sind und in Nachbarstellung zu einer HO-Gruppe kuppeln, in Abwesenheit komplexbildender Schwermetalle und in Gegenwart eines aliphatischen Amins. — Das Verfahren wird erläutert anhand von Beispielen zur Herstellung metallisierbarer Polyazofarbstoffe für Baumwolle.

*J. R. Geigy AG., Basel:*

**ZP 252 284—93** (9. 11. 45) zum **HP 246 985**. Polyazofarbstoffe, natürliche und regenerierte Cellulose in braunen bis schwarzbraunen Tönen färbend; beim Nachkupfern Verbesserung der Naß- und Lichtechtheit. Durch Kuppeln von Farbstoffen der Formel

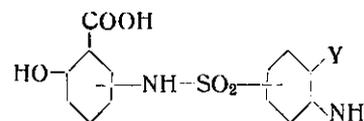


in welcher X den Rest einer Kupplungskomponente und Y  $-\text{SO}_3\text{H}$  oder  $-\text{COOH}$  bedeuten, mit diazotierten Aminoazoverbindungen der Formel  $\text{A}-\text{N}=\text{N}-\text{B}-\text{NH}_2$ , worin A den Rest einer Oxybenzol-o-carbonsäure und B einen ein- oder mehrkernigen Rest der Benzol- oder Naphtalinreihe bedeuten.

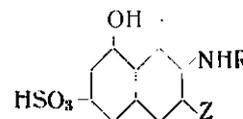
**ZP 253 882/3** (27. 12. 45) zum **HP 248 805**. Metallisierbare Dis- und Trisazofarbstoffe der Pyrazolonreihe; auf

Cellulosefasern nachgekupfert rote bzw. orange echte Töne. Aus 1-Diazo-6-nitro-2-oxy-naphtalin-4-sulfonsäure, Dipyrazolonen und Phosgen, unter Bildung asymmetrischer Harnstoffe.

**HP 253 954** (20. 12. 46). Metallisierbare Monoazofarbstoffe, besonders geeignet für den Chromdruck auf Baumwolle; leuchtende, bläulich rote bis rotviolette, gut naßechte Färbungen von sehr guter Lichtechtheit. Auf tierischen Fasern aus saurem Bad reine blaurote bis rotviolette Töne. Durch Kuppeln diazotierter Amine der Formel



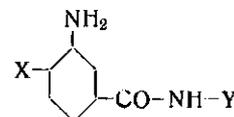
(Y bedeutet  $\text{SO}_3\text{H}$  oder einen Arylsulfonsäurerest der Benzolreihe) mit Verbindungen der allgemeinen Formel



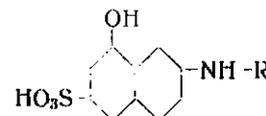
(R = H, Alkyl oder Aryl, Z = H oder  $\text{SO}_3\text{H}$ ).

**ZP 254 147—55** (27. 12. 45) zum **HP 248 806**. Metallisierbare Tris- und Tetrakisazofarbstoffe der Pyrazolonreihe; auf Cellulosefasern nachgekupfert orange und rote echte Töne. Aus 1-Diazo-6-nitro-2-oxy-naphtalin-4-sulfonsäure, Dipyrazolonen aus 1-(4'-Amino-phenyl)-3-methyl-5-pyrazolon und Phosgen bzw. Thiophosgen, und einem Brückenglied aus einem 4,4'-Diamino-diphenyl-, -diphenylharnstoff-, -stilben oder -sulfon, welches Brückenglied noch andere Substituenten tragen kann.

**HP 255 412** (23. 11. 43). Metallisierbare Monoazofarbstoffe; auf Wolle leuchtend rote Töne, durch Nachchromierung ihre Nuance nur wenig ändernd, die Echtheitseigenschaften aber wesentlich verbessernd. Durch Diazotierung von Aminen der Formel



worin X Halogen, eine  $\text{SO}_3\text{H}$ - oder  $\text{SO}_2$ -Aryl-Gruppe und Y einen ein- oder mehrkernigen o-Oxy-carboxy-phenylrest bedeuten, und saure Kupplung mit Amino-oxynaphtalin-sulfonsäuren der allgemeinen Formel

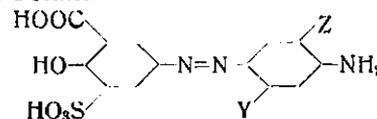


worin R Wasserstoff oder einen Alkylrest bedeutet.

**HP 256 234** (22. 11. 46). o,o'-Dioxy-azofarbstoffe; auf Wolle rotstichig graue Töne; nachchromierbar. Durch Kuppeln von diazotierten 2-Amino-1-phenol-6-sulfonsäuren, die in 4-Stellung einen höhermolekularen Kohlenwasserstoffrest mit 4—8 C-Atomen tragen, mit 1-Carboalkoxyamino-7-oxy-naphtalinen in alkalischem Medium.

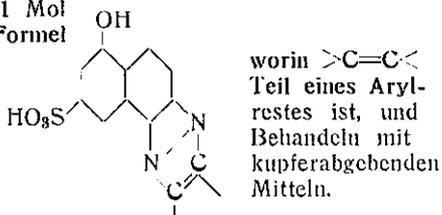
*Sandoz AG., Basel:*

**ZP 252 294—300** (14. 1. 46) zum **HP 247 986**. Disazofarbstoffe, Baumwolle und regenerierte Cellulose gelb bis orange färbend. Durch Verkettung von 2 Mol eines Farbstoffes der Formel

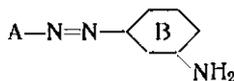


worin Z Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy und Y Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy oder Acylamino bedeuten, mit Phosgen. — Die Färbungen sind sehr gut weiß ätzbar; durch Nachkuppeln, insbesondere in Gegenwart von wasserlöslichen hochmolekularen Polyamidverbindungen, Verbesserung der Wasch- und Lichtechtheit.

**HP 253 479** (13. 12. 46). Kupferhaltige Azofarbstoffe; auf Baumwolle und regenerierter Cellulose blaue bis blaugraue Töne von vorzüglicher Licht-, Wasch- und Wasserechtheit. Durch Kuppeln von 1 Mol tetrazotiertem 3,3'-Dialkoxy-4,4'-diamino-diphenyl mit 1 Mol einer Oxynaphthalinsulfonsäure und mit 1 Mol eines Azins der Formel



**HP 255 411** (2. 7. 43). Metallisierbare Polyazofarbstoffe für Baumwolle und regenerierte Cellulose. Durch Einwirkung einerseits von 1 Mol eines diazotierten Aminoazofarbstoffes der Formel



wobei A den Rest einer Diazo- oder Kupplungskomponente, welcher Rest weder diazotierbare Aminogruppen noch kupplungsfähige Kohlenstoffatome, wohl aber Azogruppen enthalten darf, bedeutet und wobei im Benzolrest B eine Hydroxylgruppe in o-Stellung zur Aminogruppe vorhanden sein muß und B noch weitere Substituenten enthalten kann, und andererseits von 1 Mol einer durch halbseitige Kupplung eines tetrazotierten 4,4'-Diaminodiaryls mit einer 1-Oxybenzol-2-carbonsäure erhaltlichen Zwischenverbindung auf 1 Mol Resorcin.

**HP 255 966** (28. 1. 47). Metallisierbare Azofarbstoffe; auf Wolle im Nachchromierverfahren rotbraune, rote, bordeaux oder violette Töne von meistens vorzüglicher Licht- und guter Naßechtheit. Durch Verestern oder Veräthern in Metallkomplexen von o-Oxy-monoazofarbstoffen aus o-Oxy-diazophenolen bzw. -naphtholen und Resorcin bzw. Resorcyssäure der zur Azogruppe para-ständigen HO-Gruppe und Entmetallisieren der Reaktionsprodukte mit Säuren oder Salzen.

*Imperial Chemical Industries Limited, London:*

**ZP 253 407/8** (5. 1. 46) zum **HP 247 716**. Monoazofarbstoffe; auf Wolle nach dem Chromatverfahren helle Bordeauxtöne, hervorragend naß- und lichtecht. Durch Kuppeln von diazotiertem 4-Chlor-2-aminophenol-6-sulfonsäure mit 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carboxy-m-xylylid bzw. -o-chloranilid.

## 2. Andere Azofarbstoffe

*Imperial Chemical Industries Limited, London:*

**HP 252 136** (28. 8. 45). Monoazofarbstoff, auf Celluloseacetatseide aus neutralem Bad scharlachrote Töne mit guten Echtheiten gegen Naßbehandlung und Licht, sowie guter Ätzbarkeit; auch geeignet zum Drucken. Durch Umsetzen von N-β-Oxyäthyl-N-β'-phenyläthylanilin, diazotiertem p-Nitroanilin und einem Sulfurierungsmittel, derart, daß die Oxyäthylgruppe verestert wird und der Diazoest in 4-Stellung zum tertiären N-Atom tritt.

**HP 252 357** (18. 7. 46). Trisazofarbstoff, Leder in äußerst gleichmäßigen, hellorangebraunen Farbtönen von guten Echtheitseigenschaften und guter Beständigkeit gegen

pH-Veränderungen färbend. Durch Kuppeln von 1 Mol (4'-Sulfo)-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon in saurem Medium mit 1 Mol tetrazotiertem Benzidin und Weiterkuppeln der Diazoazoverbindung in alkalischem Medium mit 1 Mol der Monoazoverbindung aus 1 Mol diazotierter Anilin-2,5-disulfonsäure und 1 Mol m-Phenylendiamin.

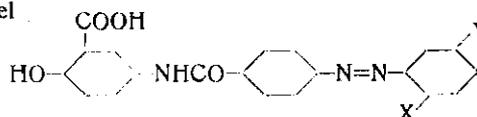
**ZP 252 479** (7. 5. 45) zum **HP 247 442**. Azofarbstoff, Baumwolle in hellgelben Tönen von guten Echtheitseigenschaften gegen Waschen und Kochen anfärbend. Durch Erhitzen von Di-(chloromethyl)-4,4'-(6-methylbenzthiazyl-2)-azobenzol mit Tetramethylthioharnstoff.

**HP 252 531** (25. 7. 46). Monoazofarbstoff, auf Celluloseacetat- und Polyamidfasern aus neutralem, salzhaltigem Bad hellgelbe Töne von guter Naß- und Lichtechtheit und leichter Ätzbarkeit; auch geeignet zum Druck auf Celluloseacetat. Durch Umsetzen von diazotiertem p-Aminophenyl-β-oxyäthyläther, 2-Oxydiphenylenoxyd und einem Sulfatierungsmittel, derart, daß die Oxyäthylgruppe in die Schwefelsäureestergruppe übergeführt wird und der Diazoest in 1-Stellung des Diphenylenoxydkernes tritt.

**HP 252 532** (8. 8. 46). Trisazofarbstoff, Leder in gleichmäßigen, hellen orangebraunen Tönen von guten Echtheiten färbend. Durch Kuppeln der Diazoazoverbindung aus 1 Mol tetrazotiertem Benzidin und 1 Mol Salicylsäure mit der Monoazoverbindung aus diazotierter Anilin-2,5-disulfonsäure und Resorcin.

*Sandoz AG., Basel:*

**HP 253 478** (29. 5. 46). Disazofarbstoffe; auf Baumwolle und regenerierter Cellulose rote, bordeaux, violette oder blaue Töne mit guter Lichtechtheit. Auf der Faser diazotiert und mit β-Naphthol entwickelt bessere Echtheiten. Durch Kuppeln der Diazoazoverbindung des Amins der Formel



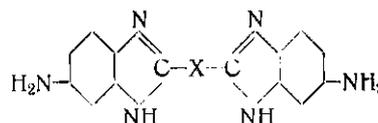
(X = Alkyl, Alkoxy oder Acylamino, Y = H, Alkyl oder Alkoxy) mit 2-(4'-Amino-benzoylamino)-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure.

*J. R. Geigy AG., Basel:*

**HP 253 714** (31. 10. 46). Azofarbstoffe; auf Cellulose klare Rottöne von sehr guter Lichtechtheit und guten Naßeigenschaften. Durch Umsetzen von 2 Mol eines Aminoazofarbstoffes der Formel  $R_1-N=N-R_2-NH_2$ , worin  $R_1$  den Rest einer O-Acyl-1-amino-8-oxy-naphthalin-3,6- bzw. -4,6-disulfonsäure und  $R_2$  den Rest eines in p-Stellung zur Aminogruppe kuppelnden primären Amins bedeuten, mit 1 Mol einer mono- oder polynuklearen aromatischen Verbindung, die zwei nicht o-ständige primäre Aminogruppen aufweist, z. B. Phenylendiamine, Benzidine, Tolidine, Dianisidine, Diaminostilbene usw., mit Phosgen, Thiophosgen oder Schwefelkohlenstoff, bis zur völligen Umsetzung der Aminogruppen, und Abspaltung des Acylrestes der O-Acylgruppe.

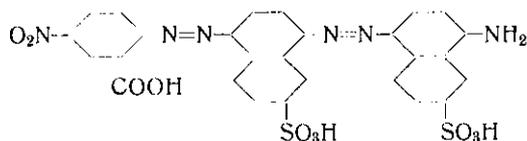
*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

**ZP 253 877/8** (14. 12. 45) zum **HP 246 476**. Azofarbstoffe; auf Baumwolle aus alkalischem Bad orange Töne. Durch Kuppeln der Tetrazoverbindung des Diamins der Formel



(X =  $-CH=CH-$  bzw.  $-CH_2 \cdot CH_2-$ ) mit 1-(3'-Aminophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure.

**ZP 254 711** (29. 1. 46) zum **HP 244 601**. Trisazofarbstoff; auf Baumwolle kochechte graue Töne. Durch Vereinigen des diazotierten Disazofarbstoffes der Formel



in alkalischem Medium mit dem ternären Kondensationsprodukt aus 1 Mol Cyanurchlorid, 1 Mol J-Säure, 1 Mol 1-Aminobenzol-3-sulfonsäure und 1 Mol 1-Aminobenzol.

**HP 254 805** (4. 10. 45). Monoazofarbstoff; auf Wolle aus saurem Bade naß- und lichtechte blaustichig rote Töne. Durch Kuppeln von diazotiertem 4,4'-Dichlor-2-amino-1,1'-diphenyläther mit 2-Amino-8-oxy-naphthalin-6-sulfonsäure.

**HP 254 806** (26. 7. 46). Monoazofarbstoff; auf Wolle essigsauer gefärbt reine, blaustichig rote Töne. Durch Kuppeln von diazotierter 4'-Methyl-2-amino-1,1'-diphenylsulfon-4-sulfonsäure mit 2-Amino-6-methoxy-naphthalin.

**HP 254 807** (27. 9. 46). Disazofarbstoff; auf Baumwolle grünstichig gelbe Töne, welche sich durch hervorragende neutrale und alkalische Ätzbarkeit auszeichnen. Durch Kuppeln von diazotierter 4-(4'-Aminobenzoyl-amino)-4'-oxy-3'-carboxy-1,1'-azobenzol-5'-sulfonsäure mit 1-(3'-Nitro)-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.

### 3. Anthrachinon-Küpenfarbstoffe

*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

**ZP 252 074** (24. 6. 43) zum **HP 243 843**. Küpenfarbstoff, auf Baumwolle blaustichige Bordeauxtöne. Durch Umsetzen von 1 Mol eines funktionellen Derivates der 1,5-Diaminoanthrachinon-2,6-dicarbonsäure mit 2 Mol 2-Amino-3-bromanthrachinon und Behandeln des Produktes mit schwefelabgebenden Mitteln, die beidseitig den Ersatz eines Bromatoms durch eine Mercaptogruppe erlauben, und mit Mitteln, die einen Thiazolringschluß zu bewirken instande sind.

**HP 252 533** (3. 8. 44). Küpenfarbstoff, auf Baumwolle sehr echte, nach dem Abseifen leuchtende Rosatöne. Durch Umsetzen von 1-Amino-4-benzoyl-aminoanthrachinon mit einem funktionellen Derivat der in 4-Stellung durch eine N-Dimethylsulfamidgruppe substituierten Benzol-1-carbonsäure.

**HP 253 257** (12. 2. 46). Anthrachinonküpenfarbstoff; auf Baumwolle klare rotorange Töne. Durch Umsetzen eines funktionellen Derivates der 1-Amino-4-cyan-anthrachinon-2-carbonsäure mit 1-Amino-5-benzoylamino-anthrachinon.

**ZP 255 319—22** (27. 7. 45) zum **HP 249 377**. Küpenfarbstoffe; auf Baumwolle und regenerierter Cellulose echte, gelbe, graue oder braunorange Töne. Durch Umsetzen von 1 Mol einer Benzanthron-dicarbonsäure mit 2 Mol eines Amino-anthrachinonderivates (+ **255 322**; mit 1-Mercapto-2-amino-anthrachinon und nachfolgendem Ringschluß zum Di-thiazol).

**ZP 255 323** (16. 11. 45) zum **HP 249 378**. Küpenfarbstoff; auf Cellulosefasern lichtechte blaugrüne Töne. Aus 2 Mol 1-Amino-anthrachinon und 1 Mol eines funktionellen Derivates der Anthrachinon-1(N),2'-2(N),1'-dihydroazin-3,3'-dicarbonsäure.

*Imperial Chemical Industries Limited London:*

**HP 252 534** (2. 3. 46). Küpenfarbstoff, auf Baumwolle kräftige grünlichgraue bis schwarze Töne. Durch Umsetzen

von Dibenzanthron in schwefelsaurer Lösung und in Gegenwart einer Molybdänverbindung mit Hydroxylamin.

**HP 253 013** (18. 10. 46). Küpenfarbstoff, auf pflanzlichen Fasern bordeauxrote Töne, gegen Kochen mit Alkali und Chlor beständig. Durch Umsetzen von 5-Amino-1,4-dibenzoylamino-anthrachinon mit einem sich von der 1-Nitroanthrachinon-2-carbonsäure ableitenden Acylierungsmittel.

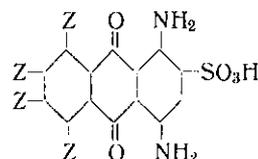
**HP 256 235** (14. 8. 45). Küpenfarbstoff; auf Baumwolle helle, grünlichblaue Töne. Durch Acylierung von 2-Amino-3,4-phthaloyl-acridon mit p-n-Butylsulfonyl-benzoylchlorid bis zur Bildung von 2-p-n-Butylsulfonyl-benzoylamino-3,4-phthaloylacridon.

### 4. Saure Anthrachinonfarbstoffe

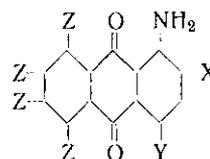
*Sandoz AG., Basel:*

**ZP 251 283—90** (19. 10. 44) zum **HP 246 258**. Saure Anthrachinonfarbstoffe, Wolle, Seide und Superpolyamidfasern in lebhaften grünlich-blauen Tönen färbend. Durch Kondensation von 1-Amino-4-bromanthrachinon-2,6- oder -2,7-disulfonsäure mit einem Aminocyclohexan.

**HP 253 955** (10. 10. 46). Anthrachinonfarbstoffe der Formel

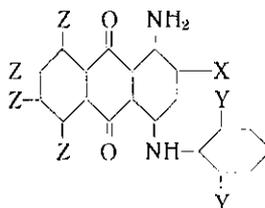


worin ein oder zwei Z Halogen, die andern Z Wasserstoff darstellen. Auf Wolle, Seide und Polyamiden überraschend echte reine violette Töne. Durch Kondensation von Anthrachinonverbindungen der Formel



worin X = Cl, Br oder SO<sub>3</sub>H, Y = Cl oder Br, ein oder zwei Z Cl oder Br und die andern Z Wasserstoff bedeuten, mit einem Säureamid, Verseifung des Kondensationsproduktes und, sofern X Halogen ist, dessen Ersatz durch eine Sulfogruppe.

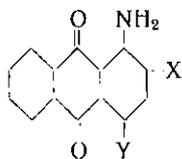
**HP 254 809** (26. 7. 46). Saure Anthrachinonwalfarbstoffe; auf Wolle, Seide und Superpolyamidfasern lebhaft, gut wasch-, walf- und lichtechte Töne. Durch Einwirkung halogenierender Mittel auf Anthrachinonabkömmlinge der Formel



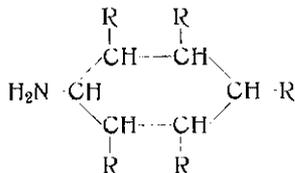
worin X Halogen oder eine Sulfogruppe, Y Alkylreste, wobei der Arylaminorest noch weiter durch Alkyl oder Halogen substituiert sein kann, und ein Z eine Sulfogruppe, die andern Z Wasserstoff bedeuten. In den Fällen, wo X Chlor oder Brom bedeutet, wird dieses Halogen mittels Alkalisulfid durch die Sulfogruppe ersetzt.

**HP 255 968** (5. 7. 46). Saure Anthrachinonfarbstoffe; auf neutralem oder saurem Bad auf tierischen und künstlichen Fasern besonders lebhaft, schweiß-, wasch- und walf-

echte Töne; sehr gleichmäßiges Aufziehvermögen. Durch Kondensation von Verbindungen der Formel

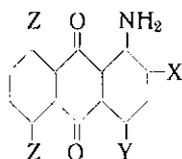


worin X Chlor oder Brom oder eine Sulfogruppe und Y Chlor oder Brom bedeuten, mit hydroaromatischen Aminen der Formel

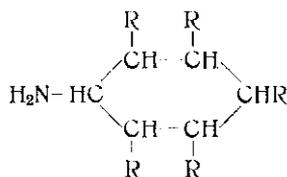


worin R für Methyl oder Äthyl oder Wasserstoff steht und mindestens zwei R Alkylgruppen sein müssen. — In den Fällen, wo X Halogen ist, wird dieses noch durch die Sulfogruppe ersetzt.

**HP 255 969** (5. 7. 46). Saure Egalisierungsfarbstoffe der Anthrachinonreihe; auf tierischen und künstlichen Fasern besonders lebhaft, rein blaue Nuancen mit guter Licht-, Wasch- und Schweißechtheit. Durch Kondensation von Aminoanthrachinonderivaten der Formel



worin X Chlor, Brom oder  $\text{SO}_3\text{H}$ , Y Chlor oder Brom, ein Z  $\text{SO}_3\text{H}$  und das andere Z Wasserstoff bedeuten, mit hydroaromatischen Aminen der Formel



worin R für Wasserstoff, Methyl oder Äthyl steht. — In den Fällen, wo X Halogen ist, wird dieses noch durch die Sulfogruppe ersetzt.

*Imperial Chemical Industries Limited, London:*

**ZP 252 301** (6. 10. 43) zum **HP 243 337**. Anthrachinonfarbstoff, Wolle in tiefbraunen Tönen von ausgezeichneten Echtheitseigenschaften färbend. Durch gleichzeitige oder aufeinanderfolgende Oxydation und Sulfonierung von 2-Brom-4-p-benzolazoanilin-1-benzoylamino-anthrachinon, derart, daß zwei Sulfogruppen in das Molekül eintreten.

**HP 254 810** (4. 12. 46). Anthrachinonfarbstoff; auf Wolle naß- und lichtechte braune Töne. Durch Sulfonieren und hierauf Benzoylieren von 1-Amino-4-p-benzol-azo-anilino-2-methylantrachinon, derart, daß zwei Sulfogruppen eingeführt werden und eine Benzoylgruppe in die Amino-gruppe eintritt.

**HP 256 521** (29. 1. 47). Wollfarbstoff; auf tierischen Fasern aus neutralem oder saurem Bad gelblichbraune Töne von guter Wasch-, Walk-, Schweiß- und Lichtechtheit. Durch Monoacetylieren von 1,4-Di- $\beta$ -naphthyl-aminoanthrachinon, Schließen des Ringes zum entsprechenden Carbazol und Sulfonieren derart, daß zwischen ein und zwei Sulfogruppen pro Molekül eingeführt werden.

## 5. Andere Farbstoffe

### a) Acetat-kunstseide-Farbstoffe

*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

**HP 253 480** (13. 1. 44). Anthrachinonfarbstoff; auf Acetat-kunstseide kräftige lichtechte blaue Töne. Durch Einführung der Mercaptogruppe in die 2-Stellung von 1-Amino-4-anilido-anthrachinon und deren Überführung zur Oxyäthylthioäthergruppe.

**HP 255 099** (15. 10. 46). Herstellung des bekannten Acetat-kunstseidefarbstoffes 1-Amino-2-methoxy-4-oxy-anthrachinon, durch Behandeln eines 1-Amino-2-halogen-4-oxy-anthrachinons mit ätzalkalischem Methanol.

**HP 255 967** (28. 6. 46). Anthrachinonfarbstoff; auf Acetat-kunstseide rein blaue Töne von hervorragender Lichtechtheit. Durch Unsetzen von 1,4-Diamino-anthrachinon-2-aldehyd mit Anilin zum entsprechenden Azometilin.

### b) Pflanzenfarbstoffe

*J. Bibby & Sons Limited, Liverpool, und Thomas Barton Mann, Upton-Wirral (Großbritannien):*

**HP 253 715** (24. 11. 43). Verfahren zum Isolieren von Pflanzenfarbstoffen wie Flavine, Chlorophylle und Carotine aus pflanzlichem Rohmaterial mit Hilfe von Knochenmehl unter Ausnützung von dessen selektivem Adsorptionsvermögen.

## Körperfarben, Anstriche, Bindemittel

### 1. Körperfarben

*Sandoz AG., Basel:*

**HP 254 240** (30. 11. 45). Verfahren zum Färben von Aluminiumpulver, durch Behandeln von mit einer Aluminiumoxyd- bzw. -oxyhydratschicht versehenem Aluminiumpulver mit einem Oxyd bzw. Hydroxyd eines mehrwertigen Metalls und einem Farbstoff, der mit diesem Oxyd bzw. Hydroxyd fällbar oder verlackbar ist.

*A. Frautschi & L. Monney, Biel:*

**HP 254 539** (7. 10. 46). Masse, geeignet zur Herstellung von Leuchtzeichen für Zifferblätter, enthaltend einen lumineszierenden Stoff und einen festen, durchsichtigen, alkohollöslichen Stoff, z. B. Kollodium.

### 2. Anstriche

*«Fides» Gesellschaft für die Verwaltung und Verwertung von gewerblichen Schutzrechten m. b. H., Berlin:*

**ZP 249 557** (24. 12. 41) zum **HP 236 392**. Verfahren zur Herstellung von hochwertigem Dicköl, durch Beimischen von Holzöl zu eingedicktem Leinöl und Aussetzen des Gemisches bei Temperaturen unter  $100^\circ\text{C}$  in Abwesenheit von Sauerstoff einer stillen elektrischen Entladung, solange, bis auch das Holzöl eingedickt ist.

*N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag:*

**HP 252 138** (21. 3. 46). Verfahren zur Herstellung von nicht gelatinierenden Asphaltbitumen-Lösungen mit einem Penetrationsindex von über + 1, durch Vermischen von Bitumen mit einem pflanzlichen oder tierischen Wachs und einem Lösungsmittel.

*Pietro Rizzi, Milano:*

**HP 253 258** (29. 1. 45). Verfahren zur Herstellung trocknender Öle aus Ölen, welche Triglyceride von HO-Gruppenhaltigen Fettsäuren enthalten, durch Abkühlung derselben zwecks Ausfällung und Abtrennung der gesättigten

Fettsäureglyceride und katalytische Dehydrierung der zurückgebliebenen Oxyfettsäure-Triglyceride.

*Jiri Materna, Prag:*

**HP 253 259** (23. 4. 46). Als Ersatz für Manila-Kopal geeignetes helles bis farbloses, licht- und luftbeständiges, hartes, glasartiges Kondensationsprodukt mit einer Säurezahl von höchstens 20. Durch Umsetzung bei erhöhter Temperatur, z. B. 280–300 °C; eines Nadelbaumharzes mit Pentaerythrit und Kondensation des entstandenen Produktes unter Vermeidung von Luftzutritt und in Anwesenheit eines Katalysators mit Phtalsäureanhydrid und nachfolgender rascher Abkühlung auf eine Temperatur unterhalb 150 °C.

*Ernst Lips, Zürich:*

**HP 255 100** (22. 2. 47). Trockenmischung, verwendbar zur Herstellung einer als Anstrichmittel brauchbaren, wasserhaltigen, plastischen Masse, welche Mischung wenigstens einen das Erhärten der plastischen Masse bewirkenden Bestandteil und einen das Einsinken oder Verlaufen des fertiggestellten, aber noch nassen Anstrichs verbindenden Bestandteil enthält, und welche Mischung frei ist von Bestandteilen, welche das Abbinden des in der Mischung enthaltenen Gipses mit Wasser verzögern.

*R. Golay-Brunner, Lausanne:*

**HP 255 414** (9. 11. 46). Caseinlack. Durch Lösen einerseits von Casein in einer konzentrierten organischen Säure und andererseits eines Harzes in einem Alkohol und Vermischen dieser Lösungen. Bleibt über ein Jahr haltbar; mit dem Lack hergestellte Anstriche widerstehen Regen und Sonne.

### 3. Bindemittel

*Prof. Dr. A. Schmid, Basel:*

**HP 249 379** (30. 6. 44). Verfahren zur Härtung flüssig kondensierter Kunstharzleime, indem diesen sauer reagierende Härter, welche in einem wasserunlöslichen und mit den Kunstharzleimen mischbaren Lösungsmittel hohen Siedepunktes gelöst sind, zugesetzt werden.

*L'Imprégnation (S. à r. l.), Clichy:*

**HP 251 881** (5. 2. 46). Verfahren zur Herstellung von beständigen Öl-in-Wasser-Emulsionen von großer Feinheit und Beständigkeit, durch Einführen des Öles in dünnem Strahl und unter Rühren in eine wässrige, einen Emulgator enthaltende und erwärmte Flüssigkeit. — Verwendung: Wasserfarben, Fixierung von Pigmenten, Formen von Gießereisand.

*General Color Société Anonyme, Anderlecht-Bruxelles:*

**HP 252 137** (28. 3. 46). Verfahren zum Trocknen von Anstrichen auf Basis von trocknenden Ölen, durch Einwirkung von infraroten Strahlen in einer an Sauerstoff oder Ozon angereicherten Atmosphäre.

*Stidsvigs & Hälsingborgs Limfabriker Aktiebolag, Hälsingborg:*

**HP 252 358** (25. 3. 46). Bindemittel, geeignet zum Leimen und zur Herstellung von Kitt, Spachtel- und Preßmassen, enthaltend ein Melaminharz und ein aus Sulfitablage erhaltenes Ligninprodukt.

*Werner Ott und Karl Danegger, Wabern/Bern:*

**HP 253 481** (29. 4. 47). Klebmittel zum Kleben von organischen Materialien, wie Holz, auf steinartiges Material, enthaltend Eiweißkörper, Zement und einen alkalisch reagierenden Stoff.

*N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag:*

**HP 254 811** (5. 11. 46). Asphaltbitumen enthaltende Mischungen; durch Behandeln von asphaltische Öle und fette Öle enthaltenden Mischungen mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen bei erhöhter Temperatur. — Besitzen große Elastizität und hohe Temperaturbeständigkeit; sind verwendbar in der Papier-, Karton- und Textilindustrie, in der Baumaterialindustrie, im Straßen- und Wasserbau usw.

*Bata, národní podnik, Zlín (Tschechoslowakei):*

**HP 255 101** (18. 7. 46). Klebstoff, besonders geeignet zur Bereitung von trockenen, durch Befenchten klebrig werdenden Aufstrichen (z. B. für Briefmarken, Umschläge aller Art, Einlegebrandsohlen von Schuhen); durch Mischen von wasserlöslichen Kondensationsprodukten aus Formaldehyd und Diamiden schwacher kohlenstoffhaltiger dibasischer Säuren mit Knochenleim und kleinen Mengen von Ammoniumcarbonat und einer starken Base in wässrigem Medium.

*Dr. M. Landecker, Kölliken:*

**HP 255 970** (28. 9. 42). Wasserlöslicher Klebstoff. Durch Behandlung einer durch saure Kondensation hergestellten Lösung des Kondensationsproduktes aus Carbamiden und Formaldehyd mit Alkalien in der Hitze, um ein Wasserunlöslichwerden des Kondensationsproduktes zu verhindern.

*R. A. W. Tillmann, Solna (Schweden):*

**HP 255 971** (10. 7. 46). Verfahren zur Verhinderung von Luftverlusten bei Luftschläuchen. Durch Einführen eines kolloidalen, irreversibel koagulierenden Hydrosols, das Teilchen eines Materials von ungefähr gleicher Beschaffenheit wie das Schlauchmaterial und ein für letzteres unschädliches Stabilisierungsmittel enthält. — Entstehende Leckstellen werden durch Koagulation des aus dem Schlauch ausgepreßten Hydrosols abgedichtet.

### Kunstseide

*Bata AG., Zlín:*

**HP 252 328** (5. 1. 45). Verfahren zum Abziehen und Nachbehandeln von trocken versponnenen Viscosekunstfasern, bei welchem das Faserbündel nach Verlassen des Spinnschachtes durch mit Salzlösung gespeiste Ejektoren abgezogen, in mit Salzlösung gefüllten Rinnen gewaschen, dann über ein System von Fadenbremsen geleitet und gleichzeitig mit Salzlösung im Gegenstrom behandelt wird.

*Imperial Chemical Industries Limited, London:*

**HP 255 374** (22. 2. 46). Neuer hochpolymerer Ester, geeignet zur Herstellung von textilen Fasern mit längs der Faserachse orientierten Molekülen. Durch Erhitzen eines Gemisches von 1 Mol Diphenyl-4,4'-dicarbonsäure oder eines ihrer funktionellen Derivate, z. B. Äthyl-diphenyl-4,4'-dicarboxylat, und mindestens 1 Mol Hexamethylenglykol unter solchen Bedingungen, daß mindestens während der Endphase der Reaktion sowohl die flüchtigen Nebenprodukte als auch das überschüssige Glykol entfernt werden; das Erhitzen erfolgt solange, bis aus dem geschmolzenen Produkt gebildete Fäden sich durch Kaltziehen zu brauchbaren Fasern ausziehen lassen.

*Algemeene Kunstzijde Unie N. V., Arnhem:*

**HP 255 925** (14. 1. 47). Verfahren zur Herstellung von Kunstseide, bei welchem ein Viscosefaden auf seinem Wege zwischen zwei Walzen verstreckt wird und dabei ein heißes Flüssigkeitsbad passiert, derart, daß er während des Gehens durch letzteres sich auf einem frei drehenden, teilweise in diesem heißen Flüssigkeitsbad untergetauchten Rade befindet.

E. MEYER

## Energiequellen für die chemische Industrie

In den letzten Jahren werden immer mehr Stimmen laut, die auf die kritische Versorgungslage im Energiesektor hinweisen, und nachdem die chemische Industrie im Wirtschaftsleben der Schweiz eine dominierende Stellung einnimmt, war es von Interesse, die dieser Industrie zur Verfügung stehenden Energiequellen in einer Artikelserie von Sachverständigen beleuchten zu lassen. In Erwartung der industriellen Auswertung der Atomenergie, die im ersten Artikel von Herrn Dr. DUBS behandelt wird, sind wir vorerst noch auf Wasser, Kohle, Gas, Erdöl und Elektrizität angewiesen, wie die Ausführungen von Herrn Ing. ZEHNDER zeigen. Die Artikelreihe wird fortgesetzt.

Redaktion

### Die Atomkernreaktion als Energiequelle

Von Dr. sc. techn. WERNER R. DUBS, dipl. Masch.-Ing. ETH, Zürich

Seitdem es gelungen ist, die gewaltigen Energiemengen des Atomzerfalls in sogenannten Kernreaktoren in technisch gut beherrschbarer Form zu erschließen, eröffnet sich ein neuer Weg, der geeignet sein kann, den Bedarf an Energie für alle Zeiten zu befriedigen. Die Möglichkeit der Energiegewinnung durch Umwandlung von Materie, ein Prozeß, der in der Kettenreaktion des Urans selbständig abläuft, wurde bereits im Jahre 1905 durch den Physiker A. EINSTEIN erkannt. Als eine Folgerung der Relativitätstheorie formulierte er den fundamentalen Satz von der Gleichwertigkeit von Materie und Energie. Die Masse stellt nur eine besonders konzentrierte Form von Energie dar, es muß daher grundsätzlich möglich sein, Materie in mechanische Arbeit, Wärme oder Strahlung zu verwandeln und auch umgekehrt Energie in Materie überzuführen.

Während bekanntlich nach der klassischen Mechanik die kinetische Energie eines materiellen Punktes gegeben ist durch:

$$E = \frac{m}{2} v^2 \quad (1)$$

lautet nach der Relativitätstheorie der entsprechende Ausdruck:

$$E = \frac{m_0 \cdot c^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} = m \cdot c^2 \quad (2)$$

worin:

$m_0$  = Ruhemasse  
 $v$  = Geschwindigkeit  
 $c = 3 \cdot 10^{10}$  cm/s = Lichtgeschwindigkeit im Vakuum

Die Masse  $m$  eines mit der Geschwindigkeit  $v$  bewegten Teilchens berechnet sich zu:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \quad (3)$$

Diese Beziehung, nach der die Masse eines bewegten Teilchens mit der Geschwindigkeit zunimmt, ist durch das Experiment sehr gut bestätigt worden. Entwickelt man den Ausdruck (2) nach einer binomischen Reihe, so folgt:

$$E = m_0 \cdot c^2 + \frac{m_0}{2} v^2 + \frac{3}{8} m_0 \cdot \frac{v^4}{c^2} + \dots \quad (4)$$

Das erste Glied dieser Reihe enthält die Geschwindigkeit  $v$  nicht, es kommt also nicht in Betracht, wenn es sich um die Frage handelt, wie die Energie eines Massenpunktes von seiner Geschwindigkeit abhängt. In der klassischen Mechanik wird allein das zweite Glied berücksichtigt, die weiteren Glieder sind gegenüber diesem Glied stets sehr klein, solange  $\left(\frac{v}{c}\right)^2$  gegenüber 1 klein ist. Damit ist dem ruhenden materiellen Teilchen ( $v=0$ ,  $m=m_0$ ) die Energie zugeordnet:

$$E = m_0 \cdot c^2 \quad (5)$$

d. h. die träge Masse eines Körpersystems ist ein Maß für seine Energie. Eine Energieänderung  $\Delta E$  eines Systems zieht eine Massenänderung  $\Delta m$  nach sich, derart, daß

$$\Delta m = \frac{\Delta E}{c^2} \quad (6)$$

Die Materie wird damit zum Sonderfall räumlich verdichteter Energie. Schon eine sehr kleine Masse verkörpert einen enorm großen Energiebetrag. Setzt man im Äquivalenztheorem die Masse in g, die Lichtgeschwindigkeit in cm/s ein, so erhält man die Energie in erg. Diese Energieeinheit des physikalischen Maßsystems läßt sich in den technischen Einheiten ausdrücken durch Einführen folgender Umrechnungsfaktoren<sup>1</sup>:

<sup>1</sup> W. DUBS, Die physikalischen Grundlagen der Atomenergie-Anlage, Schweiz. Bauzeitung 128, Nr. 9 und 10 (1946).

$$1 \text{ erg} = 2,778 \cdot 10^{-14} \text{ kWh}$$

$$1 \text{ erg} = 2,389 \cdot 10^{-11} \text{ kcal}$$

Bei der restlosen Umwandlung von 1 g Materie in Energie würden somit

$$E = 1 \cdot 9 \cdot 10^{20} \cdot 2,778 \cdot 10^{-14} = 25\,000\,000 \text{ kWh}$$

$$= 21\,600\,000\,000 \text{ kcal}$$

entstehen, ein Betrag, der nach den bisherigen Verfahren durch die Verbrennung von rund 3 000 000 kg Kohle gedeckt werden kann.

Da die EINSTEINSche Erkenntnis der Zeit weit vorausseilte, ergaben sich zunächst keine unmittelbaren Auswirkungen auf die Technik. Erst als es gelang, künstliche Atomumwandlungen durchzuführen, trat die Umsetzung von Materie in Energie in Form eines Massendefektes sichtbar in Erscheinung. Bekanntlich besteht das Atom aus einem winzigen, aber schweren Kern, der von einer ausgedehnten leichten Elektronenhülle umgeben ist. Bei den chemischen Prozessen verändert sich nur die Elektronenhülle. Da in diesem Fall der Kern als Hauptträger der Masse nicht beteiligt ist, wird nach den vorangehenden Ausführungen über die Äquivalenz von Masse und Energie ohne weiteres klar, daß bei den exotherm verlaufenden chemischen Reaktionen (Verbrennung von Kohle, Explosion von Sprengstoffen usw.) die Wärmetönungen verhältnismäßig klein sind.

Die Verbrennung der Kohle zu Kohlensäure verläuft mit einer Wärmeentwicklung von 97 000 cal pro Mol Kohlenstoff. Dieser Verbrennungswärme entspricht ein Massendefekt von:

$$\Delta m = \frac{\Delta E}{c^2} = \frac{97\,000}{2,389 \cdot 10^{-8} \cdot 9 \cdot 10^{20}} = 4,5 \cdot 10^{-9} \text{ g/Mol}$$

Die Masse des Kohlensäuremoleküls ist um diesen Betrag kleiner, als die Summe der Massen der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome war, ehe sie zu  $\text{CO}_2$  verbrannt. Bezeichnen wir als Massenausbeute das Verhältnis von der in Energie umgesetzten Masse zur gesamten Masse, so ergibt die Verbrennung der Kohle den Wert

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{4,5 \cdot 10^{-9}}{44} = 1,02 \cdot 10^{-10}$$

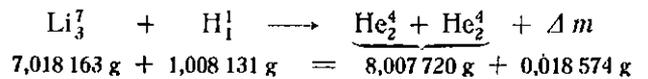
Von derselben Größenordnung sind die Zahlen bei der Knallgasreaktion, in der auf 2 g Wasserstoff eine Wärmemenge von 68 000 cal frei wird, was zu einer Massenausbeute

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{3,18 \cdot 10^{-9}}{18} = 1,76 \cdot 10^{-10}$$

führt. In bezug auf die Energieumsetzung arbeiten somit die chemischen Reaktionen sehr ungünstig. Die Verhältnisse ändern sich aber sofort, sobald wir Prozesse durchführen, bei denen die Atomkerne miteinander reagieren, wie dies bei der künstlichen Atomumwandlung der Fall ist.

Beschießt man z. B. den Kern des Lithium-Atoms mit Protonen, so beobachtet man die Entstehung

einer sehr energiereichen  $\alpha$ -Strahlung, d. h. einer Emission von Heliumkernen. Die Reaktion wird durch folgende Gleichung beschrieben:



Der Massendefekt beträgt:

$$\Delta m = 18,574 \cdot 10^{-3} \text{ g/Grammatom}$$

und die Massenausbeute berechnet sich zu:

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{0,018\,574}{8,007\,720} = 2,32 \cdot 10^{-3} = 2,32 \text{ ‰}$$

In diesem Fall ist die Massenausbeute und damit die entsprechende Energieumsetzung rund zehn Millionen mal so groß wie diejenige der beiden angeführten chemischen Reaktionen. Auf 1 g Lithium bezogen, ergibt sich ein Massendefekt von  $2,65 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ . Könnte man nach obiger Kernreaktion 1 kg natürliches Lithium (Isotopengemisch von 92,1 %  $\text{Li}_3^7$  und 7,9 %  $\text{Li}_3^6$ ) vollständig umsetzen, so würde sich ein Massendefekt von 2,44 g ergeben, was nach EINSTEIN einer Reaktionsenergie von 61 000 000 kWh entspricht.

Genaue Massenbestimmungen zeigen, daß die Masse eines stabilen Atomkernes etwas kleiner ist als die Gesamtmasse der getrennten Protonen und Neutronen. Dieser der Bindungsenergie der Nucleonen entsprechende Massendefekt berechnet sich aus:

$$\Delta m = M - (A - Z) \cdot m_n - Z \cdot m_p$$

wobei:

$M$  = wirkliche Masse des Kernes

$A$  = Massenzahl

$Z$  = Kernladungszahl

$m_n$  = Neutronenmasse

$$= 1,008\,930 \text{ Masseneinheiten (ME)}$$

$m_p$  = Protonenmasse

$$= 1,007\,582 \text{ Masseneinheiten (ME)}$$

Betrachten wir z. B. den Aufbau eines Heliumkernes, so gelten folgende Zahlen:

$$M = 4,002\,764 \text{ ME}$$

$$A = 4$$

$$Z = 2$$

Somit

$$\Delta m = 4,002\,764 - (4 - 2) \cdot 1,008\,930 - 2 \cdot 1,007\,582$$

$$= 0,030\,26 \text{ ME}$$

Nach der EINSTEINSchen Energiebeziehung berechnet sich die bei der Vereinigung von zwei Protonen und zwei Neutronen zu einem Heliumkern freiwerdende Energie zu:

$$E = 0,030\,26 \cdot 9 \cdot 10^{20} = 0,2723 \cdot 10^{20} \text{ erg/Grammatom}$$

oder, in technischen Einheiten ausgedrückt:

$$E = 0,2723 \cdot 10^{20} \cdot 2,778 \cdot 10^{-14}$$

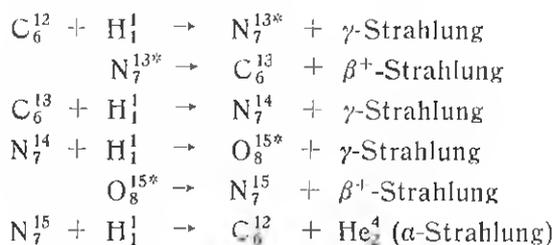
$$= 756\,450 \text{ kWh/Grammatom}$$

Bei der Bildung von 1 kg Helium würde der Massendefekt 7,565 g betragen, und die äquivalente Energie rund 190 000 000 kWh.

Die erwähnte Kernreaktion des Lithiums mit schnellen Protonen benötigt zu ihrem selbsttätigen Ablauf eine Zündung bei etwa 10 000 000 °C. Erst bei dieser hohen Temperatur besitzen die Protonen genügend thermische Energie, um eine Kernreaktion auszulösen, wodurch große Energien freiwerden, die ihrerseits die Temperatur und damit den Prozeß aufrechterhalten. Da es auf der Erde keine Materialien gibt, welche solchen Temperaturen standhalten, wäre es unmöglich, die reagierenden Gase in einer Kammer einzuschließen. Lange bevor die Temperatur den erforderlichen Wert erreicht hätte, würden die Wände wegschmelzen, die heißen Gase sich ausdehnen und die Temperatur fallen. Die Technik kennt zurzeit keine Mittel, um solche thermische Kernreaktionen unter Laboratoriumsbedingungen in Gang zu bringen.

Anders liegen dagegen die Voraussetzungen auf der Sonne mit ihren durch die Gravitationskräfte zusammengehaltenen Gaswänden. Nach HELMHOLTZ begann die Sonne ihr Leben als eine riesige, verhältnismäßig kühle Gasmasse, die allmählich unter dem Einfluß der Gravitationskräfte durch Kontraktion immer heißer geworden ist. Sobald nun die Mittelpunkttemperatur dieser sich zusammenziehenden Sonne einen Grad erreicht hatte, der zur Aufrechterhaltung von thermischen Kernreaktionen ausreichte, hat die freiwerdende Energie jede weitere Schrumpfung verhindert und den gegenwärtigen stabilen Zustand der Sonne herbeigeführt<sup>2</sup>.

Unter der katalytischen Wirkung von Kohlenstoff- und Stickstoffkernen verwandeln sich bei der extrem hohen Temperatur (etwa 20 000 000 °C) vier Wasserstoffkerne in einen Heliumkern. H. BETHE (Cornell University, USA) und C. VON WEIZSÄCKER (MAX-PLANCK-Institut für Physik in Göttingen) haben zur Erklärung der solaren Energieerzeugung folgende geschlossene Reaktionskette von thermischen Kernprozessen vorgeschlagen:

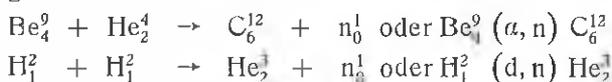


Ein \* bedeutet instabiler Kern, in vorliegendem Fall Positronenstrahler. Nachdem hintereinander vier Wasserstoffkerne (Protonen) in das Reaktionsschema eingetreten sind, entsteht in der letzten Reaktion der als Ausgangspunkt gewählte Kohlenstoff und ein Heliumkern oder  $\alpha$ -Teilchen. Die Überführung von Masse in Energie bewirkt einen Massenverlust

der Sonne von etwa 4 000 000 Tonnen/s, die abgestrahlte Leistung beträgt rund  $4 \cdot 10^{23}$  kW.<sup>3</sup>

Allgemein werden heute Kernreaktionen im Laboratorium durch Beschließung eines Kernes mit Protonen, Neutronen, Deuteronen oder Helionen ( $\alpha$ -Teilchen) durchgeführt. Wegen der außerordentlichen Kleinheit des Zielobjektes und der gegenseitigen elektrischen Abstoßung (bei Bombardierung mit Neutronen nicht der Fall) von Kern und Geschöß, ist die Trefferwahrscheinlichkeit sehr gering. Die meisten Geschosse laufen sich in der Elektronenhülle tot, ohne je in Kernnähe gelangt zu sein. Obwohl bei einem einzelnen Treffer eine beträchtliche Energie frei wird, kann sie gegenüber dem Energieaufwand in den Beschleunigungsanlagen (Cyclotron usw.) vernachlässigt werden.

Das Bild änderte sich jedoch in dem Augenblick, als es durch die Entdeckung der Uranspaltung gelang, bei technisch noch gut beherrschbaren Temperaturen eine Kettenreaktion durchzuführen. Bereits zwei Jahre nach der Entdeckung des Neutrons durch J. CHADWICK (1932) bombardierten in Rom E. FERMI und seine Mitarbeiter Uran mit Neutronen aus einer Radium-Beryllium-Quelle. Die Neutronen sind für die Umwandlung schwerer Kerne, an die man wegen der hohen positiven Kernladung mit geladenen Teilchen nicht herankommt, besonders geeignet. Allerdings müssen die Neutronen erst über eine Kernreaktion mit geladenen Teilchen erzeugt werden. Als Beispiele gebräuchlicher Neutronenquellen seien angeführt die Reaktionen:



Im ersten Beispiel handelt es sich um ein Pulver aus Beryllium, welches, mit etwas Radiogas gemischt, in einer Ampulle eingeschlossen ist. Die zweite Reaktion erzielt man durch Beschließung von schwerem Wasserstoff mit Deuteronen in einer Kanalstrahlröhre.

Ogleich die Ergebnisse der FERMISCHEN Arbeiten erst einige Jahre später richtig gedeutet werden konnten, gaben sie dem Studium der Neutron-Uran-Reaktion einen gewaltigen Auftrieb. So haben im Jahre 1939 O. HAHN (Nobelpreis 1944 in Chemie) und F. STRASSMANN gefunden, daß der schwere Atomkern des Uranisotops  $\text{U}^{235}$  bei der Bombardierung mit langsamen Neutronen unter vorübergehender Bildung des Zwischenkernes  $\text{U}^{230}$  in zwei mittelschwere Kerne zerfällt und dabei gleichzeitig zwei bis drei neue Neutronen aussendet<sup>4</sup>. Wird den neuentstandenen, zunächst schnellen Neutronen Gelegenheit geboten, ihre Geschwindigkeit zu vermindern (z. B. durch Bremsung in schwerem Wasser, Kohle usw.),

<sup>2</sup> G. GAMOW, Geburt und Tod der Sonne. Birkhäuser, Basel 1947.

<sup>3</sup> R. DURRER, Betrachtungen über die Weltenergieerzeugung. Polygraphischer Verlag, Zürich 1946.

<sup>4</sup> O. HAHN und F. STRASSMANN, Naturwiss. 27, 163 (1939).

so können sie sich selbst wiederum an die Kerne des  $U^{235}$  anlagern und die Spaltung weiter fördern (Abb. 1). So besteht die Möglichkeit einer Kettenreaktion, die, einmal eingeleitet, weiter fortschreitet, bis die ganze Uranmenge umgesetzt ist. Beide Kernbruchstücke stoßen sich wegen ihrer großen positiven Ladung ab und fliegen mit starker Wucht auseinander, wobei sie ihre kinetische Energie durch Zusammenstöße in Wärme umsetzen. Die Gesamtmasse der Bruchstücke ist kleiner als die Ausgangsmasse des Urankerns; dem Massendefekt entspricht eine Energietönung von

$$E = (m_0 - \sum m_i) \cdot c^2$$

$m_0$  = Ruhemasse des Ausgangskernes  
 $m_i$  = Ruhemasse eines Kernbruchstückes

Direkte Messungen der durch die Spaltung des Urans freiwerdenden Energie wurden gemacht durch Beobachtung der Geschwindigkeit der Spaltprodukte und Berücksichtigung der in ihrer Radioaktivität enthaltenen Energie. Ein sehr eleganter Weg zur Bestimmung der kinetischen Energie der Spaltprodukte wurde von M. C. HENDERSON<sup>5</sup> gezeigt, der die Technik der Mikrokalorimetrie zur Messung der Wärme benützte, die eine kleine, mit langsamen Neutronen bombardierte Uranprobe entwickelt. Rechnen wir die erhaltenen Werte in das technische Maßsystem um, so gibt die Spaltung (*fission*) von 1 kg  $U^{235}$  eine Energie von rund 25 000 000 kWh frei, d. h. die Massenausbeute beträgt 1 %. Diese Umwandlung von 1 g Materie in Energie spielt sich in der Atombombe in ca.  $10^{-7}$  s ab<sup>6</sup>.

Die Reaktionsgleichung der Uranspaltung lautet:

$$U_{92}^{235} + n_0^1 \rightarrow U_{92}^{236} \rightarrow X_r^s + Y_t^u + \eta(1-\delta) \cdot n_0^1 + \gamma + \varphi \quad (8)$$

Es bedeuten:

$r, s$  = Massenzahl des leichten und schweren Spaltproduktes (X, Y)

$t, u$  = Ordnungszahl des leichten und schweren Spaltproduktes

$\eta$  = Anzahl Neutronen, die pro Spaltung freiwerden

$\delta \sim 0,006$  = Anteil an verzögerten Neutronen

$\gamma$  = Gammastrahlung

$\varphi$  = Energietönung

Von der totalen Energie der Uranspaltung werden etwa 80 % als kinetische Energie der Spaltprodukte und etwa 20 % als Strahlungsenergie frei. Nach den Messungen von ZINN und SZILARD liegt der mittlere Wert für die pro Kernspaltung freiwerdenden Neutronen bei  $\eta = 2,3$ . Aus dem Ertragsspektrum der

<sup>5</sup> M. C. HENDERSON, Phys. Rev. 58, 774 (1940).

<sup>6</sup> W. L. LAURENCE, Dawn over Zero, S. 170. A. Knopf, New York 1946.

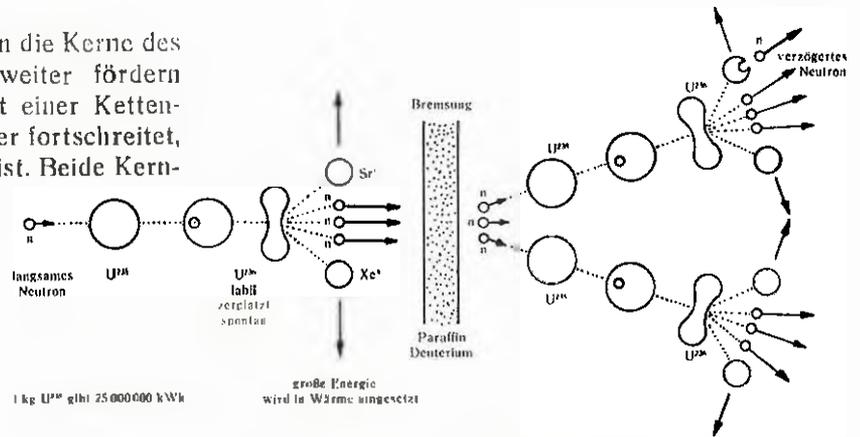


Abb. 1. Die Kettenreaktion von  $U^{235}$

Spaltprodukte (Abb. 2) entnehmen wir, daß die beiden Maxima der Kurve bei den Massenzahlen 95 und 139 liegen, bei einer Ausbeute von etwa 6 %. Die Beziehung zwischen Ladung und Massenzahl ergibt für  $t$  und  $u$  die wahrscheinlichsten Werte 38 (Strontium) und 54 (Xenon). Damit geht die Gleichung der Uranspaltung über in:

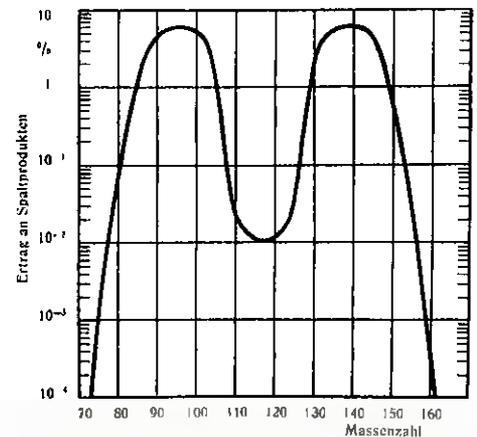
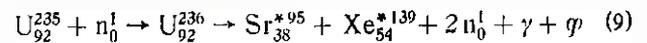
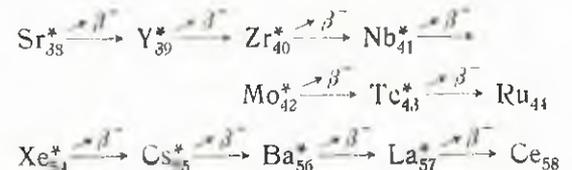


Abb. 2. Spaltproduktertragsspektrum für die Spaltung von  $U^{235}$  mit langsamen Neutronen

Bei den Spaltprodukten handelt es sich um instabile Isotope, die sich im  $\beta$ -Zerfall nach Art der radioaktiven Reihen in stabile Elemente umwandeln.



Zur Zeit der Entwicklung des «Manhattan-Projektes» wurden ausgedehnte Untersuchungen über die Natur der in der Kernspaltung erzeugten Zerfallskerne unternommen<sup>7</sup>. Ungefähr fünfzig verschiedene Ketten von Spaltprodukten wurden gefunden, und als

<sup>7</sup> Rev. Mod. Physics 18, 513 (1946).

allgemeine Regel wurde festgestellt, daß die Zerfallsgeschwindigkeit der Kerne am Kopf der Kette größer ist als diejenige der Produkte am Ende der Reihe.

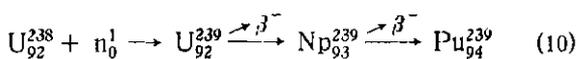
Die schweren Kerne enthalten zur Sicherung ihrer Stabilität einen gewissen Neutronenüberschuß. Das Verhältnis der Neutronenzahl zur Protonenzahl wächst vom Wert 1 bei den leichten Elementen auf 1,6 bei den schweren Elementen an. Zerfällt der Zwischenkern  $U^{230}$  spontan, so ist bei den leichteren Zerfallskernen das Verhältnis der Neutronenzahl zur Protonenzahl kleiner als beim schweren Urankern, und es werden einige Neutronen in Freiheit gesetzt. Zur Aufrechterhaltung einer Kettenreaktion ist aber die Tatsache einer Neutronenvermehrung allein nicht hinreichend, sondern es müssen die abgespaltenen Neutronen auch eine geeignete Geschwindigkeit besitzen, um selbst wieder den Primärprozeß auszulösen.

Damit nicht zu viele Neutronen die Uranmasse ohne Wirkung verlassen und sich im Raum verlieren, ist es notwendig, daß das Reaktionsmaterial  $U^{235}$  in einer gewissen Mindestmenge vorhanden ist. So aussichtsreich die Reaktion mit  $U^{235}$  zunächst erscheint, so muß andererseits in Rechnung gestellt werden, daß dieses Uranisotop im natürlichen Uran nur zu 0,7 % enthalten ist. Zurzeit sind nur 3 Isotope bekannt, bei denen mit langsamen Neutronen eine Kernspaltung ausgelöst werden kann. Es sind dies  $U^{233}$ ,  $U^{235}$  und  $Pu^{239}$ , aber nur  $U^{235}$  kommt in der Natur vor.

Eines der wichtigsten Ausgangsmaterialien für die Urangewinnung ist die Uranpechblende, die wegen ihres Radiumgehaltes um die Jahrhundertwende bekanntgeworden ist. In 100 kg Uranpechblende sind im Mittel rund 75 kg Uranoxyd  $U_3O_8$  enthalten, darin etwa 63 kg natürliches Uran und in letzterem etwa 0,450 kg  $U^{235}$ .

Die Trennung des Uranisotops  $U^{235}$  vom  $U^{238}$  ist aber wegen des chemisch gleichen Verhaltens der Isotope außerordentlich schwierig und verlangt einen riesigen Aufwand. Brauchbar sind nur Verfahren, welche die sehr geringe Verschiedenheit der Massen ausnützen. In Abb. 3 sind die nötigen Grundoperationen zur Reindarstellung von  $U^{235}$  schematisch zusammengestellt.

Das  $U^{238}$  reagiert in ganz anderer Weise auf eine Neutronenbombardierung als  $U^{235}$ . Während das Uranisotop  $U^{235}$  nur mit langsamen Neutronen wirkungsvoll gespalten werden kann, bevorzugt das  $U^{238}$  mittelschnelle Neutronen. Es fängt sie ein, um sich dann unter Bildung des radioaktiven Zwischenkernes  $U^{239}$  in das Element Neptunium und weiter in das Element Plutonium zu verwandeln.



Die Elemente  $U^{239}$  und Neptunium sind  $\beta^-$ -Strahler, d. h. in ihrem Kern verwandelt sich ein Neutron in

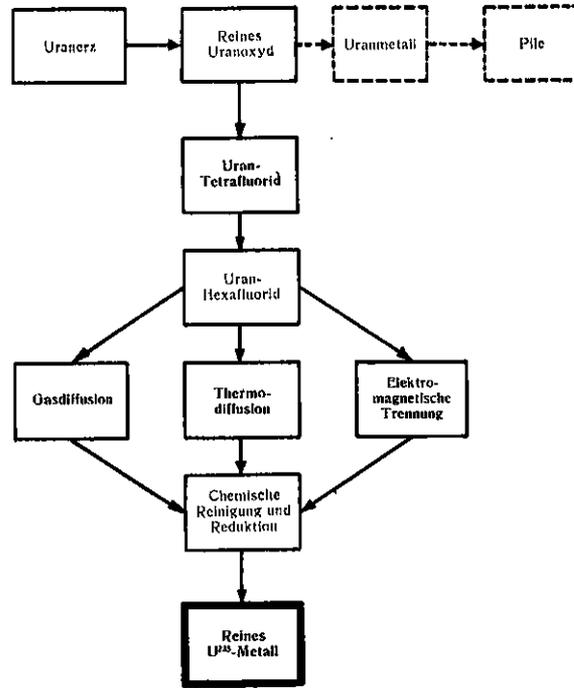


Abb. 3. Die Reindarstellung von  $U^{235}$

ein Proton und sendet dabei ein Elektron aus. Dadurch rückt die Ordnungszahl um eine Einheit hinauf (Abb. 4). Das Plutonium ist ein  $\alpha$ -Strahler mit einer sehr langen Halbwertszeit. Seine überragende Bedeutung verdankt es dem Umstand, daß der Kern mit langsamen Neutronen gespalten werden kann und das Problem der Großherstellung gelöst worden ist. Unter dem Namen «Plutonium Project of the Manhattan District» ist in den USA die Produktion dieses Elementes als Explosivstoff für die Atombombe organisiert worden<sup>8</sup>.

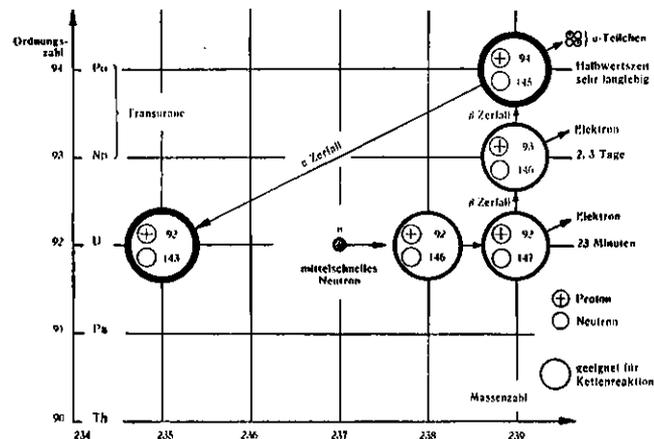
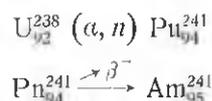


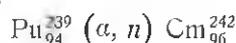
Abb. 4. Die Umwandlung des  $U^{238}$

<sup>8</sup> H. D. SMYTH, Atomic Energy. A General Account of the Development of Methods of Using Atomic Energy for Military Purposes under the Auspices of United States Government 1940—1945. U. S. A. Government Printing Office, 1945.

Da den Elementen Neptunium und Plutonium, die in der freien Natur nicht vorkommen, die Ordnungszahlen 93 und 94 zugeordnet werden müssen, stehen sie im periodischen System der Elemente jenseits des Urans und werden daher auch als Transurane bezeichnet. In diesem Zusammenhang mag die Tatsache von Interesse sein, daß heute auch die radioaktiven Elemente Americium (Am) und Curium (Cm) mit den Ordnungszahlen 95 und 96 künstlich hergestellt werden können. Beschießt man  $U^{238}$  mit  $\alpha$ -Teilchen hoher Energie (Beschleunigung durch ein Cyclotron), so beobachtet man folgende Kernreaktion:



Der Kern des  $Am^{241}$  zerfällt unter Aussendung eines  $\alpha$ -Teilchens mit einer Halbwertszeit von etwa fünfhundert Jahren. Als im Jahre 1944 genügende Mengen von Plutonium zur Verfügung standen, konnte mit hochbeschleunigten  $\alpha$ -Teilchen das Element Curium durch folgende Kernreaktion synthetisch hergestellt werden:



Da heute durch künstlich hergestellte Elemente, wie z. B.

Technetium <sup>9</sup> (Tc)	≡	Element 43
Promethium (Pm)	≡	Element 61
Astatine (At)	≡	Element 85
Francium (Fr)	≡	Element 87

die Lücken im periodischen System der Elemente geschlossen werden konnten, müssen zukünftige Elemente, die noch entdeckt werden mögen, Ordnungszahlen über 96 haben, d. h. sie müssen in das Gebiet der «Transurane» zu liegen kommen<sup>10</sup>. Es scheint sehr wohl möglich, daß es gelingen wird, in diesem Gebiet neue Elemente zu schaffen, jedoch liegt die Schwierigkeit in der Beschaffung des Ausgangsmaterials. Das gegenwärtig schwerste Element Curium leuchtet so stark, daß es in seinem eigenen Licht fotografiert werden kann.

Trifft bei einer Beschießung des natürlichen Urans ein langsames Neutron zufällig (im Mittel nach etwa 200 Stößen) auf einen der seltenen Kerne des  $U^{235}$ , so löst es in bekannter Weise eine Spaltung dieses Atomkernes aus. Die dabei freiwerdenden schnellen Neutronen verlieren durch Stöße mit den übrigen Urankernen einen Teil ihrer kinetischen Energie und durchlaufen bei dieser Gelegenheit den Geschwindigkeitsbereich, in welchem sie von den in erdrückender

Mehrzahl vorhandenen Kernen des  $U^{238}$  besonders leicht eingefangen werden (Resonanzeinfang). Damit bleiben aber praktisch keine langsamen Neutronen für eine weitere Spaltung des  $U^{235}$  mehr übrig und die Kettenreaktion erlischt. Das  $U^{238}$  absorbiert bei seiner Umwandlung die für die Kette notwendigen Neutronen, ohne selbst neue Neutronen freizugeben. Diese Schwierigkeit konnte durch Verzögerung der Neutronen in einem sogenannten Moderator überwunden werden.

Die meisten der zurzeit im Betrieb stehenden Atomenergieanlagen arbeiten mit ganz reinem Graphit (z. B. darf 1 kg Graphit höchstens 0,001 g Bor enthalten) oder schwerem Wasser als Moderator. Schweres Wasser ist für die Bremsung der Neutronen günstiger als Graphit, der Moderator erhält kleinere Abmessungen und der Faktor der Neutronenvermehrung ist größer. Im Graphitmoderator sind in genau berechneter geometrischer Anordnung Uranstäbe aus dem natürlichen Isotopengemisch eingelagert. Erst nachdem die von der Spaltung des  $U^{235}$  herrührenden schnellen Neutronen im Graphit den gefährlichen Geschwindigkeitsbereich (ca. 70 km/s), in welchem sie von den Atomen des  $U^{238}$  weggeschnappt werden, durchlaufen haben und bereits sehr langsam geworden sind, fliegen sie wieder in den nächsten Uranstab hinein, um dort die wenigen Kerne des  $U^{235}$  zu spalten (Abb. 5). Die neu entstehenden schnellen Neutronen erfahren wiederum dasselbe Schicksal: sie werden ebenfalls im Graphitmoderator verlangsamt und gelangen mit der geeigneten Geschwindigkeit in einen weiteren Uranstab.

Bei diesem Prozeß nimmt die Neutronenzahl rasch zu. Mit ihr wächst auch die Energieproduktion, die durch die Spaltung des  $U^{235}$  entsteht. Da die Atomenergie hauptsächlich in Form einer enormen Wärmemenge anfällt, steigt die Temperatur der Uranstäbe sehr stark an. Könnte man die Neutronenvermehrung nicht regulieren, so würde das Uran und der Graphit im Innern des Kernreaktors (*pile*) bald verdampfen und ein derartiger Druck entstehen, daß die Anlage explodieren würde.

Damit der Ablauf der Kettenreaktion gesteuert werden kann, sind im Moderator Hohlräume angeordnet, in welche Stäbe aus einer stark borhaltigen oder cadmiumhaltigen Legierung eintauchen. Diese Elemente absorbieren langsame und mittelschnelle Neutronen sehr stark. Durch ein entsprechendes Eintauchen der Steuerstäbe kann der Neutronenstrom auf einem konstanten Wert gehalten werden. Sobald die Uran-Graphit-Struktur eine bestimmte kritische Größe erreicht hat, beginnt die Kettenreaktion selbsttätig abzulaufen. Die Einleitung der Reaktion erfolgt durch Zufallsneutronen, die mit der kosmischen Strahlung aus dem Weltraum einfallen.

Mannigfaltig sind die Umstände, die dem Anwachsen des Neutronenstromes entgegenstehen. Eine An-

<sup>9</sup> Das Element 43 wird nach einem Vorschlag von C. PERRIER und E. SEGRE (Nature 159, 24, 1947) als Technetium (Tc) bezeichnet, in Erinnerung des Umstandes, daß dieses Element als erstes mit künstlichen Mitteln hergestellt wurde. Die frühere Feststellung eines stabilen Elementes 43, genannt Masurium, hat sich als ein Irrtum erwiesen.

<sup>10</sup> G. T. SEABORG, The American Scientist (July 1948).

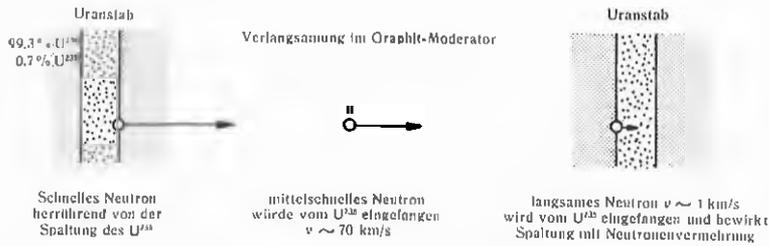


Abb. 5. Das Prinzip des Moderators

zahl von Neutronen kann ohne Wirkung aus der Vorrichtung entweichen und sich in der Umgebung verlieren. Eine andere Gruppe macht mit Unreinigkeiten im Graphit oder im Uran unerwünschte Kernprozesse durch, die keine neuen Neutronen liefern. Ein weiterer Teil von Neutronen wird im Moderator nicht genügend verzögert und in der Folge von den Kernen des  $U^{238}$  eingefangen, wobei die bekannte Umwandlung in Plutonium erfolgt. Überwiegen nun die Prozesse, die zu Neutronenverlusten führen, so bricht die Kette bald ab, da nach einer geringen Zahl von Reaktionen jedes der Endneutronen einem Verlustprozeß zum Opfer gefallen ist (konvergente Kette). Gelingt es dagegen, die Neutronenverluste in der Anlage klein genug zu halten, so nehmen die Verzweigungen der Kette immer mehr zu (divergente Kette).

Zur Plutoniumgewinnung müssen die Uranstäbe von Zeit zu Zeit aus dem Kernreaktor herausgenommen und das Plutonium vom Uran getrennt werden.

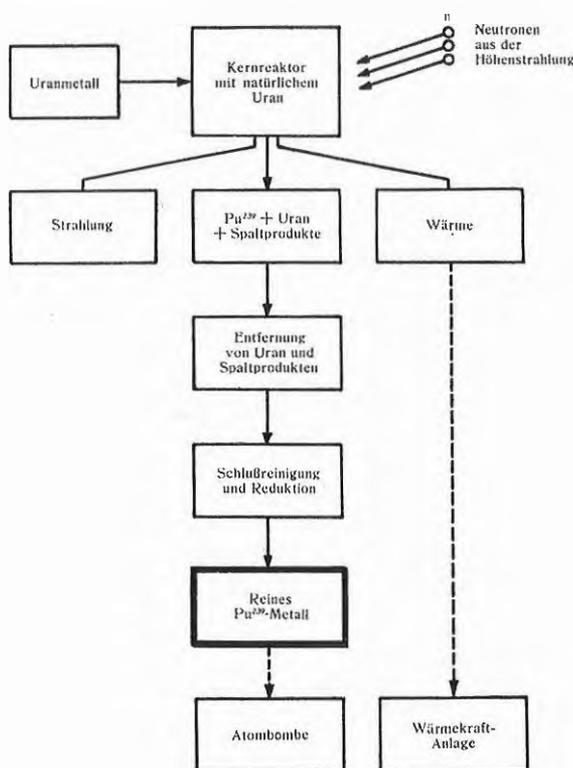


Abb. 6. Die Reindarstellung von  $Pu^{239}$

Diese Trennung ist unvergleichlich viel leichter als diejenige der Uranisotopen, weil das Plutonium ein vom Uran verschiedenes chemisches Element ist. In Abb. 6 sind die einzelnen Schritte der Plutoniumgewinnung schematisch dargestellt, gleichzeitig sieht man aber auch, wie eng die Anwendung der Atomenergie für friedliche Zwecke mit der Erzeugung des Grundstoffes der Atombombe verknüpft ist. Das Plutonium nimmt im Kernreaktor ebenfalls an der Kettenreaktion teil, so daß auf diese Weise das  $U^{238}$  indirekt zur Energieerzeugung herangezogen wird.

Durch die große kinetische Energie der Spaltprodukte werden die Uranstäbe aufgeheizt, man

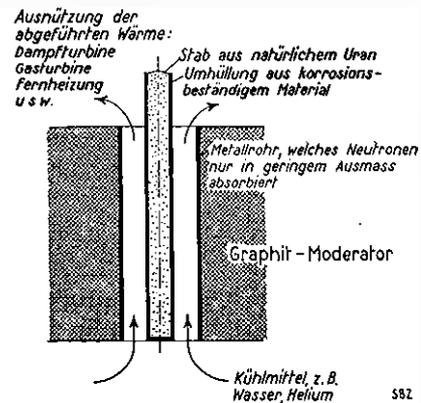


Abb. 7. Die Gewinnung der Nutzenergie durch Kühlung der Uranstäbe

muß sie also kühlen. Zur Abführung der Wärme sind die Uranstäbe von Hohlräumen umgeben, durch die ein Wärmeträger zirkuliert (Abb. 7). Die Atomenergie-Anlage stellt in ihrer heutigen Form nichts anderes als eine besondere Art Kessel mit einer neuartigen Feuerung dar.

Außer dem Uran eignet sich auch das häufiger verbreitete Thorium als Primärmaterial für einen Kernreaktor<sup>11</sup>. Das natürliche Thorium  $Th_{90}^{232}$  setzt sich im Kernreaktor in das Uranisotop  $U^{233}$  um, welches ebenfalls mit langsamen Neutronen gespalten werden kann. Die Reaktionen, welche zur Bildung von  $U^{233}$  führen, sind folgende:



Das  $U^{233}$  zerfällt unter Aussendung von  $\alpha$ -Teilchen mit einer Halbwertszeit von etwa  $1,6 \cdot 10^5$  Jahren, was lang genug ist, um die Vorratshaltung großer Beträge dieses Isotopes (Atombombe) zu ermöglichen. Die Reindarstellung des  $U^{233}$  verläuft analog wie die Plutoniumerzeugung.

<sup>11</sup> Das Element Thorium kommt als Thoriumoxyd in recht hoher Konzentration im Monazit sand vor. Solche Sande werden in einem gewissen Ausmaß in den USA, hauptsächlich aber in Brasilien und in Britisch-Indien, gefunden.

Es ist von Interesse, die Größenordnung der thermischen Leistung eines Kernreaktors zur Herstellung von 1 g Plutonium im Tag abzuschätzen. Mit einem Atomgewicht von 239 enthält 1 g Plutonium etwa  $2,5 \cdot 10^{21}$  Atome, und seine Erzeugung erfordert  $2,5 \cdot 10^{21}$  Neutronen für den Resonanzeinfang des  $U^{238}$ . Rechnen wir, daß zur Erreichung der genannten Neutronenzahl  $2,5 \cdot 10^{21}$  Kernspaltungen mit einer Energietönung von 0,000 32 erg pro Kernspaltung nötig sind, so beträgt die freiwerdende Energie:

$$E = 2,5 \cdot 10^{21} \cdot 0,000\ 32 \text{ erg}$$

$$= 2,5 \cdot 10^{21} \cdot 0,000\ 32 \cdot 2,778 \cdot 10^{-14} = 22\ 200 \text{ kWh}$$

Damit berechnet sich die Leistung des Kernreaktors zu:

$$N = \frac{22\ 200}{24} = 925 \sim 1000 \text{ kW}$$

Haben wir uns gar zum Ziele gesetzt, im Tag 1 kg Plutonium herzustellen, so müssen wir die Kühlung so auslegen, daß der Betrag von rund 1 000 000 kW als Wärme abgeführt werden kann.

In nachfolgender Übersicht sind einige der freigegebenen Informationen über Kernreaktoren, die in Nordamerika, England und Frankreich gebaut und in Betrieb genommen wurden, zusammengestellt.

Tab. 1

Aufstellungs-ort	Inbetrieb-setzung	Reaktions-material	Moderator	Küh-lung	Leistung kW
<i>a) USA</i>					
Universität Chicago	2.12.42	Uran + Uranoxyd	Graphit	keine	0,2
Oak Ridge (Clinton)	4.11.43	Uranstäbe	Graphit	Luft	>2000
Hanford (drei Reaktoren)	1944/45	Uranstäbe	Graphit	H <sub>2</sub> O	>>>1000
Argonne	15.5.44	Uranstäbe	D <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O	>300
Los Alamos	1944	angereichertes Uran	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	10
Chalk River	1945	Uranstäbe	D <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O	—
<i>b) England</i>					
Harwell Gleep*	August 1947	Uranstäbe	Graphit	Luft	100
Harwell Bepo**	Juli 1947	Uranstäbe	Graphit	Luft	6000
<i>c) Frank-reich</i>					
Châtillon (Z. O. E.)	15.12.48	Uranoxyd	D <sub>2</sub> O	keine	max. 5

\* Gleep = Graphite low energy experimental pile

\*\* Bepo = British experimental pile

D<sub>2</sub>O = schweres Wasser

Der «Wasserkessel» von Los Alamos unterscheidet sich von den anderen Kernreaktoren grundsätzlich dadurch, daß etwa 1 kg  $U^{235}$  in Form eines Salzes von angereichertem Uran in Wasser gelöst ist.

Das gewöhnliche Wasser erfüllt in diesem Fall die Aufgabe des Moderators. Solche Reaktoren, in welchen das spaltbare Material einheitlich im Moderator verteilt ist, werden als homogen bezeichnet, im Gegensatz zu den heterogenen Reaktoren mit ihrem Gitterwerk aus Graphit und Uranstäben.

Keine der angeführten Anlagen ist zur Energieerzeugung gebaut worden. So wird in den Hanfordwerken in Pasco (Washington), deren thermische Gesamtleistung auf rund 2 500 000 kW geschätzt wird, die erzeugte Wärme in den Columbia-River abgeführt. Im Vordergrund stand die Herstellung von Plutonium aus natürlichem Uran. Je nach der Konstruktion des Kernreaktors fällt die Wärme auf einem Temperaturniveau von ca. 100 bis max. 300 °C an. Bei solchen Temperaturen ist die Wärme nur von begrenztem Nutzen, und die Entwicklung von Kernreaktoren für hohe Temperaturen ist eines der Hauptprobleme, welches gelöst werden muß, bevor in einer thermo-elektrischen Anlage Energie für industrielle Zwecke abgegeben werden kann. Mit den bestehenden Kernreaktoren ist dies nicht ohne weiteres möglich, da bei höherer Temperatur die Baustoffe des Reaktors durch das Kühlmedium zu stark angegriffen werden.

Wie die stellare Temperatur der Atombombenexplosion zeigt, besteht praktisch keine Grenze für die in Kernspaltungsprozessen erreichbaren Temperaturen. Eine einfache thermodynamische Rechnung zeigt, daß die Spaltprodukte mit Geschwindigkeiten auseinanderfliegen, die einigen Billionen Grad entsprechen.

$$E = \frac{m \cdot v^2}{2} = \frac{3}{2} k \cdot T$$

$$T = \frac{2}{3} \cdot \frac{E}{k} \text{ Grad} \quad (12)$$

wobei:

$T$  = absolute Temperatur

$E$  = kinetische Energie in erg

$k$  =  $1,372 \cdot 10^{-16}$  erg/Grad = BOLTZMANNsche Konstante

Der Energie von 0,000 32 erg, welche bei der Spaltung eines Urankernes frei wird, führt somit zu einer Temperatur von

$$T = \frac{2 \cdot 0,000\ 32}{3 \cdot 1,372 \cdot 10^{-16}} = 1,55 \cdot 10^{12} \text{ Grad}$$

Die explosiven Reaktoren (Bombe) entwickeln ihre Energie auf einem viel zu hohen Temperaturniveau, um für industrielle Dienste eingesetzt werden zu können.

In den amerikanischen Studien<sup>12</sup> für die beste Anlage zur Großherstellung von Plutonium wurden die grundsätzlichen Faktoren, die auf den Bau eines Kernreaktors von Einfluß sind, wie Kühlung, Leistung, Sicherheit, Schnelligkeit der Errichtung, eingehend untersucht und folgende Anlagentypen in nachstehender Reihenfolge ihrer Wertung vorgeschlagen:

<sup>12</sup> SMYTH-Report, Abschnitt 6.43.

1. a) Gitterkonstruktion von natürlichem Uran in einem Graphitmoderator mit Heliumkühlung,  
 b) Gitterkonstruktion von natürlichem Uran in einem Graphitmoderator mit Wasserkühlung,  
 c) Gitterkonstruktion von natürlichem Uran in einem Graphitmoderator mit Kühlung durch geschmolzenes Wismut.
2. Gitterkonstruktion von natürlichem Uran mit schwerem Wasser als Moderator.
3. Uran mit angereichertem Isotop  $U^{235}$  mit Graphit, schwerem Wasser oder gewöhnlichem Wasser als Moderator.

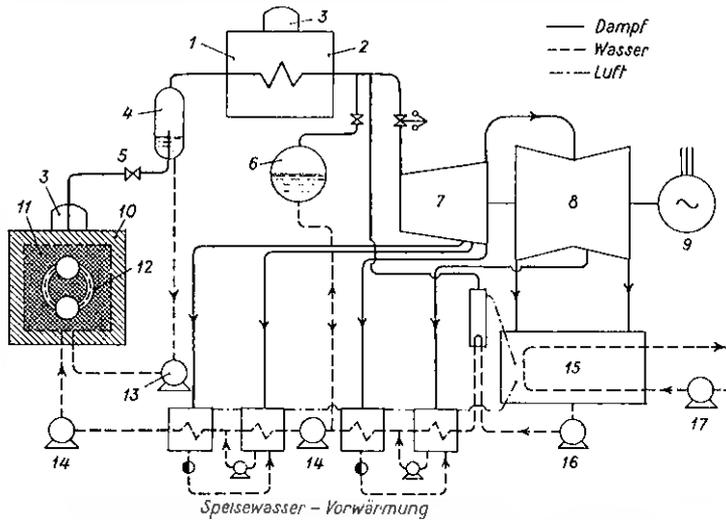


Abb. 8. Schema eines Atomenergiedampfkraftwerkes  
 1 Main Nuclear Pile, 2 Superheating Pile, 3 Thermostat zur Steuerung des Neutronenstromes, 4 Verdampfungsgefäß, 5 Druckreduzierventil, 6 Speisewasserbehälter, 7 HD-Turbine, 8 ND-Turbine, 9 Generator, 10 Schutzmantel, 11 Graphit-Moderator, 12 Rohrbündel mit Uranstäben, 13 Umwälzpumpe, 14 Speisepumpen, 15 Kondensator, 16 Kondensatpumpe, 17 Kühlwasserpumpe

Die erste Großanlage, das Hanfordwerk, arbeitet der Einfachheit halber mit einem offenen Kühlwasserkreislauf (somit maximale Kühlwassertemperatur unter  $100^{\circ}\text{C}$ ). Vor seiner Rückgabe in den Columbia-River wird das abfließende Wasser solange in einem Behälter aufgehalten, bis seine Radioaktivität auf einen ungefährlichen Betrag abgeklungen ist. Als hauptsächliche Nachteile der Heliumkühlung werden angegeben: die Gefahr einer Undichtheit bei einer Kühlung mit einem Gas unter hohem Druck, das radioaktive Verunreinigungen mit sich führt, ferner die relativ großen Mengen des erforderlichen reinen Heliums sowie die Schwierigkeit, die Uranstäbe im Kernreaktor auszuwechseln, und die verhältnismäßig niedrige Leistungsausbeute pro kg Uran. Die Kühlung mit geschmolzenem Wismut (Schmelzpunkt  $271^{\circ}\text{C}$ ) ist im Hinblick auf die Nutzbarmachung der Wärme vielversprechend. Ganz allgemein ist darauf hinzuweisen, daß die Kühlung eines der schwierigsten Probleme darstellt, welches durch den Erbauer von Kernreaktoren bewältigt werden muß. Auf die-

sem Gebiete sind denn auch noch viele Einzelheiten geheimgehalten.

Wird das Kühlwasser unter hohem Druck durch den Kernreaktor gefördert, so kann das heiße Wasser in einem Expansionsventil entspannt werden, wodurch teilweise Dampf entsteht, der industriell ausgenützt werden kann<sup>13</sup>. Soll der Dampf für den Betrieb einer Dampfturbine mit Generator dienen, so muß er in einem zweiten Kernreaktor überhitzt werden (Abb. 8).

Diese Unterteilung in zwei getrennte Reaktoren ist schon deshalb notwendig, weil wegen der unterschiedlichen Dichte die Neutronenabsorption in flüssigem Wasser und in Wasserdampf verschieden ist. Zur Steuerung des Neutronenstromes sind cadmiumplattierte Stahlstäbe angeordnet, deren Eintauchtiefe durch einen Thermostaten reguliert wird.

Erfolgt die Kühlung der Uranstäbe mit einem geeigneten Gas, so kann die abgeführte Wärme in einer Gasturbine ausgenützt werden. In Abb. 9 ist die Anordnung des Kernreaktors im offenen und im geschlossenen Gasturbinenprozeß dargestellt. Will man im offenen Kreislauf die Luft nicht direkt durch den Kernreaktor leiten, da die Neutronen mit dem Luftstickstoff unerwünschte Kernprozesse durchführen, so muß ein Wärmeaustauscher angeordnet werden. Auch bietet die Abführung großer, mit radioaktiven Verunreinigungen durchsetzter Luftmengen bedeutende Schwierigkeiten. Besonders günstig liegen dagegen die Verhält-

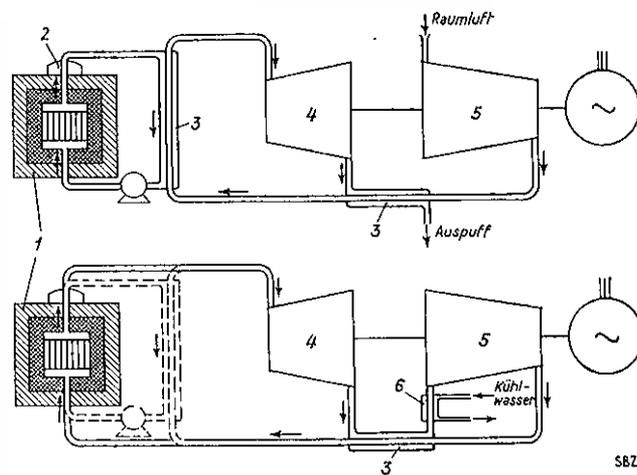


Abb. 9. Anordnung des Kernreaktors im offenen (oben) und geschlossenen (unten) Gasturbinenprozeß  
 1 Kernreaktor, 2 Thermostat zur Steuerung des Neutronenstromes, 3 Wärmeaustauscher, 4 Turbine, 5 Kompressor, 6 Vorkühler

<sup>13</sup> W. DUBS, Schweiz. Bauzeitung 128, 125 (1946).

T a b. 2. Verteilung der wichtigsten Uranvorkommen

Nom	Composition	% d'Uranium	Lieux de production
Pechblende (Uraninite)	Oxydes d'Uranium et mélange complexe	30 à 80 %	Tchécoslovaquie, Angleterre, États-Unis, Congo Belge, Canada
Broggérîte	Oxydes d'Uranium et de Thorium		Norvège et États-Unis
Thorianites	Oxydes de Thorium et d'Uranium	10 %	Ceylon
Becquerelite	$UO_3 \cdot 2H_2O$	72 %	Congo Belge
Curite	$2PbO, 5UO_3, 4H_2O$	55 %	Congo Belge
Kasolite	$3PbO, 3UO_3, SiO_2, 4H_2O$	40 %	Congo Belge
Soddite	$12UO_2, 5SiO_2, 14H_2O$	72 %	Congo Belge
Orangite	Silicate hyd. de Thorium et Uranium	1 %	Norvège
Thorite	Silicate hyd. de Thorium et Uranium	9 %	Norvège
Autunite	$Ca, 2UO_4, 2PO_4, 8H_2O$	50 %	Portugal, Tonkin
Calcolite	$Cu, 2UO_2, 2PO_4, 8H_2O$	50 %	Angleterre, Portugal
Carnotite	Vanadate d' $UO_2$ et de K hydr.	50 %	États-Unis
Ferghanite	Composés de $UO_3$ et $V_2O_5$	50 %	Turkestan
Samarskite	Niobate et tantalate de terres rares	3 à 15 %	U.R.S.S., États-Unis, Inde, Madagascar
Euxénite	Niobate et titanate de terres rares	3 à 15 %	Norvège, États-Unis, Madagascar
Bétafite	Titanoniobate et tantalate d'Uran	25 %	Madagascar

nisse beim geschlossenen Kreislauf, der mit Helium betrieben werden kann (z. B. Escher Wyß, AK-Anlage)<sup>14</sup>. Ein Teil der in diesem Fall zu überwindenden Schwierigkeiten wurde bereits im Abschnitt über die Kühlung mit Helium angedeutet. Will man verhindern, daß im geschlossenen Kreislauf die Turbine und der Kompressor von Gasen, die radioaktive Verunreinigungen enthalten, durchströmt werden, so ist ebenfalls ein Wärmeaustauscher anzuordnen. Ohne einen solchen Wärmeaustauscher müßte man bei einer Revision von Turbine und Kompressor warten, bis die Radioaktivität auf einen ungefährlichen Betrag zurückgegangen ist.

Nach außen sind die Kernreaktoren von einem dicken Graphitmantel umgeben, der entweichende Neutronen zurückwerfen soll. Ferner ist zur Unterbindung einer schädlichen Strahlung um das Ganze noch ein Schutzmantel aus Beton gelegt. Nach Berechnungen von K. T. COMPTON<sup>15</sup> würde eine Atomenergie-Anlage für eine Leistung von 100 PS ein Gewicht von mindestens 45 Tonnen aufweisen.

Aus den vorangehenden Ausführungen geht klar hervor, daß die Atomenergie in Form von Wärme anfällt und die elektrische Energieform über den bekannten Umweg der thermo-elektrischen Anlage gewonnen werden muß. (Trotzdem ist es üblich, die Produktionskapazität der Kernreaktoren in kW anzugeben.) Als Ausblick für eine zukünftige Energiewirtschaft eröffnet sich die Möglichkeit der Erstellung von thermischen Großkraftwerken, die von der Kohle als Brennstoff unabhängig sind. Dadurch würde die Kohle in vermehrtem Maß als Rohstoff für die chemische Industrie reserviert bleiben. Die Atomenergiekraftwerke sollten in erster Linie die Grund-

last übernehmen, weil ihre Wärmekapazität sehr groß ist und sie daher nicht rasch angefahren und abgestellt werden können. Die hydraulischen Kraftwerke würden alsdann zweckmäßig für die Spitzendeckung herangezogen. Es sind aber auch große Fernheizwerke denkbar, die ganze Städte in rationeller Weise mit Wärme versorgen.

Seit der Entdeckung der Uranspaltung hat überall ein lebhaftes Interesse für die Uranvorkommen eingesetzt. Die Zusammenstellung in Tab. 2, die einer Arbeit von Frau P. CURIE<sup>16</sup> entnommen wurde, gibt eine Übersicht über die Verteilung der wichtigsten Uranvorkommen auf der Erde. Sehr bedeutende Uranlager befinden sich in den Haute-Katanga-Minen in Belgisch-Kongo. Der Carnotit (Utah, USA), ein Calcium-Vanadium-Uranerz, enthält bis zu 5 %  $V_2O_5$ , weshalb er vor dem Kriege zur Vanadiumgewinnung abgebaut wurde. Trotz der relativen Seltenheit des Uranminerals ist ein ausreichender Vorrat vorhanden, der den Betrieb großer Uran-Atomenergie-Anlagen ermöglichen würde.

Theoretisch könnten viele Kernreaktionen zur Energieumwandlung herangezogen werden. Aber zurzeit besteht nur die Möglichkeit, solche Kernreaktionen einzuleiten und zu überwachen, die zu Kernspaltungen führen. Vielleicht gelingt es auch einmal, eine ähnliche Synthese, wie sie als Quelle der Sonnenenergie angeführt wurde, im Laboratorium durchzuführen.

Über den Zeitpunkt der Inbetriebsetzung des ersten Atomenergiekraftwerkes fällt es schwer, eine Voraussage zu machen<sup>17</sup>. Kurze Zeit nach Beendigung des zweiten Weltkrieges war man sehr optimistisch

<sup>14</sup> J. ACKERET, Schweiz. Bauzeitung 127, 51 (1946).

<sup>15</sup> W. L. LAURENCE, Dawn over Zero, S. 256.

<sup>16</sup> MARIE CURIE, Radioactivité, Hermann & Cie, Editeurs, Paris 1935.

<sup>17</sup> W. DUBS, Schweiz. Bauzeitung 127, 145 (1948).

und glaubte, daß die Gewinnung elektrischer Energie aus der Wärme der Uranspaltung unmittelbar bevorstehe. Heute haben ruhigere Überlegungen Platz gefunden, nachdem man weiß, welche ungeheuren technischen Schwierigkeiten noch zu überwinden sind. Nach den Ansführungen von DAVID E. LILIENTHAL, dem Vorsitzenden der amerikanischen Atomenergiekommission (A. E. C.) schwankt die häufigste Schätzung über die erforderliche Zeit bis zur Inbetriebnahme einer praktisch brauchbaren Demonstrationsanlage zwischen acht und zehn Jahren.

Welches auch immer der Erfolg sein wird, der in der Erschließung der Atomenergie als Quelle industrieller Kraft erreicht werden mag; in einer Hinsicht sind bereits gewinnbringende Ergebnisse erzielt worden. Als starke Neutronenquelle ermöglichen die Kernreaktoren die Großherstellung von stabilen und radioaktiven Isotopen, deren Einsatz in den Forschungen der Biologie, Medizin, Chemie (Tracer-Chemistry) und Metallurgie zusehends an Bedeutung gewinnt. Da diese Isotope gegenwärtig den wesentlichsten Gewinn der friedensmäßigen Anwendung der Atomenergie darstellen, hat die «Federation of American Scientists» (F. A. S.) am 25. Mai 1948 in einer Eingabe an die UNO eine Verteilung der neuen

Isotope (stabile und radioaktive) auf internationaler Basis vorgeschlagen<sup>18</sup>.

Es besteht kein grundsätzlicher Unterschied zwischen den Experimenten, in denen stabile Isotope verwendet werden, und solchen mit Radioisotopen. Im allgemeinen werden Radioisotope als «Leuchtspurmuniten» vorgezogen, da die Mittel zu ihrer Anzeige einfach sind. Außerdem können Radioisotope viel stärker verdünnt werden als stabile Isotope. Stabile Isotope kommen zur Markierung bestimmter Moleküle in Frage, wenn Radioisotope z. B. auf Grund ihrer schädlichen Wirkung auf die lebende Zelle nicht verwendet werden können. Auch in biologischen und agrilkulturchemischen Untersuchungen kann sich wegen der zu kurzen Zerfallszeiten der Radioisotope die Verwendung von stabilen Isotopen als notwendig erweisen. — An der Erschließung der Atomenergie sind in den Vereinigten Staaten von Amerika eine große Zahl von Laboratorien beteiligt. Zu den bekanntesten Forschungsstätten dieser Art zählen die Laboratorien von Chicago, Oak Ridge, Los Alamos und Berkeley, ferner die neuen Regionallaboratorien in Brookhaven, Long Island und das «Power Development Laboratory» in Schenectady.

<sup>18</sup> Bull. Atomic Scientists 4, 248 (1948).

## Wärmewirtschaftliche Probleme in der Ciba Aktiengesellschaft, Basel

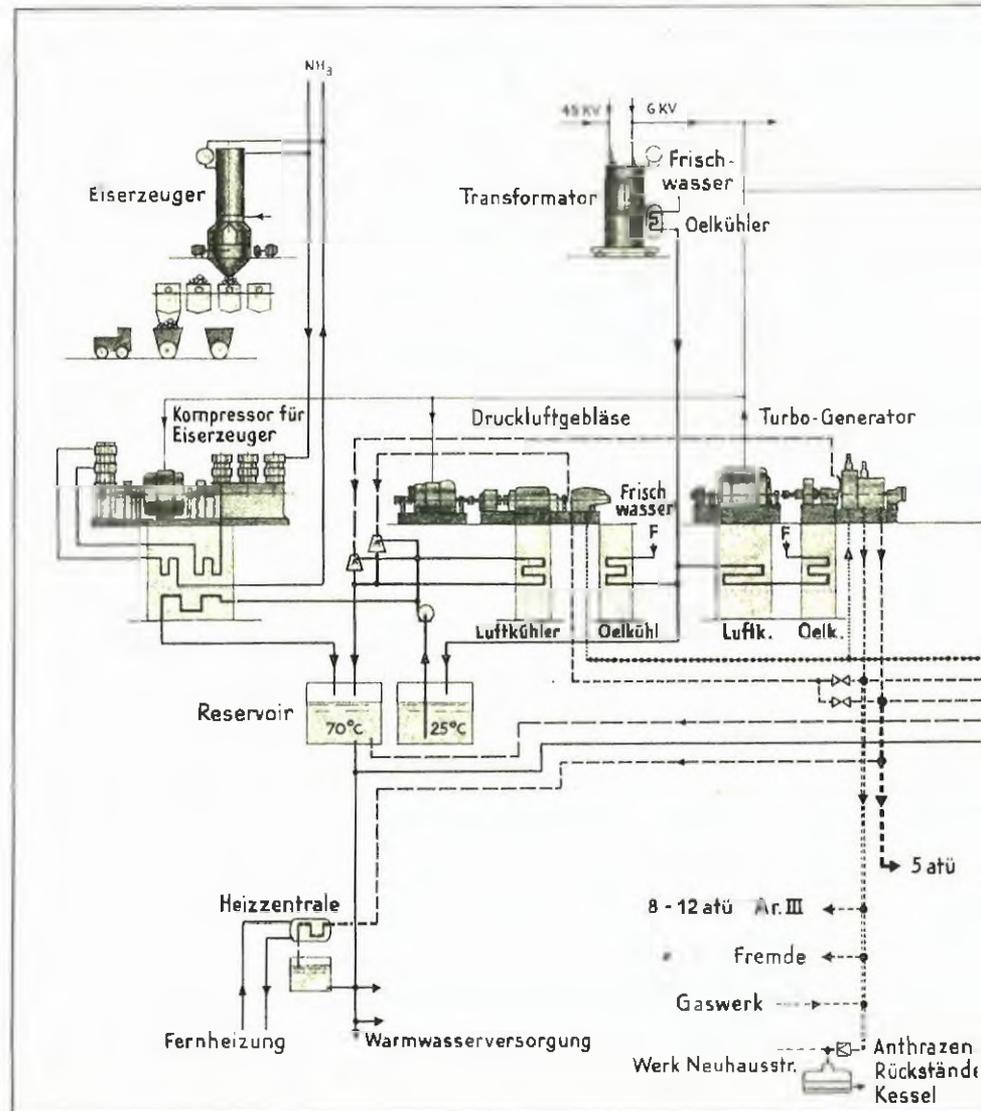
Von E. ZEHNDER, dipl. Ing., Basel

Kein chemischer Prozeß ist wärmemäßig gesprochen neutral. Es handelt sich entweder um Prozesse, die Wärme konsumieren oder produzieren. Recht viele Prozesse verlangen in einem bestimmten Momente Wärmezufuhr, in einem anderen geben sie Wärme ab. Es ist somit grundsätzlich falsch, die Wärmeerzeugung, z. B. eine Dampfversorgung für sich allein, ohne Berücksichtigung der Abwärme zu untersuchen. Die durch eine seriöse Studie ermöglichte Ersparnis an Wärmekosten kann in Extremfällen bis 50 % erreichen. Gerade bei wärmeintensiven Prozessen lohnt sich die entsprechende Mühe meistens.

Aufgabe des Chemikers und des Ingenieurs ist es, den Prozeß so zu entwickeln, daß bei der Herstellung des Produktes die Wärmebilanz möglichst günstig herauskommt. In den meisten Fällen ist dies jedoch nicht möglich, weil einerseits größere Wärmemengen bei hoher Temperatur zuzuführen sind, während die Abwärme bei niedriger Temperatur anfällt. Als Wärmequelle dienen Kohle, Öl, Gas, elektrischer Strom usw., wobei meistens als Wärmeträger Dampf (aber auch Heißwasser, Öl usw.) den Transport der Wärme bis zur Verbrauchsstelle besorgt. Die Abwärme erscheint in Form von Abgasen,

Brüden, Warmwasser oder Warmluft. In einzelnen Fällen gelingt es, wenigstens einen Teil der Abwärme wieder dem Prozeß nutzbar zu machen in Form von Wärmeaustauschapparaten, Wärmepumpen usw. In manchen Fällen wird das anfallende Warmwasser innerhalb der gleichen Fabrikationsgruppe oder zur Heizung oder Warmwasserversorgung nahegelegener, anderen Zwecken dienender Gebäude, wie Bäder, Werkstätten, Laboratorien, Bureaux usw., verwendet. Bei Neuanlagen ist bei den heutigen sehr hohen Brennstoffkosten dem wärmewirtschaftlichen Teil des Prozesses die größte Beachtung zu schenken. Auch bei bestehenden Anlagen kann sich eine erneute Durchrechnung einer eventuell zu modernisierenden Anlage lohnen. Erst wenn es sich zeigt, daß eine lokale Abwärmeverwendung nicht befriedigt, soll eine zentrale Abwärmeverwertung ins Auge gefaßt werden.

Die energiewirtschaftlichen Studien über die Möglichkeit und die Vorteile der Koordination der Wärmewirtschaft in der Ciba gehen bereits auf das Jahr 1922 zurück. Sie haben selbstverständlich eine Beschleunigung und Erweiterung durch die während und nach dem Kriege eingetretene starke Brennstoffteuerung erfahren. Immer wieder zeigt es sich, daß

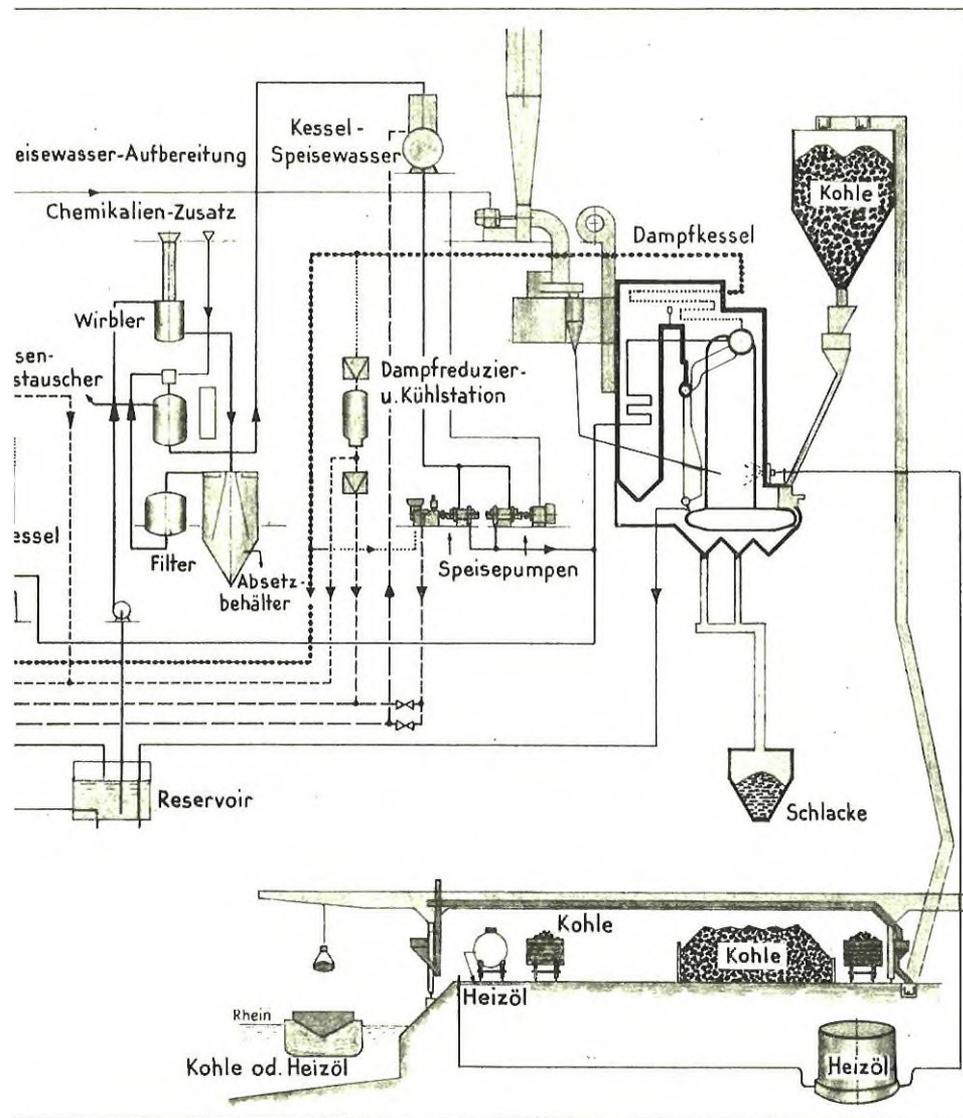


die in den chemischen Betrieben anfallende Abwärme, z. B. Kondensat, Warmwasser, besser lokal verwendet wird, nicht zuletzt, um auf jeden Fall Schäden an der Kesselanlage durch verunreinigtes Speisewasser zu vermeiden.

Die Abwärmeverwertung kann jedoch auch bei Hilfsbetrieben, wo sie sehr oft übersehen wird, eine beträchtliche Rolle spielen. Bei der zweckmäßigen Projektierung neuer Dampfanlagen mit anderen Hilfsbetrieben zusammen können recht große Ersparnisse entstehen, wenn man diese in geeigneter Form kombiniert. Als Beispiel solcher Möglichkeiten diene die neue Energiezentrale der Ciba in Basel. Bei deren Studien zeigte es sich, daß eine konsequente Auswertung der Abwärme bei alten Anlagen mit tragbaren Kosten unmöglich ist, daß es jedoch bei aus anderen Gründen notwendigen Neubauten oft gelingt, eine energiewirtschaftlich recht befriedigende Lösung zu treffen.

Der ganze Wärmeverbrauch der Basler Werke der Ciba Aktiengesellschaft, umfassend Kohle, Öl, Gas und elektrischen Strom, beträgt auf Kohle umgerechnet rund 40 000 Tonnen jährlich, d. h. eine Wärmemenge, die genügt, um rund 10 000 kleine Einfamilienhäuser zu heizen. Diese Zahl allein ergibt ohne weiteres, daß schon geringe Einsparungen im Wärmehaushalt zu ganz beträchtlichen Ersparnissen führen können. Von diesem Total von rund 40 000 Tonnen werden rund 80 % in der Energiezentrale umgesetzt. Diese besteht gemäß dem dargelegten Schema aus folgenden Teilen:

- Der Kesselanlage für Kohle und Heizöl mit der Wasserreinigung, den Speisepumpen und den Umschlagseinrichtungen. Sie ist ergänzt durch eine Elektrokesselanlage für den Sommerbetrieb. Sie arbeitet parallel mit den Kühlkesseln der Basler Kokerei.



- Der Gegendruckturbogeneratorgruppe mit Anpassung und der zugehörigen Dampfdruckreduzier- und Kühlstation.
- Der Preßluftanlage, angetrieben wahlweise durch Dampf oder Strom.
- Der Eisfabrik, kombiniert mit Wärmepumpe, angetrieben durch Strom, wobei ein Dampfantrieb jederzeit installiert werden könnte.
- Der zentralen Transformerstation 45 000/6 000/500/380 V.
- Der Heizzentrale für die Fernheizung der Bureaux, Laboratorien und einer Wohnkolonie.
- Einer Warmwasserversorgungsanlage.

Da Wärmebedarf und Abwärmefall weder zeitlich noch temperaturmäßig übereinstimmen, mußte durch weitgehende räumliche Zentralisation ein Ausgleich gesucht werden, wofür sich das Kesselhaus am geeignetsten erwies.

Wer das abgebildete Schema aufmerksam betrachtet, wird bald begreifen, wozu es sich bei der Zentralisierung der Energieerzeugung handelt. Im Kesselhaus wird Dampf von 30–44 Atmosphären Überdruck erzeugt. Dieser Dampf treibt einen Gegendruckturbogenerator (erzeugt also Elektrizität), die Gebläse für Preßluft und die Speisepumpen. Infolge der geleisteten Arbeit sinkt der Druck des Dampfes auf die im Ciba-Netz benötigten 10–13 bzw. 5 atü. Der Strom entsteht somit gewissermaßen als Nebenprodukt. Bei dieser Schaltung braucht man für die Herstellung einer Kilowattstunde etwa 200 g Kohle, während in Elektrizitätswerken, bei welchen der Abdampf nicht weiterverwendet wird, drei- bis fünfmal mehr Brennstoff benötigt wird.

Neuerdings wird auch die Eismaschine in den Kreis der zentralen Energieerzeugung einbezogen. Insbesondere liefert sie große Mengen von warmem Fabrikwasser. Aber auch im Turbogenerator, im Preß-

luftgebläse, im Transformerhaus und nicht zuletzt im Kesselhaus selbst fallen größere Mengen warmen Wassers an, die sorgfältig gesammelt und wiederverwendet werden.

Das warme Wasser fällt in zwei Temperaturstufen an (siehe Schema): bei den allgemeinen Kühlvorgängen in der Regel mit rund 25 °C, bei Hochtemperaturkühlung und im Kesselhaus in der Regel mit 60—70 °C; in der Eismaschine selbst fällt das Wasser ebenfalls mit rund 25 °C an. Die großen, bei 25 °C anfallenden Wassermengen konnten bis heute nicht zweckmäßig verwendet werden. Aus diesem Grunde ist den Eismaschinenkompressoren eine Wärmepumpenstufe nachgeschaltet worden, so daß nun die 25gradige Wärme ebenfalls auf das 70°-Niveau gehoben werden kann. Dieses warme Wasser wird z. T. direkt verwendet, z. T. dem Kesselhaus als Speisewasser zur Verfügung gestellt. Die Verwendung der Wärmepumpe für die Raumheizung erwies sich als nicht zweckmäßig, da sie nur im Winter möglich wäre und außerdem den Umbau unserer gesamten Heizungsanlage auf 70° bedingen würde. Nur im Neubau der Eisfabrik ist die Heizung mit Wasser von 70° vorgesehen.

Zuletzt bleibt noch zu untersuchen, was eigentlich die Koordination der Wärmewirtschaft seit 1922 bis zum Fertigausbau für Einsparung an Brennstoffen usw. ermöglicht hat, bzw. noch ermöglichen wird. Leider ist über einen Zeitraum von mehreren Jahrzehnten ein genauer Vergleich nicht möglich, da in zwischen Erweiterungen und Änderungen in den Fabrikationsverfahren eingetreten sind und noch eintreten werden. Das Totalresultat kann also nur anhand von Einzelzahlen geschätzt, niemals aber ge-

nau nachgewiesen werden. Es setzt sich wie folgt zusammen:

	in Prozenten der totalen Wärmekosten
Zentralisation der Dampferzeugung und Ausglätten der Belastungskurve unter Berücksichtigung der Nutzeffektverbesserung und der Verwendbarkeit billigerer Brennstoffsorten . . . . .	15—20 %
Übergang auf überhitzten Dampf und konsequenter Ausbau des externen Dampfnetzes . . . . .	5—8 %
Konsequentes Sammeln und Wiederverwenden der Fabrikationsabwärme, vermehrte Isolierung, Änderung der Kleinfeuerungen in Fabrikationsbetrieben . .	10—12 %
Wärmepumpen . . . . .	5—7 %
Total	35—47 %
Durch obige Maßnahmen hervorgerufen:	
Zusätzlicher Verbrauch an Motorenstrom	9—10 %
Zusatzverluste des größeren Dampfnetzes	1—2 %
Gesamtersparnis ohne Berücksichtigung günstigerer Fabrikationsverfahren . .	25—35 %

Zum Schlusse möchten wir nur feststellen, daß die Zahlen an sich nicht viel bedeuten, da sie von Fabrik zu Fabrik sehr stark ändern. Diese Notiz soll lediglich darauf hinweisen, daß es wohl lohnt, die Hilfsbetriebe genau unter die Lupe zu nehmen und nicht als «quantité négligeable» zu betrachten; dabei ist nie zu vergessen, daß sich große Verbesserungen aus kleinen, z. T. unscheinbaren Elementen zusammensetzen können.

## Die Wärmepumpe für Heizungen und Eindampfungen in der chemischen Industrie

Von Dir. R. PETER

Escher Wyß Maschinenfabriken AG., Zürich

Die Wärmepumpe ist in der chemischen Industrie längst eingeführt und in großer Zahl verbreitet, allerdings in der Hauptsache in Ausnützung ihres Kühl-, aber noch selten ihres Heizeffektes. Jede Kompressionskältemaschine ist eine Wärmepumpe, mit der unter Aufwand von Energie gewollte, unter dem Temperaturniveau (in dem wir leben) liegende Temperaturen erzeugt werden. Der Kältekompressor pumpt Wärme weg und erzeugt in Räumen, Gefäßen, Stoffen die für Zustände oder den Verlauf von Prozessen gewünschten tiefen Temperaturen, wobei er etwa entstehende Wärme ebenfalls weg-, d. h. auf das Temperaturgefälle der Umgebung herauffördert. Kälte kann auch auf anderem Wege, z. B. durch

Kältemischungen, erzielt werden. Diese Verfahren lassen sich nur ausnahmsweise betrieblich und wirtschaftlich anwenden, dominierend bleibt für die Kälteerzeugung die Wärmepumpe.

Die Wärmeerzeugung zur Erzielung gesteigerter Temperaturen erfolgt im Gegensatz dazu fast ausschließlich unter Anwendung exothermer chemischer Vorgänge, so vor allem der Oxydation von Kohlenstoff und Wasserstoff, d. h. der Verbrennung von Kohle, Öl, Holz usw. Die Wärmepumpe tritt nun als eine, obzwar sehr bescheidene, neue Möglichkeit, in gewissen Bereichen gewollte Temperaturen über dem Niveau der Umgebung zu schaffen, mit den Brennstoffen in Konkurrenz. Die Wärmepumpe fördert in

diesem Falle Wärme der Umgebung oder auch eines vorhandenen Temperaturniveaus auf ein höheres, für irgendeinen Prozeß notwendiges Niveau. In Verbindung mit einer Wärmekraftmaschine läßt sich überdies mit der Pumpe ein vorhandenes, z. B. für die in Frage kommenden Prozesse nicht anwendbares Temperaturgefälle in ein ihm angepaßtes Gefälle umformen, wobei in Analogie zum elektrischen Transformator von einem Wärmeumformer gesprochen werden kann. Die Heizungswärmepumpe ist daher für die chemische Industrie interessant; sie erlaubt, wo günstige Anwendungsverhältnisse vorliegen, in erster Linie, Brennstoffe einzusparen, sehr oft aber zusätzliche betriebliche Vorteile zu erzielen.

Die in der Schweiz in der Chemie und verwandten Industrien bereits installierten Heizungswärmepumpen erlauben die Einsparung von immerhin ca. 60 000 t Kohle pro Jahr.

Die Wärmepumpe ist die Umkehrung der Wärmekraftmaschinen und unterliegt so auch den gleichen physikalischen Gesetzen, und zwar in erster Linie dem ersten und zweiten Hauptsatz der Wärmelehre. Nimmt eine Wärmepumpe die Wärmemenge  $Q_1$  bei der absoluten Temperatur  $T_1$  auf und gibt sie die Wärmemenge  $Q_2$  bei  $T_2$  ab, wobei die Energie  $L$  aufgewendet wird, so gilt theoretisch:

$$L = Q_2 - Q_1 \quad (1)$$

$$\text{und } \frac{L}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

$$\text{oder } Q_2 = L \frac{T_2}{T_2 - T_1} \quad (2)$$

Aus der Gleichung (2) ist sehr gut ersichtlich, daß  $Q_2$ , die gewonnene Wärmemenge, sehr leicht ein Vielfaches der zum Betrieb der Wärmepumpe aufgewendeten Energie sein kann. Beträgt  $T_2$  beispielsweise  $330^\circ\text{C}$ ,  $T_1$   $273^\circ\text{C}$ , so ergibt der Quotient der Temperaturen 5,8. Die gewonnene Wärme  $Q_2$  ist also theoretisch 5,8mal größer als die aufgewendete Energie  $L$ . Sofern diese also 1 kWh oder, ihrem Äquivalent entsprechend, 860 cal ist, so werden 4983 cal gewonnen, d. h. — nach dem ersten Wärmesatz — 860 aus  $L$  und 4123 im  $Q_1$  als Wärmeaufnahme bei  $T_1$ -Temperatur. In Wirklichkeit ist  $Q_2$ , da der Prozeß unvermeidliche Verluste aufweist und mit einem Wirkungsgrad behaftet ist, kleiner.

Die Fragen, die sich vor allem aufdrängen, sind, wie und wo in der chemischen Industrie sich die Wärmepumpe verwenden läßt, und sodann, unter welchen Verhältnissen sie wirtschaftlich ist.

Eine Hauptgruppe der Heizungswärmepumpen sind Maschinen, die Wärme von Abwässern, warmen Stoffen, Flüssigkeiten, Räumen, aber auch Grund-, See- oder Flußwasser usw. — indem sie solche abkühlen — auf höhere Temperaturniveaus zur Beheizung von Apparaturen, wie Trocknern, Kochern usw., wie sodann Räumen oder ganzen Gebäulichkeiten, fördern. Ein Sonderfall ist die Wärmepumpe,

welche in ihrem Kühl- und Heizeffekt ausgenützt wird, die also durch Wegpumpen von Wärme beispielsweise Räume unter  $0^\circ\text{C}$  kühlt und die Wärme so hoch in der Temperatur fördert, daß andere Räume geheizt werden können.

Das Schema einer typischen Wärmepumpenanlage ist aus Skizze Abb. 1 ersichtlich. In diesem Beispiel

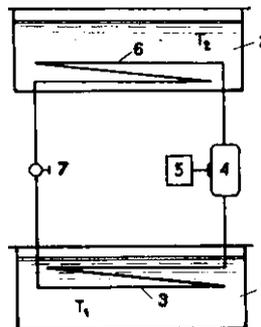


Abb. 1. Schema einer Heizungswärmepumpe

- 1 Gefäß mit abzukühlender Lösung
- 2 Gefäß mit aufzuheizender Lösung
- 3 Verdampferschlange für Wärmeträger, z. B. Freon
- 4 Wärmepumpe
- 5 Antriebsmotor
- 6 Kondensationschlange für komprimiertes Freon
- 7 Drosselventil

wird Wärme der Lösung im Gefäß 1 auf die Lösung im Gefäß 2 mit Wärmepumpe übertragen. In der Rohrschlange 3 wird ein Wärmeträger, z. B. Freon, zum Verdampfen gebracht, und zwar indem der Kompressor 4, der durch den Motor 5 angetrieben wird, durch Absaugen von Freondämpfen einen derartigen Unterdruck erzeugt, daß die Lösung im Gefäß 1 weiteres flüssiges Freon zum Verdampfen bringt. Die Flüssigkeit kühlt sich, indem sie für diese Verdampfung Wärme abgibt, ab. Die Freondämpfe, welche die aufgenommene Wärme enthalten, werden in der Wärmepumpe 4 auf höheren Druck komprimiert und geben sodann entsprechend dem höheren Druck durch Kondensation in der Rohrschlange 6 nicht nur die im Gefäß 1 aufgenommene Verdampfungswärme, sondern auch einen Großteil des Wärmeäquivalentes der vom Kompressor aufgenommenen mechanischen Energie bei dem höheren Temperaturniveau an die Lösung des Behälters 2 ab. Das verflüssigte Freon strömt durch das Drosselventil 7 in die Rohrschlange 3 zurück. Die in den Motor gesteckte elektrische Energie vervielfältigt sich also im Heizeffekt, da die gepumpte Wärme hinzukommt. 1 kWh ergibt nicht nur 860 cal, sondern 2000, 3000, 4000 oder mehr Kalorien, und zwar, wie die Formel (2) zeigte, je nach dem Verhältnis  $T_2 : (T_2 - T_1)$ , ab, wobei selbstverständlich die Wirkungsgrade der Wärmepumpe und des Wärmetransportes zu berücksichtigen sind.

Die zweite Hauptgruppe betrifft die Wärmepumpen für Eindampfungszwecke. Die Konzentration von

Lösungen erfolgt fast durchwegs durch Verdampfung des Lösemittels, also durch einen Wärmeprozess. Der Zweck ist also nicht ein Wärme-, sondern ein Trennungsprozeß. Das Bestreben muß darauf hingehen, den Wärmeverbrauch so klein als möglich zu halten. Hiefür eignet sich die Wärmepumpe ausgezeichnet. Im Schema Abb. 2 soll im Verdampfer 1

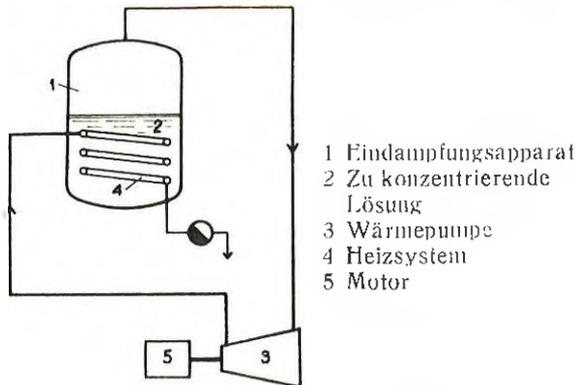


Abb. 2. Schema einer Eindampfung mit Wärmepumpe

die Lösung 2 konzentriert werden. Die Wärmepumpe, der Kompressor 3, bringt durch Absaugen von Dampf aus dem Kochraum die einzusiedende Flüssigkeit zum Kochen. Die abgesaugten Brüden enthalten die Verdampfungswärme und werden nun durch den Kompressor so hoch komprimiert, daß sie als Heizdampf für den Apparat 1 verwendet werden können. In der Heizschlange 4 kondensieren sie und geben ihre Wärme an die Flüssigkeit 2 ab. Praktisch läßt sich so mit 1 kg abgesaugter Brüden wiederum 1 kg neues Lösemittel aus der Flüssigkeit 2 verdampfen, wobei immerhin die vom Motor 5 abgegebene Energie zu berücksichtigen ist. Wie im ersten Beispiel, gilt auch hier die Gleichung (2). Mit 1 kWh können in der Praxis 500, 10 000, 20 000 und selbst mehr Kalorien gefördert werden, entsprechend einer Verdampfung von 8 bis über 40 kg Wasser.

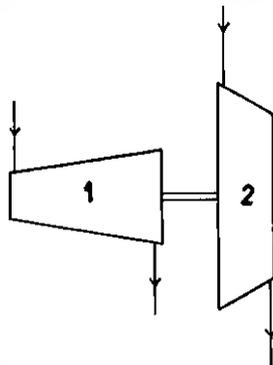


Abb. 3. Schema eines Wärmetransformators  
1 Hochdruck-Gegendruck-Dampfturbine  
2 Niederdruckdampfkompressor

Einen Wärmetransformator zeigt das Schema Abb. 3. In der Hochdruckabdampfturbine 1 wird mit rela-

tiv wenig Dampf bei einem hohen Druckgefälle Energie erzeugt, die in einer Wärmepumpe 2 eine große Dampfmenge über ein beispielsweise für einen Eindampfprozeß erforderliches kleines Temperaturgefälle fördert. Als Antriebsmaschinen für die Wärmepumpe können auch Verbrennungskraftmaschinen, wie z. B. Diesel, in Frage kommen, die ja über große Temperaturgefälle arbeiten.

Der Berechnung der Wärmepumpenanlagen liegen die folgenden beiden Hauptgleichungen, aus denen die wichtigsten Gesichtspunkte der Wirtschaftlichkeit abgeleitet werden können, zugrunde. Für die Überlegungen sind sie genügend genau.

$$Q = K_1 \Delta t_n H \quad (3)$$

$$L = K_2 (\Delta t_n + \Delta t_v) Q \quad (4)$$

Die Wärmeleistung  $Q$  ist proportional dem nutzbaren Temperatur-Heizgefälle  $\Delta t_n$ , wie der Heizfläche  $H$  und dem Wärmedurchgang  $K_1$ . Die aufzuwendende Energie  $L$  ist ihrerseits proportional der Summe des nutzbaren Gefälles und der Gefällsverluste ( $\Delta t_n + \Delta t_v$ ), bzw. der Kompression, wie sodann der Wärmeleistung  $Q$ , wobei  $K_2$  eine Konstante ist.

Bei einer bestimmten Wärmeleistung  $Q$  ist die Heizfläche  $H$ , welche für die Größe der Apparaturen und im wesentlichen auch für die Kosten der Anlage maßgebend ist, nach Gleichung (3) um so kleiner, je größer die nutzbare Kompression  $\Delta t_n$  ist. Die gesamte Kompression ( $\Delta t_n + \Delta t_v$ ) ist nun aber nach Gleichung (4) proportional mit der für den Prozeß aufzuwendenden Energie  $L$  und damit ungefähr mit den Auslagen für die aufzuwendende Energie des Wärmepumpenantriebes. Es ergibt sich:

Kleine Kompression gibt niedere Energiekosten, aber eher teurere Anlagen.

Große Kompression gibt hohe Energiekosten, aber eher eine billigere Apparatur.

Hinzu kommt sodann allerdings einerseits der Einfluß des  $\Delta t_v$ , der Gefällsverluste wie z. B. der Siedepunktserhöhungen von Lösungen, auf Heizflächengröße wie Energieverbräuche, sowie andererseits der Wärmedurchgänge  $K_1$ , die, man denke an die Erwärmung von Luft oder von leicht siedenden Lösungen, sehr stark verschieden sein können.  $\Delta t_v$  und  $K_1$  können die Wirtschaftlichkeit der Wärmepumpen ausschlaggebend beeinflussen, da eine Einflußnahme durch technische Mittel nicht oder nur (beim  $K_1$ ) beschränkt möglich ist.

Günstig ist z. B. die Eindampfung organischer Lösungen mit geringen Siedepunktserhöhungen, die leicht kochen, wobei sich allerdings Vakuumbetrieb und die Herstellung der Apparate in Spezialmaterial sehr erschwerend für die Anwendung der Wärmepumpen auswirken können. Umgekehrt ergeben schwer siedende Lösungen, wie z. B. Natronlauge, da Überdruckbetrieb bei Verwendung von Eisen als

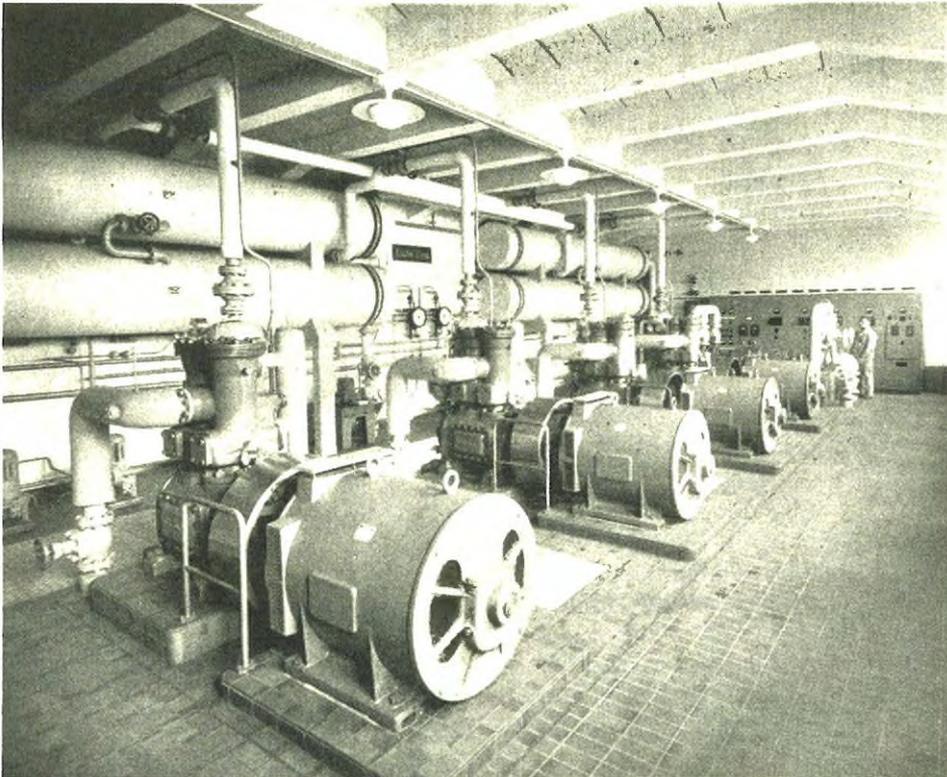


Abb. 4. Wärmepumpe für die Beheizung von Verwaltungsgobäuden

Die Leistung beträgt 1,36 Mill. cal pro Stunde, wobei das Wasser der Zentralheizung mit Wärme, welche dem Limmatwasser (bei bis 1 °C) entnommen wird, von ca. 44 auf 52 °C erwärmt wird. Der Energieverbrauch ist ca. 350 kW

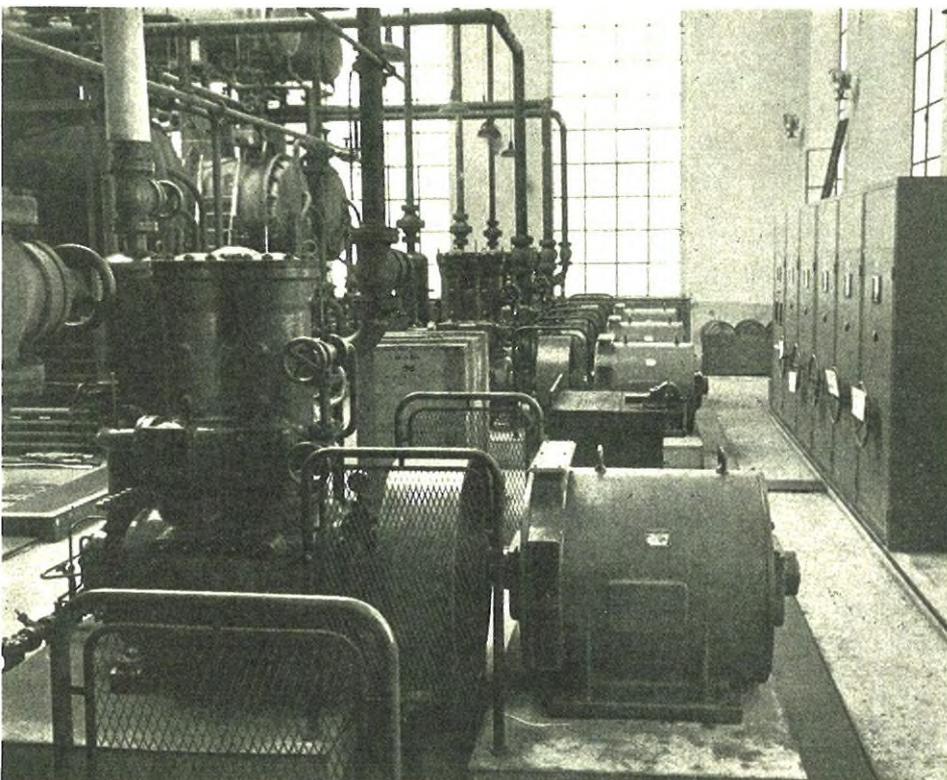


Abb. 5. Wärmepumpen in einer Viscosefabrik

Die Leistung beträgt 3,5 Mill. cal pro Stunde. Die Anlage dient zur Erzeugung von Gebrauchswasser, das mit der Wärmepumpe von 8 auf 33 °C erwärmt wird. Der Energieverbrauch ist ca. 650 kW

Baustoff möglich ist, öfters gute Möglichkeiten für die Anwendung der Wärmepumpe.

Die Wirtschaftlichkeit läßt sich, da die sie beeinflussenden Faktoren zahlreich sind, nur bei genauer Prüfung durch Fachleute von Fall zu Fall abklären. Immerhin gelten für die Entscheidung, ob sich eine solche Untersuchung überhaupt lohnt, folgende Faustregeln:

Bei der Heizungswärmepumpe soll die kWh nicht teurer sein als  $\frac{1}{2}$  kg gute Kohle.

Bei der Verdampfungswärmepumpe darf sie nicht mehr kosten als 1 kg gute Kohle.

Für die Heizungswärmepumpen stehen wohl die Anwendungen für Konditionierung und Heizung von Räumen durch Verwertung von Abwärme oder Wärme aus Grund-, Fluß- oder Seewasser im Vordergrund, wobei die Kombination mit Kälte interessant sein kann. Mit Wärmepumpeneindampfungsanlagen lassen sich die verschiedensten Lösungen konzentrieren, organisch oder anorganisch, neutral, sauer oder basisch. Der Bau der Anlagen verlangt allerdings große Erfahrungen in Hinsicht auf Materialwahl, Schutzvorrichtungen für die Wärmepumpen und den Betrieb der Anlagen.

Die Wärmepumpe wie auch der Wärmetransfor-

mator sind interessante Mittel, um sowohl auf Basis elektrischer Energie wie auch derjenigen von Brennstoffen in chemischen Betrieben die Wärmewirtschaft zu verbessern. Strom- und Brennstoffpreise, bzw. Wärmekosten, sind vor allem bestimmend für ihre wirtschaftliche Anwendung. Viele weitere Faktoren sind auf ihren Einfluß zu prüfen. Ihre Anwendung ist beschränkt möglich; jedoch kann sie bei richtiger Wahl in der Anwendung sehr interessante Gewinne bringen. Mit den sehr betriebssicheren Maschinen, Apparaturen und Schaltungen lassen sich häufig auch noch zusätzliche Vorteile erzielen, und zwar beispielsweise Einsparungen an Bedienungspersonal, größere Stabilität in dem Verbrauch von Dampf und Energie, einfache Regulierungsmöglichkeiten usw. Die Prüfung ihrer Benützung ist daher den Fachleuten der chemischen Werke zu empfehlen.

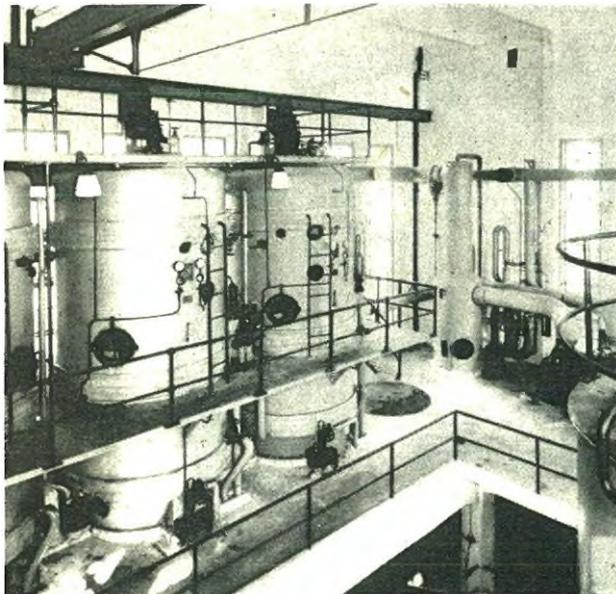


Abb. 6. Eindampfungsanlage mit Wärmepumpe

Konzentration von elektrolytisch erzeugter Natronlauge von 25 auf 38 °Bé und anschließend im Finisseur (Simple-Effekt) auf 50 °Bé. — Die Verdampfungsleistung ist 4000 kg/h bei 300 kW Energiebedarf. Links die Verdampfer und rechts Brüdenwäscher mit Wärmepumpe (halb verdeckt)

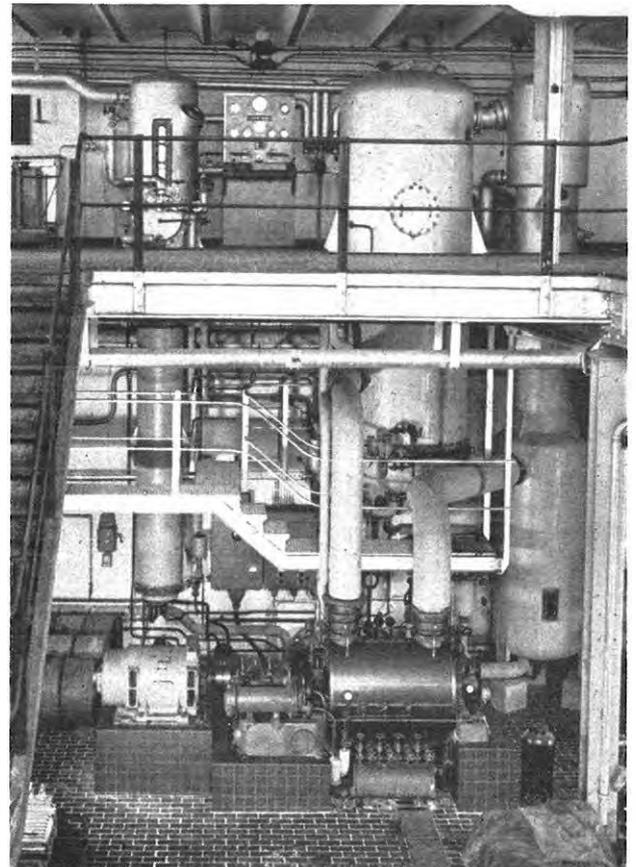


Abb. 7. Eindampfungsanlage mit Wärmepumpe

Konzentration von Glycerinlösung von 16 auf 75 % und anschließend im Finisseur auf 90 % (Simple-Effekt). Die Verdampfungsleistung ist 1000 kg/h bei 85 kW Energiebedarf. Unten Wärmepumpe mit Antriebsmotor, ganz rechts Brüdenwäscher, sodann Verdampfer. Oben in der Mitte Bedienungstableau und links Finisseur

## Das Stadtgas in der chemischen Industrie

Von Dr. HANS DERINGER, Winterthur

Vor Behandlung des eigentlichen Themas sei gestattet, die Beziehungen zwischen Gasindustrie und chemischer Industrie der Schweiz in weiterem Sinne in wenigen Strichen zu skizzieren. Es ist zweierlei besonders herauszustellen.

Erstens ist die Gas- und Kokserzeugung aus Kohlen als Brennstoffveredelung zu charakterisieren. Da diese Veredelung unter Zuhilfenahme vorwiegend chemischer Umwandlungen erfolgt, wird die Gasindustrie und die Kokerei als Zweig der chemischen Technologie betrachtet. Gas und Koks, die beiden Hauptprodukte der Gasindustrie, sind Wärmeträger, die sich von den Rohbrennstoffen durch spezielle Eignung für bestimmte Zwecke unterscheiden, sich entweder durch bessere Ausnutzungsgrade oder höhere Wärmeleistung oder beides vor diesen auszeichnen. Die Wärmeausnutzung des Gases zum Kochen oder der Warmwasserbereitung im Haushalt, die Wärmeausnutzung des Kokes im Dauerbrandofen und Zentralheizungskessel kann mit solch gutem Wirkungsgrad erfolgen, daß unter Einrechnung des Wärmeumformungswirkungsgrades in den Gaswerken von etwa 80 % der Kohlenverbrauch geringer ist, als wenn die Kohle zum Kochen, Warmwasserbereiten und zur Raumheizung direkt verwendet würde. Insbesondere das Gas kann für fast jede gewünschte Wärmeleistung bereitgestellt werden und für kürzere oder längere Gebrauchszeiten praktisch ohne Anlauf- und Auslaufverlust mit gleich gutem Wirkungsgrad Anwendung finden. Auch der Koks ist insofern als veredelter Brennstoff zu bezeichnen, als er als teerfreies Feuerungsmaterial in Haushalt- und gewerblichen Feuerstellen mit gutem Wirkungsgrad ohne die ständige Bedienung und Anpassung der Verbrennungsluft an den zeitlich variierenden Bedarf, wie dies bei bituminösen Brennstoffen nötig ist, zur Anwendung gelangt. Während sich das Gas besonders für kurzzeitige und stark wechselnde Wärmebedarfdeckung besondere Wertschätzung sichert, liegt die Stärke des Koksfeuers im Dauerbrand. Die Kohlenveredelung in Gaswerken und Kokereien ist also in erster Linie eine chemische Brennstoffveredelung.

Zweitens aber — und dies ist den Lesern dieser Zeitschrift ja geläufig — stellen große Zweige der chemischen Produktion auf die bei der Gas- und Kokserzeugung entstehenden Nebenprodukte Roh-teer, Rohbenzol, Gaswasser und Schwefel ab. Für schweizerische Gegebenheiten sind besonders die beiden erstgenannten Gaswerkprodukte von wesentlicher Bedeutung, was sich schon darin dokumentiert, daß die Weiterverarbeitung des Roh-teeres durch eine Gruppe der chemischen Industrie und die schweizerischen Gaswerke in einem gemeinsamen

Unternehmen erfolgt und daß das Gaswerkrohbenzol restlos in einem für die Friedens- und Kriegswirtschaft bedeutenden Chemiebetrieb gebraucht wird. Der Gasschwefel, der schon vorher zur Erzeugung von Schwefligsäure gebraucht wurde, wurde während des vergangenen Krieges zur Schwefelkohlenstoffherzeugung vorübergehend wichtig. Das Gaswasser bzw. das Ammoniak der Kohle hat gegenüber dem Ammoniak aus Luftstickstoff seine Bedeutung verloren.

Die Schilderung der zwiefachen Stellung der schweizerischen Gasindustrie in Energie- und Stoffwirtschaft soll deutlich machen, daß Chemie auf der Grundlage der Gasindustrieprodukte unter schweizerischen Verhältnissen ohne gleichzeitig gut zahlenden Absatz von Gas und Koks als Wärmeträger in Haushalt und Gewerbe nicht denkbar ist. Darüber belehrt jede Jahresabrechnung unserer öffentlichen Unternehmungen. Alle gut oder schlecht gemeinten Ratschläge und Richtungsweisungen an die schweizerische Gasindustrie, so von Seite des Hauptenergiekonkurrenten im Haushalt, sind Phantasien, beeinflußt möglicherweise von ausländischen Konzentrations- und Nationalisierungstendenzen unter wirtschaftlich ganz andern Verhältnissen und ohne genaues Wissen um den Stand der Dinge. Eine chemische Verarbeitung des Gases selbst, wie sie in größten Betrieben in nächster Nähe der Kohlen-gruben möglich sein kann, ist bei uns schlechterdings undenkbar. Zentralkokereien, die man dort trifft, setzen jährlich über 1 Million Tonnen Steinkohlen durch — alle schweizerischen Gaswerke zusammen verarbeiteten vor dem Kriege etwa 600 000 Tonnen — und sind meistens aufs engste mit der Roheisen-gewinnung und der Stahlfabrikation als größtem Koksabnehmer wirtschaftlich verkuppelt. Die dezentralisierte Kohlenentgasung in Schwerpunkten großen Haushaltwärmebedarfs — zugegebenermaßen historisch geworden — ist m. E. auch heute noch für die schweizerische Wirtschaft die einzig richtige. Ist es wirklich so abwegig, Wärmebedarfsspitzen von rund 600 000 Haushaltungen, die in der Viertelstunde vor dem Mittagessen auf den zehnfachen Betrag der mittleren Belastung ansteigen, aus allernächster Nähe zu decken? Was verspricht man sich davon, diese rund 320 Millionen Kilokalorien in einer Viertelstunde über Hunderte von Kilometern Gasrohrleitung oder Drähte herzuholen und hintennach auch den Koks zu transportieren, der ungefähr gleiches Waggonvolumen beansprucht wie die Kohlenmenge, aus dem er entstanden ist? Der Entgasungswirkungsgrad freilich ist in kleinen und kleinsten Betrieben nicht so hoch, wie dieser in einem mittleren, großen oder größten zentralen Werk sein kann. Wenn man

indessen erfährt, daß der Wärmeumwandlungswirkungsgrad aller schweizerischen Gaswerke im Jahre 1939 78,8 % betrug, so geht daraus hervor, daß der Stand der schweizerischen Gasindustrie, was die Energiebilanz betrifft, auch im Vergleich zu größten Beispielen ein beachtlicher ist.

Das Stadtgas ist technisch zwar für praktisch jeden gewerblichen Heizprozeß verwendbar, kann als Edelbrennstoff aber nur für ganz bestimmt gelagerte Verhältnisse wirtschaftlich empfohlen werden. Zur Absteckung der Grenzen mögen folgende Merkmale dienen.

1. Lokalisierung und Aufteilung der Wärmewirkung.
2. Bereitschaftsgrad, Leistungsanpassung an gegebene Wärme- bzw. Temperatur/Zeit-Programme.
3. Regelung der Ofenatmosphäre.
4. Feuertechnischer Wirkungsgrad bei hohen Arbeitstemperaturen.
5. Sauberkeit, Bequemlichkeit, Feuerbedienung.

Überall, wo obigen Forderungen eine betriebstechnisch und wirtschaftliche Bedeutung zukommt, kann das Stadtgas konkurrenzfähig sein.

Mit keinem Feuer, wie mit dem Gasfeuer, ist es wohl leichter möglich, so nahe an das zu erwärmende Wärmegut heranzukommen, ohne Wärme anderswie zu dissipieren. Es sei hier nur hingewiesen auf die Konzentration der Wärme durch viele Einzelflammen auf ganz bestimmte Punkte in der Herstellung der elektrischen Glühlampen, wo die Flamme quasi feines Werkzeug ist, oder auch auf die Aufteilung des Kochgases in einzelne Brenner am Haushaltkochherd, die in gewissem Maße mit Vorteil auch beim Restaurationsherd vorgenommen wird.

Das Gas steht von der kleinsten bis zur größten Leistung im «Halmumdrehen» bereit. Beim Anheizen eines Ofens mit Kohle oder Koks ist stets viel mehr Zeit notwendig, bis der Ofen auf Arbeitstemperatur kommt, als bei Verwendung von Gas. Diese Zeit fällt entweder in der täglichen Betriebszeit aus oder muß vor Beginn der normalen Arbeitszeit eingelegt werden. Durch volle Entfaltung der Gasflamme vom Beginn des Anheizens an wird die Arbeitstemperatur in wesentlich kürzerer Zeit erreicht. Ebenso ist im Laufe des Arbeitsprozesses jede Leistungsänderung in jedem gewollten kürzeren oder längeren Zeitintervall exakt zu erzielen. Diese äußerst feine Regulierbarkeit des Feuers ist für die verschiedensten Warmbehandlungen äußerst wichtig, um die Qualität zu sichern und Ausschuß zu vermeiden. Als Beispiel diene die Wärmebehandlung hochlegierter Stähle, die bei der Härtung recht langsam auf z. B. 625 °C erhitzt werden müssen und von diesem Punkt weg dann ungefähr dreimal so schnell um weitere 625 ° auf 1250 ° gebracht werden müssen. Ein weiteres Beispiel, bei dem die Einhaltung eines bestimmten, stark

wechselnden Programmes wünschenswert ist, ist das Bierkochen, für welches z. B. in der Tschechoslowakei statt des Dampfes das Gasfeuer vorgezogen wird, weil nur mit diesem unter kurzzeitiger äußerster Forcierung des Aufwallens über den ganzen Flammenboden und dem ebenso unvermittelten Unterbruch der Wärmezufuhr beste Resultate im Geschmack gesichert werden. An die Wärmeprozesse in der Chemie sind häufig ähnliche Forderungen gestellt.

In der Metallbearbeitung und in gewissem Maße auch in der Keramik spielt die Ofenatmosphäre eine wichtige Rolle. Die Verbrennung des Gases mit Luftüber- oder -unterschuß in jedem Grade gestattet nach Bedarf, eine oxydierende, neutrale oder reduzierende Atmosphäre ohne Beeinflussung der Temperatur einzuhalten.

Als feuertechnischer Wirkungsgrad bezeichnet man das Verhältnis der im Verbrennungsraum abgegebenen Wärmemenge zur gesamten Wärmemenge des aufgewendeten Brennstoffes. Er ist abhängig von der Arbeitstemperatur, der Konstruktion und der Wärmebelastung des Heizraumes, dem Ausbrand bei der Abzugsöffnung und von dem für jeden Brennstoff charakteristischen Verhältnis des unteren Heizwertes zum Verbrennungsgasvolumen. Je größer dieses Verhältnis  $\frac{H_u}{V}$  kcal/nm<sup>3</sup> ist, um so höher ist die theoretische Flammtemperatur, d. h. die Temperatur, die sich ergäbe, wenn während des Ausbrands oder der Wärmeentwicklung nicht gleichzeitig eine Wärmeabstrahlung einsetzen würde, um so höher auch die tatsächlich auftretende Höchsttemperatur (pyrometrische Temperatur). Stadtgas von 4000 kcal/nm<sup>3</sup> und 5000 kcal/nm<sup>3</sup> ergibt bei einer Luftüberschußzahl von  $\lambda = 1,1$  einen Wärmehalt pro nm<sup>3</sup> Verbrennungsgas von 800 bzw. 825 kcal und erreicht bzw. übersteigt denjenigen von Öl mit dem wesentlich höheren Heizwert von etwa 10 000 kcal/kg. Demgegenüber ergeben beste feste Brennstoffe mit  $\lambda = 1,2$  nur etwa 700 bis 750 kcal/nm<sup>3</sup> Rauchgas und Schwachgase (Generatorgas, Heizwert 1250 kcal) gar nur 620 kcal/nm<sup>3</sup> Rauchgas. Aus den  $J_1$ -Diagrammen ergeben sich für Stadtgas theoretische Flammtemperaturen von 1920 bis 1970 °C und bei Ofenabgastemperaturen von beispielsweise 1300 °C feuertechnische Wirkungsgrade von 41,3 bzw. 44,4 %, während für das genannte Schwachgas die theoretische Flammtemperatur nur 1590 ° und der feuertechnische Wirkungsgrad nur noch 24,2 % erreicht. In vielen Fällen, bei denen mit andern Brennstoffen zur Vorwärmung der Verbrennungsluft gegriffen werden muß, um die benötigte Arbeitstemperatur überhaupt zu erreichen oder einen vernünftigen feuertechnischen Wirkungsgrad zu erzielen, kann man bei Verwendung von Stadtgas ohne solche auskommen.

Für bestimmte Zwecke erfährt die Sauberkeit des Stadtgases eine besondere Wertschätzung. Das Gasfeuer ist frei von Brennstoff- und Aschenstaub und enthält praktisch keinen Schwefel ( $0,30 \text{ g/m}^3$ ). Die Gasfeuerung eignet sich sehr gut zur automatischen Steuerung von Temperaturen. Zu dieser Bequemlichkeit kommt der Entfall von Brennstoffbehältern und der Aschenabfuhr und die Berappung der Brennstoffkosten erst nach Verbrauch am Monatsende.

Für die Gasfeuerung stehen für alle Zwecke und Leistungen bewährte Brenner geeigneter Konstruktion zur Verfügung. Es seien lediglich aufgezählt: die Gelbbrenner ohne Primärluftzumischung, die sich in sehr großem Leistungsbereich regeln lassen; die Bunsenbrenner in den verschiedensten Ausführungen mit Primärluftinjektion durch das Gas unter normalem Druck bis zu hohem Prozentsatz des gesamten Luftbedarfs im Zwei- oder Einbahnbetrieb; Brenner, bei denen Druckluft als treibendes Medium das Gas ansaugt; dann die verschiedenen Preßgas- und Preßluftsysteme, mit denen höchste pyrometrische Wirkungsgrade erzielt werden oder bei denen Gas/Luft-Gemische von einer zentralen Stelle einer Großzahl einzelner Verbrauchsstellen zugeführt werden können.

Es ist hervorzuheben, daß das Stadtgas zum Unterschied von gewissen flüssigen Brennstoffen und Schwachgasen sehr leicht zündet und die automatische Sicherung gegen Störungen durch das Medium des Gases selber, also ohne Zuhilfenahme von stö-

rungsanfälligen Zwischenmechanismen, denkbar einfach und zuverlässig gelöst ist.

Die Verwendung des Stadtgases für die chemische Produktion ist m. W. in der Schweiz nicht sehr verbreitet. Im Ausland werden Autoklaven, Schmelzkessel, Bäder, Destillierblasen usw. häufig mit Stadtgas betrieben. Diese Beheizungen bilden für Gas keine Probleme. Trotz des höheren Wärmeeinheitspreises sind die Prozeßkosten gegenüber denjenigen mit andern Brennstoffen meist geringer, weil sich die Gasfeuerungen in jeden Fertigungsprozeß zeitlich bestens einfügen lassen. Es soll hier noch ganz besonders auf die Infrarotheizung mit Gas verwiesen werden, die gestattet, Trocknung von Feststoffen meist in Bruchteilen der Zeit, die bei indirekter Dampftrocknung oder direkter Lufttrocknung erforderlich ist, durchzuführen. Sodann seien die Laboratoriumsöfen erwähnt, die beispielsweise mit Gas von  $4200 \text{ kcal/nm}^3$  und  $300$  bis  $400^\circ\text{C}$  warmer Luft in kürzester Zeit Temperaturen bis  $2100^\circ\text{C}$  erreichen lassen, was sonst nur bei Verbrennung mit Sauerstoff möglich ist.

Es konnte sich in diesen kurzen Ausführungen nur darum handeln, einige charakteristische Qualitäten des Stadtgases als Brennstoff aufzuzeigen. Jeder einzelne Fall einer Gasfeuerung aber erfordert eines besonderen Studiums, das von der Technologie des betreffenden Prozesses auszugehen hat. Je schärfer die Anforderungen umschrieben sind, um so eher kann das Gaswerk die geeignetste Konstruktion ausfindig machen und um so besser wird dem Interessenten gedient werden können.

**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, Spitalstraße 15, Luzern

Sekretär/Secrétaire: Dr. Franz Moser, Hausen-Brugg  
Geschäftsstelle und Stellenvermittlung/Bureau  
et Service de Placement: Rechtsanwalt E. A. Dünkelberg,  
Seefeldstraße 8, Zürich 8, Telefon 32 90 69

Beitritts-Anmeldungen und Adressen-Änderungen sind an den Sekretär zu richten. Jahresbeitrag Fr. 15.—, Studenten Fr. 8.—, Firmenmitglieder mindestens Fr. 25.—. Abonnementsbestellungen von Nichtmitgliedern auf die *Chimia* sind an die Administration, H. R. Sauerländer & Co. in Aarau, erbeten.

Les demandes d'admission et avis de changement d'adresse sont à envoyer au Secrétaire. Cotisation annuelle fr. 15.—, étudiants fr. 8.—, membres collectifs au moins fr. 25.—. Les demandes d'abonnement à *Chimia*, pour les non-membres, sont à adresser à l'Administration, H. R. Sauerländer & Co. à Aarau.

**Auszug aus den Statuten des SChV**

**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.

**Neue Mitglieder**

Cochand Charles, Dr., Brühlbergstraße 10, Winterthur

Dähler Fr., Aareweg, Lyß

Hitz Kurt, dipl. Ing.-Chem. ETH, Litterna, Visp VS  
Post Katharina Frau, Chemikerin TW, Zürcherstr. 168,  
Schlieren

Schmid Dieter, dipl. Ing.-Chem. ETH, Schwendenhaustr. 16,  
Zürich 8

*Begründete Einsprachen sind laut Art. 3 der Statuten innert 2 Wochen an den Präsidenten des SChV zu richten.*

**Chronique    Chronik    Cronaca**

**PAUL KARRER sechzigjährig**

Am 21. April beging PAUL KARRER, Ordinarius für Chemie an der Universität Zürich, seinen 60. Geburtstag. PAUL KARRER wurde in Moskau geboren, besuchte jedoch die Schulen der Schweiz und studierte in Zürich Chemie, wo er unter der Leitung des NOBEL-Preisträgers WERNER nach auffallend kurzer Zeit den Doktorgrad erwarb. Hierauf arbeitete er bei EHRlich in Frankfurt a. M. Doch Zürich rief ihn zurück! Erst neunundzwanzigjährig, wurde PAUL KARRER, nach dem Tode WERNERS, die Leitung des chemischen Institutes der Universität Zürich übertragen. Trotz verlockender Angebote aus dem Ausland ist er diesem Institut, das sich unter seiner Leitung zu einer international anerkannten Forschungsstätte entwickelte, treu geblieben. Studien auf dem Gebiete der Zucker, Gerbstoffe und Eiweißstoffe folgten Forschungen über Pflanzenfarbstoffe, die in das Gebiet des Vitamins A überleiteten, dessen Konstitution PAUL KARRER aufklärte. Dieser Erfolg und die Synthese des Vitamins B<sub>2</sub> sowie Arbeiten über die Vitamine E und K begründeten den Weltruf PAUL KARRERS als Vitaminforscher. Weltbekannt ist auch sein Lehrbuch der organischen Chemie.

PAUL KARRER erhielt zahlreiche Auszeichnungen und Ehrungen. 1937 wurde ihm der NOBEL-Preis für Chemie verliehen. Die Schweizerische Chemische Gesellschaft gab bei diesem Anlaß ihrer Dankbarkeit gegenüber PAUL KARRER durch die Prägung einer Plakette mit seinem Bildnis

Ausdruck und überreichte ihm nachträglich die vergoldete WERNER-Plakette, da sie vorher keine Gelegenheit hatte, ihn mit dem WERNER-Preis zu bedenken.

Die Arbeiten PAUL KARRERS sind für Wissenschaft und Industrie von größter Bedeutung, und die Schweiz ist stolz, einen Forscher wie Prof. KARRER zu ihren Söhnen zählen zu dürfen.

Dr. A. MYLIUS †

Am 10. April 1949 starb im Alter von 75 Jahren Dr. A. MYLIUS nach sehr kurzer Krankheit. Dr. MYLIUS, ursprünglich Chemiker, leitete in der J. R. Geigy AG. während vieler Jahre die technischen Betriebe der Geigy-Werke Rosenthal und Grenzach. Besondere Förderung ließ er auch der Säurefabrik Schweizerhalle zukommen. Schließlich wurde Dr. Mylius an die Spitze der J. R. Geigy AG. berufen.

**75 Jahre Technikum Winterthur**

Das Technikum des Kantons Zürich in Winterthur ist am 4. Mai 1874 eröffnet worden. In wenigen Wochen wird sich der Eröffnungstag zum fünfundsiebzigsten Male jähren. Zur festlichen Begehung dieses Jubiläums sind für Samstag und Sonntag, den 14. und 15. Mai, in Winterthur verschiedene Veranstaltungen vorgesehen. Sie gelten vor allem den «Ehemaligen», dann aber auch inner- und außer-kantonalen Schulbehörden, der Lehrerschaft und den aktiven Schülern.

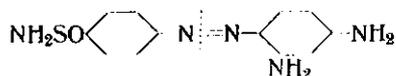
**Assemblées, Congrès    Versammlungen, Kongresse    Riunioni, Congressi**

**Chemische Gesellschaft Zürich  
Gesellschaft der Ärzte des Kantons Zürich**

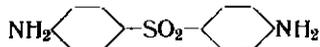
Gemeinsame Sitzung vom 26. Januar 1949

J. TREFOUËL (Paris), *Sur l'expérimentation des Sulfones dans la Lèpre et la Tuberculose*

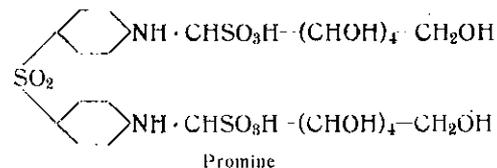
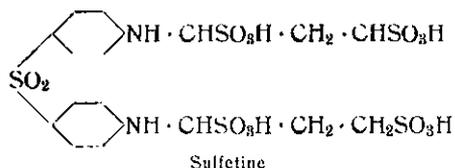
Die Versuche gingen ursprünglich aus von dem Prontosil



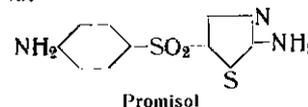
von welchem sich der Teil links bis zur punktierten Linie als der wirksame erwies. An diesem durfte man nichts ändern, außer etwa die Aminogruppe durch eine Nitrogruppe ersetzen, welche im Organismus reduziert wird. Dieses aber steigerte lediglich die Toxizität. Von hier ausgehend, kam man auf das Präparat 1358 F, «Sulfone-Mère» benannt, mit folgender Konstitution:



Mit diesem wurden die Versuche *in vitro* und die grundlegenden Tierversuche gemacht. Von diesem leiten sich die für die therapeutische Verwendung bestimmten Präparate mit einer einzigen Ausnahme durch Substitution der Aminogruppen ab. Es sind dies unter anderen:



Die Ausnahme ist



Diese Derivate wurden weiter untersucht, obwohl sie *in vitro* wenig oder gar nicht wirksam waren. Im Organismus werden nämlich die Substituenten abgebaut oder abgespalten, und das Wesentliche dabei ist, daß die Grundsubstanz «Sulfone-Mère» im richtigen Tempo freigemacht wird.

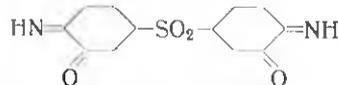
Im Falle der Lepra machten die Tierversuche keine außergewöhnlichen Schwierigkeiten, und die in Französisch-Guayana durchgeführten klinischen Versuche führten zu einer beachtenswerten Zahl von Heilungen. Es ist jedoch zu beachten, daß die Sulfone die Bakterien nicht töten, sondern lediglich an ihrer Vermehrung verhindern. Mit den

vorhandenen muß der Körper selbst fertig werden. Es ist auch damit zu rechnen, daß die Geheilten noch lebende Bazillen in sich haben, aber diese sind nicht mehr ansteckend. Die Patienten können also nach mehrfacher Untersuchung aus den Lepraheimen entlassen werden, sie bilden keine Gefahr für ihre Umgebung.

Bei den Tuberkuloseversuchen machte zunächst die Auf- findung des geeigneten Versuchstieres Schwierigkeiten. Die weiße Maus versagte zunächst. Das bestgeeignete Kanin- chen hätte pro Versuchsreihe etwa 1 kg Substanz bean- sprucht, und das ist bei versuchsweise im Laboratorium her- gestellten Präparaten zuviel. Man kam dann auf schwarze und beige Mäuse. Diese hatten den Nachteil, daß die für die Injektion benutzte Ader im Schwanz wegen der Pigmen- tierung kaum aufzufinden ist. Schließlich gelang es dann doch noch, weiße Mäuse zu benutzen. Man mußte sich aber damit abfinden, daß die bei diesen Tieren experimentell

erzeugte Tuberkulose von der menschlichen Tuberkulose recht verschieden ist. Vor allem aber verträgt der Mensch die Sulfone schlechter als die Versuchstiere.

Bei den ersten klinischen Versuchen wurden die Ärzte dadurch erschreckt, daß die Patienten blau wurden. Dieses erwies sich jedoch als harmlos. Die Sulfone werden näm- lich im Körper zu dem intensiv blauen



oxydiert und in dieser Form im Harn ausgeschieden.

Die am Menschen erzielten Resultate gingen mit den Er- gebnissen der Tierversuche nicht parallel, waren aber recht günstig. Speziell für die das Hirn befallende *Meningite tuberculose* wurden die Sulfone, mit Treptomycin und Vi- tamin A kombiniert, mit gutem Erfolg verwendet.

E. HERZOG

**Economie Wirtschaft Economia**

**Erdöl**

Aus einem Bericht der Schweizerischen Bankgesellschaft entnelmen wir mit deren freundlichen Erlaubnis folgendes:

Das Erdöl oder Petrol (auch Steinöl genannt) ist neben der Kohle und dem Holz sowie der Elektrizität die wichtigste Energiequelle der Gegenwart. Man hat von unserer Epoche schon als von dem «Petrolzeitalter» gesprochen, wohl auch schon über unsere «Benzinkultur» gespottet. Tatsache ist, daß das «flüssige Gold» oder das «weiße Blut» in unserer Wirtschaft im Laufe der letzten Jahrzehnte und Jahre zu- nehmend an Bedeutung gewann.

Die nachfolgende Zusammenstellung illustriert den Wan- del, der in der Verwendung einzelner Verarbeitungspro- dukte des Erdöls eingetreten ist.

*Entwicklung der Produktion einzelner wichtiger Ver- arbeitsungsprodukte des Erdöls in Prozenten einer gegebe- nen Quantität von Rohöl in den USA (Durchschnittszahlen)*

Jahre	Benzin	Leucht- petrol	Gasol und leichte Heizöle	Schwer- öle	Schmier- öle
1880	10,3	75,2	.	.	2,1
1920	26,1	12,7	.	48,6	5,7
1930	42,0	5,3	8,8	31,4	3,7
1939	45,0	5,5	13,1	24,7	2,8
1940	43,0	5,7	14,2	24,4	2,8
1941	44,1	5,2	13,4	24,3	2,8
1942	39,7	5,1	14,8	26,9	2,9
1943	37,1	5,0	14,8	29,2	2,7
1944	39,3	4,7	14,4	27,7	2,5
1945	38,8	4,6	14,7	27,1	2,4
1946	40,5	6,0	17,0	24,9	2,6

Bureau of Mines.

Zum Verständnis der obigen Tabelle ist anzumerken, daß die Erdölproduktion der Welt im Jahre 1880 4,06 Mill. t, 1946 aber 383 Mill. t betrug. Um so bedeutsamer erscheint es, daß etwa seit dem Beginn dieses Jahrhunderts die Benzinherstellung auch prozentual, infolge des ständig zunehmenden Automobilverkehrs, jahrzehntelang anstieg,

während der Petrolverbrauch zu Beleuchtungszwecken eine außerordentliche Verminderung erfuhr. Die Erhöhung der Schwerölerzeugung seit 1930 geht mit der immer stär- keren Verwendung des Dieselmotors parallel.

Was die Raffinierungskapazität der Welt anbetrifft, so betrug diese 1938 380 Mill. t, 1946 431 Mill. t, hat somit in diesem Zeitraum um mehr als 14 % zugenommen; der An- teil der USA betrug 1939 59,3 % und 1946 61,5 % (bei einer absoluten Zunahme um 18 %); sie stellte sich auf 64 %, wenn man die Erdölraffinerien hinzurechnet, die in den USA in dieser Zeit für Spezialzwecke errichtet wurden.

Die Raffinierungskapazität Europas hat von 1938 bis 1946 um 34 %, sein Anteil an der Weltraffinierungskapazi- tät von 9,9 % auf 5,8 % abgenommen, während sie in Süd- amerika, namentlich in Venezuela, aber auch in Kolumbien, und vor allem im Mittleren Osten (hievon 17,4 Mill. t auf 34,4 Mill. t) zugenommen hat. Indessen soll die Raffinie- rungskapazität Europas (im Zusammenhang mit der Durch- führung des MARSHALL-Planes) bis 1955 um rund 50 Mill. t (um 93 % gegenüber 1946) erhöht werden. Desgleichen bestehen auch bedeutende Pläne zum weiteren Ausbau der Raffinierungskapazität in den wichtigsten Erdölproduktions- ländern, in den USA, in Südamerika, im Mittleren Osten usw. Die Produktionsländer bestehen immer mehr darauf, nicht nur das Rohöl, sondern in vermehrtem Maße auch dessen (höherwertige) Produkte auszuführen, während die Importländer, zum Zwecke der Devisenersparnis, darauf tendieren, das Rohöl einzuführen und selbst zu raffinieren.

Um gewisse Schwierigkeiten in der Erdölraffinierung, z. B. in den USA, zu verstehen, ist darauf hinzuweisen, daß sich die einzelnen Anlagen beträchtlich hinsichtlich Größe und nach ihren Endprodukten unterscheiden. Es gibt Raffinerien, die vielleicht 5000 Barrels (1 Barrel = 158,98 l) täglich verarbeiten, andere aber 200 000 Barrels. Gewisse Raffinerien sind darauf eingerichtet, nur be- stimmte Spezialitäten herzustellen, während andere die ganze Reihe der verschiedensten Erdölprodukte hervor- bringen. Es ist somit leicht einzusehen, daß trotz allgemein großem Raffinierungsvermögen für die einen oder anderen Produkte immer wieder Engpässe entstehen können.

Aus der folgenden Tabelle geht hervor, daß sich die Erd- ölproduktion der Welt bis zur Jahrhundertwende nur mäßig erhöht hat, um allerdings in den folgenden Jahrzehnten ein immer rapideres Tempo einzuschlagen.

## Erdölproduktion der Welt (in Millionen Tonnen)

	1860	1880	1900	1913	1920	1930	1938	1946
Nord- und Zentralamerika in % der Welterzeugung	0,07 98	3,6 88	8,7 42	37,1 71	81,4 87	128,2 66	173,1 64	244,9 64
Südamerika in % der Welterzeugung			0,04 0,2	0,33 0,6	0,74 0,8	26,7 13,8	36,0 13,4	66,3 17,4
Mittlerer Orient in % der Welterzeugung				0,27 0,5	1,77 1,9	6,5 3,4	16,2 5,9	34,6 9,0
Ferner Osten (ohne Sachalin) in % der Welterzeugung			0,54 2,7	2,74 5,2	3,76 4,0	7,34 3,8	10,0 3,6	6,6 1,7
Europa in % der Welterzeugung		0,05 1,3	0,59 2,9	3,04 5,8	1,88 2,0	6,59 3,4	7,98 2,9	6,78 1,8
UdSSR (mit Sachalin) in % der Welterzeugung		0,41 10	10,4 51	8,6 17	3,48 3,7	17,5 9,1	28,7 10,5	22,8 6,0
Verschiedene								1,1
Welterzeugung	0,07	4,06	20,3	52,1	93,0	192,8	271,9	383,1

The Oil Weekly, 10. Februar 1947.

Die Steigerung hat sich auch im Jahre 1947 (+ 13 % gegenüber 1946) und im laufenden Jahre fortgesetzt. Der Anteil Amerikas an der Weltproduktion von Erdöl war von jeher überragend, ist aber — bei absolut steigenden Gewinnungszahlen — seit einigen Jahren leicht im Rückgang. 1947 betrug der Anteil der USA allein aber immer noch 61 %. An zweiter Stelle stand Südamerika mit 17,4 % (im Jahre 1946), gefolgt vom Mittleren Osten, dessen Förderung bereits 1946 9 % der Weltproduktion an Rohöl ausmachte. Der Grund des relativen Rückganges in den USA liegt also im sensationellen Produktionsaufschwung Südamerikas und vor allem der Erdölgebiete im Mittleren Osten. Beachtung verdient, daß während des Krieges die an und für sich geringe Produktion Europas, aber auch die der UdSSR nicht unwesentlich gelitten haben. Doch scheint sich in der Sowjetunion, soweit es die Wiederinstandsetzung der zerstörten Erdölbetriebe, die Beschaffung neuen Materials für die neuen Fundstätten zwischen Wolga und Ural zulassen, eine rasche Normalisierung zu vollziehen. Festzuhalten ist, daß der Aufschwung der Erdölproduktion im Mittleren Osten nichts weniger zu bedeuten scheint als den Beginn wichtiger Verlagerungen in der Petrolwirtschaft der Welt, zumal die USA aus dem wichtigsten Exportland für Erdöl und Erdölwaren binnen kurzem zum bedeutendsten Importeur dieser Produkte

## Sichere Erdölreserven 1946 (in Millionen Tonnen)

		%
Mittlerer Osten (mit Ägypten)	3779	40,6
Nord- und Zentralamerika	3003,2	32,4
UdSSR	1117	12
Südamerika	1068,4	11,5
Ferner Osten	215,5	2,3
Europa	114,8	1,2
	9297,9	100
davon kontrolliert durch:		
Amerika	5239,2	56,3
Großbritannien und Holland	2520,5	27,2
Staatsbesitz (UdSSR 12 %)	1328,9	14,3
Andere	209,3	2,2
	9297,9	100

Siehe *Inventaire économique de l'Europe*, publié par la Direction de la conjoncture et des études économiques, Presses Universitaires, Paris 1947.

werden dürfte. Jene Ansicht gewinnt noch mehr an Gewicht, wenn wir bedenken, daß die Reserven, und zwar die sicheren (*proven*) Erdölreserven des Mittleren Ostens (mit Ägypten), zurzeit absolut und relativ die größten der Welt sind.

In den USA hat sich die Erdölproduktion während der letzten zehn Jahre um rund 50 % erhöht, und doch wurde es zeitweise für notwendig befunden, den Export gewisser Erdölprodukte zu sperren oder den Verbrauch des Benzins z. B. zu rationieren. Der Grund des zeitweilig auftretenden — relativen — Mangels ist einerseits in der stürmisch ansteigenden Nachfrage zu suchen, zum Teil aber auch, wie es scheint, in einer verhältnismäßigen Minderertragbarkeit der Erdölquellen im Zentralen Westen und im Osten der USA.

Die Erdölwirtschaft Mexikos ist seit 1937 verstaatlicht, sie hat längst nicht mehr die Bedeutung wie in ihrer Blütezeit zu Beginn der zwanziger Jahre dieses Jahrhunderts. Es sind Bestrebungen im Gange, diesen Industriezweig — mit Hilfe ausländischen Kapitals — neu zu beleben. Die festgestellten Reserven sollen bedeutend sein.

Das bis jetzt wichtigste Erdölgebiet Südamerikas ist Venezuela. Schon heute beträgt der Anteil dieses Staates an der Weltölproduktion mehr als 15 %. Da die sicheren Reserven als sehr groß bezeichnet werden und von den Gesellschaften äußerst bedeutende Mittel investiert werden, dürfte jener Prozentsatz noch überschritten werden. Zurzeit liegt vor dem venezuelischen Parlament ein Gesetzesentwurf, wonach die Einnahmen des Staates von den Erdölgesellschaften nicht niedriger sein sollen als deren dann verbleibende Nettogewinne. Hervorzulieben ist ferner, daß die venezuelische Regierung es erreicht hat, daß auf ihrem Gebiete große Raffinerien bereits gebaut wurden und noch gebaut werden sollen, während das Rohöl Venezuelas früher, sei es in amerikanischen Raffinerien gebracht, sei es in den dem Royal-Dutch-Konzern gehörenden Raffinerien auf den nahe gelegenen Inseln Aruba und Curaçao, verarbeitet wurde.

Auch weitere südamerikanische Staaten haben sich in die Reihe der Erdölgebiete eingegliedert, so Argentinien, Bolivien, Ecuador, Peru. Einer größeren Ausdehnung der Produktion in den abgelegeneren Gebieten dieser Staaten stehen indessen zurzeit u. a. Transport-schwierigkeiten entgegen.

Die Erdölwirtschaft Europas, wenigstens Westeuropas, wird noch lange Zeit von der Einfuhr, sei es des Rohöls, sei es bestimmter Verarbeitungsprodukte, abhängen. Betrug doch die westeuropäische Produktion von Erdöl 1938 kaum 3 % der Weltproduktion und war 1946 sogar noch (auf 1,8 %) gesunken. Auch die Reserven Europas werden als sehr bescheiden (1,2 % der Weltreserven) bezeichnet. Immerhin wird hierzu bemerkt, daß durch Tief- und Tiefstbohrungen auch auf unserem Kontinent erhebliche Vorräte nachgewiesen werden könnten. Von einiger Bedeutung sind — nachdem die Reserven in Galizien nun tatsächlich in der Hauptsache erschöpft zu sein scheinen — trotz allem noch Rumänien und neuerdings auch Österreich.

Mit der Förderung des Petrols in Rumänien wurde fast im gleichen Jahre begonnen wie in den USA. Die Produktion nimmt seit 1936 (Tagesproduktion 178 000 Barrels) fast ununterbrochen ab, was indessen vor allem auf

den Mangel an Investitionen und auf die politisch bedingte Arbeitsverminderung zurückzuführen sein dürfte. Die rumänischen Ölvorkommen bilden nämlich den ergiebigsten Teil des Öl führenden Senkungsstreifens, welcher, aus der jüngeren Vorzeit, dem Tertiär, stammend, unsere europäischen Hochgebirge von Westen nach Osten begleitet.

Die Förderung in dem in der Nähe von Wien (Österreich) gelegenen Zistersdorfer Ölgebiet gewann namentlich in den Kriegsjahren außerordentlich an Ausdehnung und soll gegenwärtig etwa 800 000 Barrels monatlich betragen. Die Regelung der Eigentumsfrage an diesen Bodenschätzen bildet eine der Hauptschwierigkeiten in den weltpolitischen Auseinandersetzungen um das neue Österreich.

Auch in der Schweiz wurden wiederholt Versuche zur Feststellung von Erdölvorkommen unternommen, aber bisher noch keine Lager gefunden, deren Ausbeutung sich wirtschaftlich lohnen würde. Seichtbohrungen in den Kan-

tonen Waadt und Gené in Tiefen von 200 bis 300 Metern ergaben kein positives Resultat. Auch drei Tiefbohrungen waren leider erfolglos. Die erste dieser Tiefbohrungen erfolgte im Jahre 1925 in der Nähe von Tuggen in der Lintlibene und führte in eine Tiefe von 1634 Metern, eine andere Tiefbohrung besteht in Cuarny bei Yverdon mit einer Tiefe von 2400 Metern, aus ihr werden ganz geringe Mengen Rohöl gewonnen. Die dritte Tiefbohrung liegt bei Servion im Kanton Waadt und weist eine Tiefe von 1500 Metern auf. Zur Hauptsache ist aber die Schweiz, wie bekannt, auf den Import flüssiger Brennstoffe angewiesen, ein Umstand, der den Bundesrat veranlaßte, den Import zum Zwecke der Ordnung des Marktes zu zentralisieren. Mit dieser Aufgabe ist die «Carbura, schweizerische Zentralstelle flüssiger Kraft- und Brennstoffe» in Zürich betraut.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Einfuhr und damit im wesentlichsten auch über den Bedarf unseres Landes an flüssigen Kraft- und Brennstoffen.

Einfuhr von flüssigen Brennstoffen in die Schweiz

Jahre	Heiz- und Gasöl Pos. 643 b			Benzin Pos. 1065 b			Petrol- und Petrolsurrogate Pos. 1126/26 a / 27 / 27 a			Mineral- und Teeröle Pos. 1128/28 a			Maschinenschmieröle Pos. 1131 b			Total der Einführen in 1000 Fr.
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	
1938	17 112	9,68	16 567	20 053	12,90	25 871	2 684	12,05	3 385	1 581	95,57	1 511	1 905	32,20	6 134	53 468
1939	19 341	9,24	17 872	18 855	13,96	26 326	3 001	12,78	3 775	1 619	74,21	1 536	2 130	34,80	7 413	56 922
1940	12 373	19,20	23 800	11 657	26,77	31 200	2 381	22,90	6 200	1 980	19,70	3 900	2 706	49,33	13 300	78 400
1941	4 963	36,52	18 100	4 638	37,97	17 600	1 111	45,22	5 100	432	32,40	1 400	1 377	67,67	9 300	51 500
1942	4 137	44,50	18 400	3 416	52,77	18 000	965	58,58	5 700	129	46,51	600	1 335	86,46	11 500	54 200
1943	3 409	58,91	20 082	2 947	71,52	21 076	707	76,49	5 323	114	46,30	606	1 109	107,00	11 829	58 916
1944	1 842	56,66	10 438	3 615	87,58	31 658	300	84,74	2 474	9	19,32	19	528	113,00	5 978	50 567
1945	1 867	34,01	6 350	1 136	77,99	8 860	8	85,34	76	1	61,92	3	323	73,17	2 365	17 654
1946	22 046	16,66	36 732	15 052	27,06	40 728	2 239	80,41	4 550	10	142,69	37	2 895	61,78	17 885	99 932
1947	44 491	14,59	64 929	20 093	19,71	39 600	2 303	76,52	4 390	5 715	172,79	8 912	3 055	64,15	19 598	137 429

1 Wagen zu 10 Tonnen. 2 Mittelwerte an der Grenze in Franken per Doppelzentner netto. 3 Einfuhrwerte in 1000 Franken.

(Schluß folgt)

CH. SCHWEIZER

**Nouveaux brevets suisses    Neue Schweizer Patente    Nuovi brevetti svizzeri**

**Organische Zwischenprodukte**

*1. Zwischenprodukte für Vitaminsynthesen*

a) Für Vitamin A

*F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel:*

**HP 255 097** (21. 12. 46). 4-[2',6',6'-Trimethyl-cyclohexen-(1')-yl]-2-methyl-buten-(2)-al. Durch Umsetzung von  $\beta$ -Jonon mit einem Monohalogenessigester und Behandlung des so erhaltenen Glycidesters mit Alkali, beide Stufen bei unterhalb 50 °C.

b) Für Vitamin-B-Komplex

*F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel:*

**HP 253 470** (18. 2. 47). Ribonsäurelacton aus Ribonsäure. Durch Vornahme des Ringschlusses in einem organischen Lösungsmittel unter Verwendung einer starken Säure als Lactonisierungskatalysator; die Umsetzung verläuft schon bei Zimmertemperatur quantitativ.

**HP 253 711** (27. 3. 46). Polyoxoalkyl-aryl-amine, Zwischenprodukte für die Herstellung von Flavinen, speziell

Riboflavin. Durch Einwirkung von Wasserstoff auf Gemische von Aldonsäurelactonen und Arylaminen, gelöst in einem organischen Lösungsmittel, in Gegenwart von Edelmetallkatalysatoren und bei über 100 °C und über 100 Atm Druck.

**HP 253 475** (3. 2. 47). 2-Amino-6-oxy-8-oxymethyl-pteridin, Folsäurezwischenprodukt. Durch Erwärmen von Dioxyceton mit 2,4-Diamino-5-nitroso-6-oxy-pyrimidin in alkalischer Lösung.

**HP 254 801** (13. 3. 47). 2-Amino-6-oxy-8-tetraoxybutyl-pteridin, Folsäurezwischenprodukt. Durch Einwirkung von Keto hexosen in schwach saurer Lösung bei Gegenwart von Hydrazin auf 2,4,5-Triamino-6-oxy-pyrimidin.

**HP 255 409** (14. 5. 47). 2-Amino-6-oxy-8-pteridyaldehyd, Folsäurezwischenprodukt. Durch Oxydation (Glykolspaltung) von 2-Amino-6-oxy-8-tetraoxybutyl-pteridin.

c) Für Vitamin C

*Dr. Zoltán Földi, Budapest:*

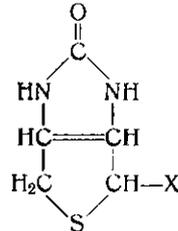
**HP 253 253** (18. 11. 44). Bismethylenäthier der Ketogulonsäure durch Oxydation der entsprechenden Bismethylen-

äther der Sorbose. Verwendung von unterchloriger Säure oder Hypochloriten in Gegenwart von Nickelverbindungen als Katalysatoren; gute Ausbeute.

#### d) Für Biotin und ähnliche Stoffe

*F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel:*

HP 254 144/5 zum HP 241 652 (26. 4. 46). Verbindungen der Formel



worin X einen gegebenenfalls  $\omega$ -substituierten Alkylrest bedeutet. Durch Überführung von 2-X-3-oxo-thiophan-4-carbonsäureestern mit Blausäure in die entsprechenden Cyanhydrine, Verseifung derselben zu den Dicarbonsäuren, Veresterung der letzteren, Ersatz der Oxy-Gruppe in 3-Stellung durch Chlor, Eliminierung des Chlors durch Reduktion, Überführung der so erhaltenen 2-X-thiophan-3,4-dicarbonsäureester in die entsprechenden Azide, Erwärmen der Azide mit Alkohol, Behandeln der entstandenen 2-X-3,4-dicarbalkoxyamino-thiophane mit Halogenwasserstoffsäure und Einwirkung von Phosgen auf die gebildeten 2-X-3,4-diamino-thiophan-dihydrohalogenide.

HP 254 802 (13. 3. 47). 1,3-Diacyl-2-imidazolone, welche in 4- und gegebenenfalls in 5-Stellung mit in  $\alpha$ -Stellung zu den Ringkohlenstoffatomen 4 bzw. 5 bromierten aliphatischen Resten substituiert sind. Durch Bromierung der unbromierten Verbindungen mit N-Brom-amiden oder -imiden.

#### e) Für Methionin

*Merck & Co., Inc., Rahway (USA):*

HP 253 951 (24. 10. 46).  $\beta$ -Methylmercapto-propionaldehyd. Durch Anlagerung von Methylmercaptan an Acrolein bei normalem Druck.

### 2. Steroide

*Jacob Rosin, New York:*

HP 252 650 (1. 12. 44). Oxydativer Abbau der Seitenkette von Sterinen. Durch Einwirkung von Chromylchlorid auf die Sterine und Zersetzung der gebildeten Chromylchlorid-Sterin-Verbindung durch nichtoxydierende Mittel (Wasser, Säuren, Alkalien); durch geeignete Wahl der Bedingungen kann der Abbaugrad variiert werden.

*Organon Laboratories Limited, London:*

HP 252 752 (20. 2. 46). In 3-Stellung substituierte Ätiolensäuren durch Oxydation von Kondensationsprodukten von Aldehyden mit in 3-Stellung substituierten Pregnenderivaten mit einer Ketogruppe in 20-Stellung. Verwendung von Kaliumpermanganat in einem indifferenten Lösungsmittel als Oxydationsmittel, ohne Schutz der Doppelbindung (bei den bisher zu diesem Zweck verwendeten Oxydationsmitteln wurde der Schutz der Doppelbindung als nötig erachtet).

*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

HP 253 707 (30. 11. 45). 3  $\beta$ -Acetoxy-14-oxy-17-iso-ätiolallo-cholansäure-methylester. Durch Behandlung der entsprechenden 14,15-Oxydo-Verbindung mit Reduktionsmitteln zwecks Aufspaltung des Oxydoringes.

*N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven:*

HP 255 961 (26. 1. 44). 7-Dehydro-sterine und -sterinderivate. Durch Halogenierung der Sterine und Sterinderivate mittels Halogenylaminverbindungen, z. B. mit Bromylacetamid, und Abspaltung von Halogenwasserstoff aus den erhaltenen 7-Halogen-Verbindungen.

### 3. Synthese von antibiotischen Stoffen

*Imperial Chemical Industries Limited, London:*

HP 255 407 (9. 9. 46). N-Acetyl-penicillamin (N-Acetyl- $\beta$ , $\beta$ -dimethyl-cystein). Durch Umsetzung von 2-Methyl-4-isopropyliden-oxazol-5-on mit Schwefelwasserstoff ohne Katalysator und darauffolgende Hydrolyse der entstandenen 2,5,5-Trimethyl-thiazolin-4-carbonsäure.

### 4. Farbstoffzwischenprodukte

*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

HP 254 235 (8. 3. 46). 1-(2',3'-Oxynaphthoyl)-amino-2-äthoxy-5-methoxy-benzol. Durch Einwirkung von 2,3-Oxynaphthoesäure in Gegenwart eines Kondensationsmittels auf 1-Amino-2-äthoxy-5-methoxy-benzol.

HP 257 401 (9. 7. 46). 2-Phenyl-4-chlor-6,7-phthaloylchinazolin. Durch Behandlung von 2-Benzoylamino-anthracinon-3-nitril mit Mitteln, die eine Oxygruppe durch Chlor zu ersetzen vermögen, z. B. mit Phosphor-pentachlorid.

*J. R. Geigy AG., Basel:*

HP 254 804 und 256 518 (12. 12. 44). 4-Methyl-1,8-naphthosulton und 4-Methyl-1-oxy-naphthalin-8-sulfonsäure sowie in der Methylgruppe substituierte Derivate dieser Verbindungen. Durch Substitution des sehr reaktionsfähigen Halogenatoms in 4-Halogenmethyl-1,8-sulton; die Naphthosultone gehen beim Kochen in alkalischer Lösung in die Oxy-sulfonsäuren über.

### 5. Carbonsäuren, Carbonsäureester

*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

HP 256 515 (22. 7. 47).  $\alpha$ -Naphthoesäure. Durch Oxydation von  $\alpha$ -Halogenmethyl-naphthalin.

*Georg Schicht AG., Aussig a. E. (Tschechoslowakei):*

HP 254 798 (2. 11. 43). Veresterung von Fettsäuren mit niederen einwertigen Alkoholen. Vornahme der Veresterung bei Temperaturen zwischen dem Siedepunkt des Alkohols und des Esters, Verwendung von Sulfonsäuren von substituierten aromatischen Verbindungen als Veresterungskatalysatoren.

### 6. Aldehyde, Ketone

*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

HP 253 012 (13. 9. 41).  $\alpha$ , $\beta$ -ungesättigte Aldehyde. Durch thermische Spaltung von  $\alpha$ -Keto- $\gamma$ -lactonen.

*Les Usines de Melle, Saint-Léger-lès-Melle (Frankreich):*

HP 255 406 (11. 1. 46). Carbonylverbindungen durch katalytische Decarboxylierung von Carbonsäuren. Anwendung eines Lösungsmittels, das den Katalysator in Suspension enthält.

*Dr. A. Wander AG., Bern:*

HP 256 233 (25. 9. 45). Die Kondensation von Säurechloriden mit stark basische Aminogruppen tragenden aromatischen Verbindungen mittels  $AlCl_3$  zu Ketonen gelingt, wenn man in Gegenwart von wasserfreiem Halogenwasserstoff und zweckmäßig in einem Lösungsmittel wie Nitrobenzol arbeitet.

*Sific Aktiengesellschaft, Glarus:*

**HP 256 510** (1. 10. 46). Isolierung von  $\alpha$ -Diketonen aus ihren Gemischen mit andern Ketonen und mit Aldehyden. Durch Behandlung der Gemische mit aromatischen Aminen, welche mit den  $\alpha$ -Diketonen Verbindungen eingehen; die andern Ketone und die Aldehyde können dann durch Destillation entfernt werden.

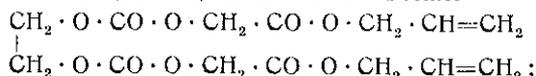
*Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolag, Stockholm:*

**HP 256 531** (2. 5. 47). Katalytische Erzeugung von Acetaldehyd aus Acetylen und Wasserdampf in Gegenwart von Phosphaten als Katalysatoren. Die Lebensdauer der Katalysatoren wird dadurch erhöht, daß man während der Reaktion Phosphorsäure zuführt.

## 7. Ungesättigte aliphatische Verbindungen

*Imperial Chemical Industries Limited, London:*

**HP 252 528** (24. 7. 46). Hexaester der Formel



läßt sich zu einem harten, nichtbrüchigen thermoplastischen Harz polymerisieren. Durch Umsetzung des Chlorformiats des Allylesters der Glykolsäure mit Äthylenglykol in Gegenwart einer Base.

*Giulio Natta und Giuseppe Parravano, Mailand:*

**ZP 253 163 zum HP 235 035** (3. 8. 44). Selektive katalytische Hydrierung von Verbindungen mit dreifacher C—C-Bindung zu Verbindungen mit Doppelbindung. Durch Verwendung von Katalysatoren, welche zwei oxydisch gebundene Metalle enthalten (Gemische oder feste Lösungen zweier Oxyde oder aneinander chemisch gebundene Metall-oxyde), wobei die beiden Oxyde verschieden leicht reduzierbar sind und eines der beiden Oxyde an sich bei der Arbeitstemperatur (unter 350 °C) zu Metall reduzierbar wäre, die Bedingungen aber so gewählt werden, daß tatsächlich keine Reduktion zu Metall eintritt.

*Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica, Mailand:*

**HP 254 237** (6. 12. 46). Vinyläther, durch Umsetzung von Acetylen mit sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen (insbesondere Alkoholen). Durch Lösen des Acetylen in der sauerstoffhaltigen Verbindung unter 0 °C und bei 5–10 atü, worauf die Umsetzung kontinuierlich und in flüssiger Phase bei 50–200 atü und über 100 °C durchgeführt wird.

*American Cyanamid Company, New York:*

**HP 255 096** (11. 1. 46). Entfernung von Acetylenpolymeren aus rohem Acrylnitril. Durch Behandlung mit Schwefelsäure, derart, daß die Acetylenpolymeren reagieren, das Acrylnitril jedoch praktisch unverändert bleibt.

*Kinetic Chemicals Inc., Wilmington (USA):*

**HP 256 846** (27. 10. 45). Difluoräthylen,  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ , Zwischenprodukt für die Herstellung von Polymerisationskunststoffen. Durch Pyrolyse von Difluorchloräthan,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CClF}_2$ .

## 8. Oxyverbindungen

*Imperial Chemical Industries Limited, London:*

**HP 252 355** (10. 9. 46). Pentaerythrit, aus Acetaldehyd und Formaldehyd in Gegenwart einer starken Base. Weniger Nebenprodukte durch Verwendung von mindestens 5 Mol Formaldehyd auf ein Mol Acetaldehyd und Arbeiten unter 33 °C.

*Ernst Bergmann und Max Sulzbacher, London:*

**HP 253 254** (14. 2. 45). Halogenierte Alkohole durch Umsetzung von Carbonylverbindungen mit Trihalogenmethanen. Verwendung von Komplexverbindungen zwischen Kaliumhydroxyd und Acetalen oder Äthylenglykol-dialkyläthern als Kondensationsmittel (anstatt wie bisher von freiem Kaliumhydroxyd); bessere Ausbeute.

*Sandoz AG., Basel:*

**HP 256 230** (20. 12. 46). Höhermolekulare Alkohole durch katalytische Hydrierung aliphatischer Carbonsäuren, deren Ester oder Anhydride. Verwendung eines Kupferkatalysators mit Kohlenstoff als Trägersubstanz; kurze Reaktionszeit, praktisch keine Bildung von Kohlenwasserstoffen.

*Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica, Milano:*

**HP 256 844** (6. 12. 46). Reinigung von aus Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen erhaltenen rohen Alkoholen. Durch katalytische Hydrierung der Gemische, wodurch ein Teil der Verunreinigungen ebenfalls in Alkohole übergehen.

## 9. Halogenverbindungen

*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

**HP 252 753** (23. 3. 44). 2-Chlormethyl-imidazolin. Durch Behandlung von 2-Oxymethyl-imidazolin z.B. mit Thionylchlorid oder Phosphorchloriden.

**HP 255 705** (13. 12. 46). 1,1,1,3- und 1,1,3,3-Tetrachloracetone. Durch Einwirkung von Chlor auf von organischen Säuren freies Monochloracetone unter UV-Bestrahlung.

**HP 256 845** (18. 12. 46). Symmetrisches Pentachlor-isopropyl-p-chlor-benzol, kommt außer als Zwischenprodukt auch als Schädlingsbekämpfungsmittel in Betracht. Durch Kondensation von Chlorbenzol mit 1,1,3,3-Tetrachloracetone in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei tiefer Temperatur.

*Standard Telephon und Radio AG., Zürich:*

**HP 254 236** (16. 10. 46). Di-( $\beta$ -chlor-äthyl)-benzol, durch Chlorierung von Diäthylbenzol, Kunststoffzwischenprodukt. Bessere Ausbeute durch Chlorierung unter Bestrahlung bei einer Temperatur unterhalb 60 °C.

*Shell Development Company, San Francisco:*

**HP 254 536** (18. 4. 46). Kontinuierliche Herstellung von ungesättigten Halogenkohlenwasserstoffen aus Olefinen durch Anlagerung von Halogen und nachträgliche Halogenwasserstoffabspaltung. Das Olefin wird in zwei Teilströme geteilt, die separat halogeniert werden, und zwar der eine mit frisch zugeführtem Halogen, der andere in der Weise, daß ihm der insgesamt bei der Halogenwasserstoffabspaltung anfallende Halogenwasserstoff zugeführt und solche Bedingungen geschaffen werden (unter Verwendung eines Metallhalogenids, wie Kupferhalogenid, als Katalysator), daß einerseits der Halogenwasserstoff in Halogen übergeführt und andererseits das Olefin halogeniert wird.

*Knoll AG. Chemische Fabriken, Ludwigshafen a. Rh.:*

**HP 256 232** (1. 6. 43). 3-Fluor-4-methoxy-benzylchlorid, Zwischenprodukt zum Aufbau kernfluorierter aromatischer Verbindungen. Durch Einwirkung von Formaldehyd und Salzsäure auf 2-Fluor-methoxybenzol in Gegenwart von Chlorzink.

*American Cyanamid Company, New York:*

**HP 255 965** (19. 2. 46). Monochlorpyrazin. Durch Umsetzung von Chlor mit Pyrazin in gasförmiger Phase.

*Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:*

**HP 253 952** (16. 5. 46). Zerlegung von Gemischen von 5- und 7-Chlor-4-oxy-3-methyl-chinolin-2-carbonsäure oder von entsprechenden isomeren Estern. Durch Erhitzen des Gemisches in Gegenwart einer starken Säure auf eine solche Temperatur, daß die 7-Chlor-Verbindung in festem Zustand, die 5-Chlor-Verbindung jedoch gelöst vorliegt.

*10. Amine, Aminosäuren, Lactame**Bata národní podnik bzw. Bata AG., Zlín:*

**HP 253 476** (27. 11. 42). 5-Amino-valeriansäure. Durch Einwirkung von Hydroxylaminsulfat auf Cyclopentanon zuerst ohne Wärmezufuhr, dann bei einer Temperatur zwischen 100 und 150 °C.

**HP 253 953** (27. 11. 42) und **254 238** (8. 2. 43). 6-Aminocapronsäure. Durch Einwirkung von Schwefelsäure in Gegenwart von Hydroxylaminsulfat auf Cyclohexanon oder 1-Chlor-cyclohexen-1 bei erhöhter Temperatur, Verdünnen der Reaktionslösung mit Wasser und Kochen zwecks Hydrolyse des gebildeten Lactams, das nicht isoliert wird.

**ZP 254 146** zum **HP 246 256** (24. 8. 43). Zyklische Isoxime (Lactame). Durch Einführen eines flüssigen Gemisches von zyklischem Oxim mit zyklischem Keton in eine auf Umlagerungstemperatur gehaltene schwefelsaure Lactamlösung, wobei gleichzeitig an einem andern Ort des Reaktionsgefäßes ein flüssiges Gemisch von Hydroxylaminsulfat und starker Schwefelsäure oder Oleum zugeführt und die Reaktionsflüssigkeit in gleicher Menge zur Isolierung des Lactams abgeführt wird.

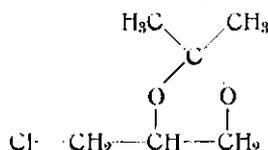
**HP 255 707** (18. 7. 46).  $\omega$ -Amino-fettsäuren und deren Ester. Durch Hydrolyse bzw. Alkoholyse der entsprechenden Lactame unter Einleiten von Schwefeldioxyd.

*Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:*

**HP 252 754** (13. 5. 46). 2-Amino-pyrazin. Durch Umsetzung von Pyrazin mit einem Metallamid, insbesondere mit einem Alkaliamid in flüssigem Ammoniak.

*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

**HP 253 256** (4. 10. 45). ( $\gamma$ -Amino-propylen)-isopropylidendioxyd und Imino-di-( $\gamma$ -propylen-isopropyliden-dioxyd), Zwischenprodukt für die Herstellung von Textilhilfsmitteln. Durch Umsetzung von ( $\gamma$ -Chlor-propylen)-isopropylidendioxyd



mit Ammoniak unter Druck bei über 110 °C.

*Sandoz AG., Basel:*

**HP 256 847** (20. 12. 46). Amine, welche sich von der Lysergsäure, Isolysergsäure bzw. deren Dihydroderivaten dadurch unterscheiden, daß sie an Stelle der Carboxylgruppe eine Aminogruppe aufweisen. Durch Erhitzen der Azide der genannten Säuren in wässriger, saurer Lösung.

*American Cyanamid Company, New York:*

**HP 257 109** (28. 9. 46). 2-Amino-pyrimidin durch Reduktion von 2-Amino-4-chlor-pyrimidin. Mittels Zinkstaub in wässriger alkalischer Lösung; gute Ausbeute, die Reaktion ist unempfindlich gegen die gewöhnlich im 2-Amino-4-chlor-pyrimidin enthaltenen Verunreinigungen.

*11. Heterozyklische Verbindungen**F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel:*

**HP 253 710** (12. 2. 47). 5,6,7,8-Tetrahydro-isochinolin; kann zum Teil zu denselben Synthesen verwendet werden wie Isochinolin selbst. Durch Kondensation von 2-Amino-methylen-cyclohexan-(1)-on mit Malonester, Verseifung und Decarboxylierung des entstandenen 3-Oxy-5,6,7,8-tetrahydro-isochinolin-4-carbonsäureesters, Chlorierung des gebildeten 3-Oxy-5,6,7,8-tetrahydroisochinolins und Entchlorung der 3-Chlor-Verbindung durch Hydrierung.

*J. R. Geigy AG., Basel:*

**HP 255 408** (16. 8. 46). Formoguanamin, durch Umsetzung von Biguanid mit Ameisensäureäthylester. Bessere Ausbeute und Vereinfachung, wenn man nicht wie bisher vom isolierten freien Biguanid ausgeht, sondern ein Salz des Biguanids in einem organischen Lösungsmittel in die freie Base überführt und diese ohne Isolierung mit dem Ameisensäureäthylester reagieren läßt.

*American Cyanamid Company, New York:*

**HP 256 516** (9. 1. 46). Cyanurchlorid durch Polymerisation von Chlorcyan. Das Chlorcyan wird bei Temperaturen zwischen dem Siede- und Zersetzungspunkt des Cyanurchlorids über Kohle geleitet (ohne Verwendung eines Lösungsmittels, wie bisher); bessere Ausbeute.

*Dr. Dieter G. Markees, Basel:*

**HP 256 517** (21. 12. 46). 2,2'-Hydrazothiazole. Durch Umsetzung von Hydrazin-di-thio-carbonsäureamiden mit  $\alpha$ -Halogen-carbonylverbindungen.

*12. Dicyandiamidderivate**Imperial Chemical Industries Limited, London:*

**HP 256 229** (7. 10. 46). N-Äthyl-dicyandiamid. Durch Einwirkung von Ammoniak auf N-Äthyl-N'-cyano-S-alkyl-isothioharnstoff.

**P 256 512** (30. 1. 47). N'-Isopropyl-dicyandiamid. Durch Umsetzung von Cyanocyanamid (Dicyanimid) mit Isopropyl-amin.

*American Cyanamid Company, New York:*

**HP 255 963** (11. 6. 45). Natriumdicyandiamid. Durch Umsetzung von Natriumhydroxyd mit Dicyandiamid in Gegenwart von Wasser.

*13. Verschiedenes**F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel:*

**ZP 252 948** zum **HP 247 228** (7. 12. 45). Phosphorsäureester und -amide. Durch Einwirkung von Phosphorsäuredibenzylester-halogeniden auf Oxyverbindungen bzw. Amine und Abspaltung der Benzylgruppen aus den gebildeten Estern bzw. Amiden des Phosphorsäure-dibenzylesters durch katalytische Hydrierung.

**HP 255 410** (3. 12. 45). Acylderivate von  $\alpha, \alpha$ -Diaminophenyl- $\beta, \beta$ -trichloräthanen. Durch Acylierung.

W. HEMMELER

**Korrigenda**

Chimia 3, 73 (1949), Referat 661.717.5, 5. Zeile: statt  $\text{NH}_2-\text{O}-\text{C}-\text{N}$  soll es heißen:  $\text{NH}_2-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ . Red.

## Der Einfluß von Kraftwerkbauten auf die Eigenschaften des Grundwassers<sup>1</sup>

VON HERMANN MOHLER

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich

### Der Kreislauf des Wassers

Das auf der Erde vorhandene Wasser ist einem ständigen Kreislauf unterworfen. Aus den Meeren, Flüssen, Seen, Bächen und dem feuchten Erdboden verdunstet es unter dem Einfluß der Sonnenwärme fortgesetzt, steigt als Wasserdampf in die Atmosphäre, bildet Wolken, die durch die Winde in das Land hinein oder über dieses hinweg getrieben werden. Die verdunstete Wassermenge ist abhängig vom Feuchtigkeitsgrad der Luft, von der Temperatur und der Luftbewegung. So werden in nördlichen Gegenden jährliche Verdunstungshöhen<sup>2</sup> von etwa 300 mm, in Wüsten von über 2000 mm und in mittleren Breitegraden von rund 1000 mm gemessen.

Die Kondensation des verdunsteten Wassers erfolgt, wenn feuchte Luft unter ihren Taupunkt abgekühlt wird, und je nach dem Grad der Abkühlung kommt das Wasser als Rauhreif, Eisregen, Hagel, Schnee oder Regen auf die Erdoberfläche zurück. Hier findet eine Dreiteilung statt: Ein Teil verdunstet sofort wieder, ein Teil fließt ab und bildet in Form der Bäche, Flüsse und Seen das Oberflächenwasser, das schließlich wieder zum Meere fließt und damit den Kreislauf beendet, um ihn bald wieder von neuem zu beginnen. Ein dritter Teil dringt in die Erdoberfläche ein, sinkt tiefer, bis auf eine undurchlässige Schicht, und liefert das Grund- und das Quellwasser. Wenn Regen auf normaldurchlässigen Boden niedergeht, beträgt das Verhältnis von verdunstetem zu abgeflossenem zu versickertem Wasser ganz angenähert 1:1:1, d. h. rund  $\frac{1}{3}$  verdunstet,  $\frac{1}{3}$  fließt ab und  $\frac{1}{3}$  versickert. Im allgemeinen beträgt jedoch die verdunstete Wassermenge, mit Einschluß der Verdunstung aus den Oberflächengewässern auf dem Wege vom Festland zum Meere, rund 50 %.

Die am Kreislauf beteiligten Wassermengen lassen sich zahlenmäßig nicht genau erfassen. Legen wir den vom Ozeanographen WÜST berechneten Jahresbetrag von 379 000 km<sup>3</sup> zugrunde<sup>3</sup>, so würde diese

Wassermenge, gleichmäßig über die ganze Erdoberfläche verteilt, eine Schicht von 75 cm ergeben, und eine Schicht von gleicher Höhe wie Regen, Hagel und Schnee auf die Erde nieder. Dem Betrage der im Kreislauf des Wassers umgesetzten Wassermenge steht das Volumen der Meere von 1370 Millionen km<sup>3</sup> gegenüber, was einer über dem ganzen Erdball verteilten Wasserschicht von 2700 m entspricht, während das Wasser der Binnengewässer (Seen, Flüsse, Bäche u. a.) nur  $\frac{1}{5000}$  des Meeresvolumens beträgt. Die Eismassen der Erde werden 23 Millionen km<sup>3</sup> Wasser gleichgesetzt, und das in der Atmosphäre enthaltene Wasser schätzt man auf 13 000 km<sup>3</sup>.

Auch das Mengenverhältnis zwischen versickerndem und oberflächlich abfließendem Wasser ist nicht genau festzustellen. Für das Vorkriegsdeutschland (ohne Österreich) betrug die jährliche Gesamtniederschlagsmenge 325 Milliarden m<sup>3</sup> (mittlere Niederschlagshöhe 690 mm = 690 000 m<sup>3</sup>/km<sup>2</sup>/Jahr; Gesamtfläche 470 000 km<sup>2</sup>). Die Verdunstung aus den offenen Gewässern betrug 50 %, und von der Vegetation wurden 8 % verbraucht. Der Rest von rund 135 Milliarden m<sup>3</sup> versickerte und bildete das Grund- und das Quellwasser oder floß als Oberflächenwasser wieder dem Meere zu. Die Nutzbarmachung für die gesamte Wasserversorgung (in Leitungen) wurde auf 2,5 Milliarden m<sup>3</sup> geschätzt und beträgt demnach 0,8 % der gesamten Niederschlagsmenge. Davon entfallen nach SIERP<sup>2</sup> auf

Quellwasser	ca. 9 % = 225 Millionen m <sup>3</sup>
Grundwasser	ca. 77 % = 1925 Millionen m <sup>3</sup>
Oberflächenwasser	ca. 14 % = 350 Millionen m <sup>3</sup>

In der Schweiz werden nach der Statistik des Schweizerischen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern von allen darin aufgeführten Wasserversorgungen, die etwa zwei Drittel der Bevölkerung beliefern, ca. 200 Millionen m<sup>3</sup> Wasser in ihr Versorgungsnetz abgegeben.

Für das Ergolzthal, dem kein Fremdwasser zufließt und wo das Grundwasser nur durch Regenwasser gebildet wird, hat W. SCHMASSMANN<sup>4</sup> folgende ungefähre Bilanz der verfügbaren Wassermengen aufgestellt (Tab. 1).

<sup>4</sup> Die Ziele und Wege wasserwirtschaftlicher Planung in Basel-Land, Schweiz. Techn. Z. 44, Nr. 22/23 (1947).

<sup>1</sup> Nach einem Vortrag, gehalten im Rahmen der «Akademischen Vorträge der Universität Basel» am 8. Februar 1949.

<sup>2</sup> Die auf einer Fläche verdunstete Wassermenge; vgl. F. SIERP, Trink- und Brauchwasser, Handb. Lebensmittelchem. VIII, 1. Teil, S. 1, Berlin 1939.

<sup>3</sup> Vgl. O. LÜRSCHG, Der Kreislauf des Wassers, Ciba-Z. 9, 3898 (1947).

T a b. 1

	Millionen m <sup>3</sup> (runde Werte)
Mittlere jährliche Niederschlagsmenge (Einzugsgebiet 270 km <sup>2</sup> ) . . . . .	296
Abfluß (Oberflächenwasser, Quellwasser und Grundwasseraufstöße) . . . . .	130
Differenz (= Betrag für Gebietsverdunstung und unterirdischer Abfluß) . . . . .	166
Gebietsverdunstung (etwa 45 % der Niederschlagsmenge) . . . . .	133
Differenz := mittlerer jährlicher unterirdischer Abfluß (22 km <sup>2</sup> Fläche) . . . . .	33
Jahreserguß sämtlicher Quellen des Ergolztales (inkl. Pratteln) . . . . .	6
Gepumptes Grundwasser . . . . .	2,5

Die gesamten Quell- und Grundwassermengen des Ergolztales entsprechen somit etwa 11 % der mittleren Niederschlagsmenge, und davon werden etwa 25 % für die Wasserversorgung genutzt, wobei das Grundwasser schon ohne Nutzung in regenlosen Perioden ein tägliches Absinken des Spiegels von 2—3 cm erfährt und deshalb nicht in seiner ganzen Menge zur Verfügung steht.

Das als Quell- oder Grundwasser durch den Menschen dem Kreislauf entzogene Wasser gelangt, soweit es nicht verdunstet, als Abwasser in die Vorfluter (Seen, Flüsse, Bäche) und mit diesen in die Meere und schließt damit den Kreislauf ab.

### Grundwasser

Insbesondere interessieren wir uns für das Grundwasser, welches als Begriff noch keine allgemein anerkannte Definition besitzt. Von J. HUG<sup>5</sup> wird als Grundwasser «alles unter der Erdoberfläche vorhandene Wasser» definiert, während mit Quelle die Stelle bezeichnet wird, «wo das Grundwasser an die Oberfläche kommt» bzw. «der Grundwasserspiegel die Terrainoberfläche» schneidet. Nach der anderen Auffassung ist Grundwasser «unterirdisches Wasser, das durch Schachtung oder Bohrung erschlossen und durch menschliche, tierische oder motorische Kraft dem Gebrauch zugeführt wird»<sup>6</sup>. Im Kanton Basel-Land z. B. wird im Gegensatz zu Grundwasser in der volkstümlichen Sprache natürlicherweise, also mit Eigengefälle zutage tretendes Wasser der diluvialen Schotter oder der zerklüfteten Gesteine der Talsohlen (Grundwasseraufstöße) und der hochgelegenen eiszeitlichen Schotter als «Quelle» bezeichnet<sup>6</sup>. W. SCHMASSMANN<sup>6</sup> schlägt daher folgende Definition des Grundwassers vor: «Unter Grundwasser ist alles

<sup>5</sup> Die wichtigsten Typen der ausnützbaren Grundwassergebiete der Schweiz, Monats-Bull. Gas- u. Wasserf. 18, Nrn. 2—8 (1928).

<sup>6</sup> Der Schutz des Grundwassers, Straße u. Verkehr 30, Nr. 4 (1944).

im Untergrund der Talsohlen und das in den hochgelegenen Schottern vorkommende Wasser zu verstehen.» Nach dem Schweizerischen Lebensmittelbuch<sup>7</sup> fallen unter «Grundwasser nur diejenigen Wasser, welche in den diluvialen und alluvialen Ablagerungen früherer oder zurzeit bestehender Flußtäler unterirdisch vorhanden sind und zum Zwecke der Nutzbarmachung zur Wasserversorgung meistens mechanisch gefördert werden müssen». Die Diskussionen über den Begriff des Grundwassers sind rein rechtlicher Natur, denn substanziell besteht zwischen «Grundwasser» und «Quelle» kein Unterschied; in beiden Fällen handelt es sich um Durchgangsformen des Niederschlagswassers, das durch Wechselwirkung mit dem Boden verändert wurde und sich im Kreislauf vom Meer zum Festland und wieder zurück zum Meer befindet.

Ohne uns für die eine oder andere Auffassung festzulegen, bezeichnen wir mit Grundwasser Wasser, das sich in einem Träger aus porösem Material von solcher Durchlässigkeit ansammelt, daß das Wasser darin unterirdisch fließen kann. Diese Bedingung ist in der Schweiz im besonderen bei den fluvioglazialen Schottern erfüllt, die meist auch Sand führen, der für Filtration des Wassers sorgt. In solchen Schottern versickern die Niederschläge oder das seitlich aus Bächen und Flüssen einströmende Wasser, durchfließen die etwa einen Viertel des Raumes ausmachenden Poren langsam und werden auf diesem Wege filtriert. Ein solches Wasser ist praktisch keimfrei.

Die Grundwasserströme der Schweiz sind bis zu einigen Kilometern breit und die wasserführende Schicht der Grundwasserträger erreicht vierzig und mehr Meter Mächtigkeit. Über das Grundwasserstromnetz der Schweiz gibt die Karte von J. HUG<sup>8</sup> Auskunft, während die Grundwasservorkommen im Kanton Basel-Land in der Karte von W. SCHMASSMANN<sup>6</sup> dargestellt sind.

### Zusammensetzung des Grundwassers

Die Niederschläge entziehen der Luft Stickstoff, Sauerstoff und Kohlensäure sowie anorganische und organische Verunreinigungen, insbesondere Ammoniak, nitrose Gase, schweflige Säure, Schwefelsäure, Staub und Organismen, so daß auf die Erde gelangendes Wasser bereits nicht mehr die Eigenschaften von destilliertem, d. h. verdunstetem Wasser aufweist. Im Vordergrund steht die Gasabsorption, die dem Gesetz von HENRY-DALTON folgt, wonach die in einer Flüssigkeit gelöste Gasmenge dem Partialdruck des Gases proportional ist. Schließlich wird ein Gleichgewichtszustand erreicht, der nach

<sup>7</sup> Vierte Auflage (1937).

<sup>8</sup> Die Grundwasservorkommnisse der Schweiz, Bd. III, Annalen der Schweizerischen Landeshydrographie, Bern 1918.

BUNSEN durch den Absorptionskoeffizienten ( $\alpha$ ) definiert wird, worunter man das Volumen (in  $\text{cm}^3$ ) versteht, das die bei  $t^\circ$  in  $1 \text{ cm}^3$  Flüssigkeit gelöste Gasmenge (reduziert auf Normalbedingungen:  $0^\circ$  und  $760 \text{ mm Hg}$ ) einnimmt, wenn der Partialdruck des Gases  $760 \text{ mm}$  beträgt<sup>9</sup>.

Für die drei wichtigsten Luftbestandteile sind die Absorptionskoeffizienten für Wasser bei  $0^\circ$  ( $\alpha_0^\circ$ ) in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 2

$\text{O}_2$ . . . . .	0,0489
$\text{N}_2$ . . . . .	0,0235
$\text{CO}_2$ . . . . .	1,7130

Die Verschiedenartigkeit der Absorptionskoeffizienten der wichtigsten Luftbestandteile hat zur Folge, daß in Wasser gelöste Luft anders zusammengesetzt ist als die atmosphärische Luft, im besonderen weist sie etwa 50mal mehr Kohlensäure auf und ist auch an Sauerstoff stark angereichert (Tab. 3, runde Werte).

Tab. 3

Volumprozent	Atmosphärische Luft	In Wasser gelöste Luft
$\text{O}_2$ . . . . .	21	35
$\text{N}_2$ . . . . .	78	63
$\text{CO}_2$ . . . . .	0,03	1,7

Das an Kohlensäure und Sauerstoff angereicherte Wasser dringt nun in die Erdoberfläche ein und steht hier in Wechselbeziehung mit der Luft im Humus, die infolge der in der Erde vor sich gehenden biologischen Vorgänge bedeutend mehr Kohlensäure aufweist als die atmosphärische Luft, und entsprechend ist der Partialdruck erhöht, so daß in die Erde eindringendes Wasser eine weitere Anreicherung an Kohlensäure erfährt. Diese Tatsache ist von grundlegender Bedeutung.

Die Einwirkung des Wassers auf den Boden ist zweifacher Art: 1. physikalisch (Temperaturschwankungen und Oberflächenvergrößerung des gefrorenen Bodens), 2. chemisch durch Lösungsvorgänge und Wechselwirkungen. Vor allem verfolgen wir die chemische Seite. Durch direkte Lösung gelangen besonders Chloride der Alkalien und des Magnesiums sowie Nitrite, Nitrate, Phosphate, Sulfate, Jodide u. a. ins Wasser. Auf den Gashaushalt des Wassers werden wir noch besonders zu sprechen kommen, und wir wenden uns zunächst kurz der bakteriologischen Frage zu.

Es ist durchaus verständlich, daß durch das Eindringen von Oberflächenwasser in den Grundwas-

serträger, welchen Vorgang wir als «Infiltration» bezeichnen, pathogene und nichtpathogene Bakterien in das Wasser eingeschleppt werden können, die bei der Förderung des Wassers für Trinkzwecke die Gesundheit des Menschen gefährden würden<sup>10</sup>. Im allgemeinen ist diese Gefahr wegen der in unserer Gegend sehr guten Filterwirkung des Grundwasserträgers, die meist schon nach einigen Metern Durchfluß bakteriologisch einwandfreies Wasser liefert, nicht sehr groß. So wurden bei der Erschließung des Grundwasserfeldes Hardhof für die Wasserversorgung der Stadt Zürich durch Zuleiten von Wasser aus dem Abwasserkanal auf den Rasen und in aufgehobene Gruben in  $10 \text{ m}$  Abstand um die Grundwasserbohrung Infektionsversuche in großem Maßstab vorgenommen. Ein Einfluß zeigte sich nur von der einen Seite her durch erhöhte Keimzahl und geringes Sinken des Colititers an, während von der anderen Seite überhaupt keine bakterielle Veränderung festgestellt werden konnte<sup>11</sup>. In einem andern Fall wurde jedoch bei einem Pumpversuch in einer Tiefe von etwa  $20 \text{ m}$  und einer Überdeckung mit  $15 \text{ m}$  feinem Sand noch vereinzelte Darmbakterien festgestellt, die aus  $100\text{--}200 \text{ m}$  entfernten undichten Jauchegruben stammten<sup>12</sup>. Die Versickerung von Abwasser in Grundwassergebieten ist jedenfalls gefährlich und sollte grundsätzlich untersagt werden<sup>13</sup>. Immerhin läßt sich das Gefahrenmoment weitgehend überblicken, so daß die Erzielung bakteriologisch einwandfreien Grundwassers, auch im Falle der Infiltration, heute technisch kein unlösbares Problem mehr darstellt<sup>14</sup>.

Wichtiger und schwerwiegender ist die Frage nach der Veränderung im Gashaushalt von Grundwasser, das durch starke Infiltration beeinflusst wird, und hier stehen Kohlensäure und Sauerstoff, deren Besprechung wir uns nun zuwenden, im Vordergrund.

**Kohlensäure.** Ein in den Boden eindringendes Wasser wird, wie gezeigt wurde, beim Durchgang durch den Humus infolge der darin sich abspielenden biologischen Vorgänge an Kohlensäure angereichert, und das Wasser wird aggressiv, d. h. es zeigt Neigung zum Angriff auf anorganische feste Stoffe. Wir berücksichtigen zuerst die Erdalkalicarbonate. Auf diese wirkt es bis zur Errei-

<sup>10</sup> Vgl. H. MOHLER, Chemische und bakteriologische Trinkwasseruntersuchung, Monats-Bull. Gas- u. Wassert. 16, 209 (1936).

<sup>11</sup> O. LÜSCHER, Bericht vom 30. Juli 1933 über die Beschaffung weiteren Grundwassers für die Stadt Zürich.

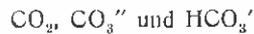
<sup>12</sup> M. STAUB, Jahresbericht des kantonalen Laboratoriums Zürich über das Jahr 1946.

<sup>13</sup> Beispielsweise zeigte sich im Birseck eine qualitative Beeinträchtigung des Grundwassers durch Abwasserverseuerkung in den Untergrund; vgl. H. SCHMASSMANN, Schweiz. Techn. Z. 44, Nrn. 22/23 (1947).

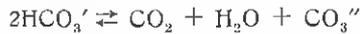
<sup>14</sup> H. MOHLER, Hygienische und chemische Fragen der Wasserversorgung bei einem Luftangriff, Monats-Bull. Gas- u. Wassert. 25, 86 (1945).

<sup>9</sup> In gleicher Weise ist der «Löslichkeitskoeffizient» definiert, mit dem Unterschied, daß er sich nicht auf trockenes Gas, wie der Absorptionskoeffizient, sondern auf feuchtes Gas bezieht.

chung eines Gleichgewichtes, des «Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes», ein und verliert dabei die aggressiven Eigenschaften. In einer solchen wäßrigen CO<sub>2</sub>-Lösung treten auf:

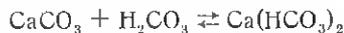


die sich in folgendem Gleichgewicht befinden:



Diese Gleichung läßt erkennen, daß in einer Lösung von HCO<sub>3</sub>' eine bestimmte Menge CO<sub>2</sub> zur Aufrechterhaltung des Gleichgewichtes notwendig ist, so daß man sie vollständiger durch die Gleichung

$\text{CaCO}_3 + n\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}'' + 2\text{HCO}_3' + f(n)\text{CO}_2$  ausdrückt. In dieser Gleichung bedeutet  $f(n)\text{CO}_2$  die im Gleichgewicht notwendige Menge Kohlensäure. Sie ist eine Funktion der anfänglich vorhandenen Kohleensäure ( $n\text{CO}_2$ ) und wird nach TILLMANS als «zugehörige» Kohlensäure bezeichnet<sup>15</sup>, während eine allfällig darüber hinaus vorhandene Menge die «aggressive» Kohlensäure darstellt. Der Sinn obiger Gleichungen ist folgender: Reines CO<sub>2</sub>-freies Wasser löst bei 10° etwa 20 mg CaCO<sub>3</sub> im Liter. Kommen Kalk und Kohlensäure im Wasser zusammen, so steigt die Löslichkeit stark an. Unter dem Partialdruck der atmosphärischen Kohlensäure und bei 10° löst Wasser etwa 1,2 mg/l CO<sub>2</sub> auf. Dies ist nach der Gleichung



unverständlich, denn es besteht die Beziehung

$$100 : 62 = x : 1,2,$$

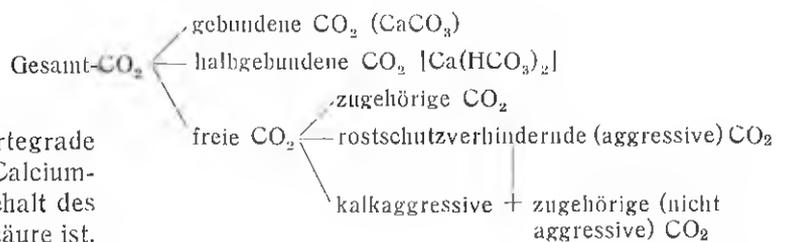
d. h. es sollten nur rund 2 mg/l CaCO<sub>3</sub> in Lösung gehen. Die richtigen Verhältnisse erhält man, wenn berücksichtigt wird, daß auch eine kalkhaltige Lösung noch soviel freie Kohlensäure enthält, als dem Partialdruck der atmosphärischen Kohlensäure entspricht. Daher ist der Betrag von 1,2 mg/l auf der rechten Seite der Gleichung für  $f(n)\text{CO}_2$  einzusetzen, und es ergibt sich, daß diese Menge 73 mg/l CaCO<sub>3</sub> in Lösung hält.

Durch die Auflösung von Carbonaten wird das Wasser hart, und je mehr Carbonate darin gelöst sind, um so härter ist das Wasser. In der Schweiz drückt man die Härte durch französische Härtegrade (fr.°) aus, wobei 1 Härtegrad 10 Milligramm Calciumcarbonat im Liter entspricht. Da der Kalkgehalt des Wassers eine Funktion der gelösten Kohlensäure ist, die wiederum vom Partialdruck der Kohlensäure der das Wasser umgebenden Luft abhängt, zeigt das Oberflächenwasser der ganzen Schweiz ungefähr die gleiche Härte. Sie sollte ca. 7 fr.° betragen; daß sie 10—15 fr.° beträgt, hängt mit nachfolgenden Über-

legungen zusammen. Ein Wasser von 10—15 fr.° wird als «weiches» Wasser bezeichnet.

Infolge des erhöhten Partialdruckes der Kohlensäure in der Bodenluft nimmt das Wasser mehr von diesem Gas auf und hält eine größere Menge gelösten Kalkes im Gleichgewicht als ein Wasser, das mit der Kohlensäure der Atmosphäre im Gleichgewicht steht. Kann nicht genügend Kalk (oder Magnesiumcarbonat) gelöst werden, so weist das Wasser überschüssige Kohlensäure auf, die gegen Baumaterialien, Rohrleitungen und schon gegen den Grundwasserträger aggressiv sein kann. Bei der Aggressivität sind nun zwei Fälle zu unterscheiden: Die Angriffslust gegen Kalk (oder Baumaterialien im allgemeinen) und die Angriffslust gegen Metalle, insbesondere Eisen und Mangan.

Beim Angriff kohleensäurehaltigen Wassers auf den Kalk von Baumaterialien steigt der Gehalt an gelöstem Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, und damit das neu gelöste Bicarbonat in Lösung bleibt, sind weitere Mengen freier Kohlensäure für das Gleichgewicht nötig, so daß nur ein Teil der überschüssigen Kohlensäure als «aggressive» Kohlensäure in Rechnung gestellt werden darf. Ein im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht befindliches Wasser bildet (bei Anwesenheit von Sauerstoff) allmählich eine Schutzschicht aus Calciumcarbonat und Eisenverbindungen aus, die deshalb als «Kalk-Rostschutz-Schicht» bezeichnet wird. Die Bildung dieser Schicht unterbleibt, wenn das Wasser außer der zugehörigen noch überschüssige freie Kohlensäure enthält. Die überschüssige Kohlensäure verhindert die Entstehung der Kalk-Rostschutz-Schicht. Unter «rostschutzverhindernder» Kohlensäure versteht man daher den gesamten Überschuß an freier Kohlensäure über die zugehörige freie Kohlensäure hinaus. Die Kohlensäure eines Wassers mit Einschluß der in Form von Kalk gebundenen oder in Form von Bicarbonat halbgebundenen Kohlensäure läßt sich daher folgendermaßen untergliedern:



Die Aggressivität eines Wassers ist in erster Linie abhängig von der Wasserstoffionenkonzentration und sie ist in zweiter Linie eine Funktion des Bicarbonatgehaltes, denn der Gehalt an freier Kohlensäure muß, damit ein Angriff entsteht, um so größer sein, je mehr Bicarbonat vorhanden ist. Nach STROHECKER läßt sich der pH-Wert berechnen, welchen das Wasser im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht aufweisen

<sup>15</sup> TILLMANS verwendet statt « $f(n)\text{CO}_2$ » den Ausdruck « $(n-1)\text{CO}_2$ »; vgl. L. MINDER, Wissenschaftliche Vorarbeiten zum Grundwasserwerk Hardhof der Stadt Zürich, Vischr. Naturf. Ges. Zürich 82, 337 (1937).

würde. Daneben wird der wirkliche  $pH$ -Wert experimentell bestimmt<sup>16</sup>. Besteht zwischen berechnetem und bestimmtem  $pH$  keine Differenz, so ist das Wasser im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht und es zeigt keine Aggressivität. Eine negative Differenz spricht für ein unter dem Gleichgewicht stehendes Wasser, das ebenfalls nicht aggressiv ist, jedoch zur Kalkausscheidung neigt.

Eine andere Methode zur Prüfung der Frage, ob ein Wasser aggressiv ist, beruht auf der Bestimmung derjenigen Menge von reinem Calciumcarbonat, die das Wasser zu lösen vermag (Marmorlösungsversuch nach HEYER).

Bei allen diesen Verfahren, die in der Arbeit von H. MOHLER und J. HARTNAGEL<sup>16</sup> behandelt worden sind, spielt die freie Kohlensäure eine dominierende Rolle.

Noch komplizierter sind die Verhältnisse bei der Aggressivität des Wassers gegen Metalle, insbesondere gegen Eisen und Mangan. Auch dieses Problem wurde in der Arbeit von H. MOHLER und J. HARTNAGEL<sup>16</sup> eingehend erörtert und gezeigt, daß die Verhältnisse verschieden sind, je nachdem, ob das Wasser sauerstofffrei ist oder ob es Sauerstoff führt. Im ersteren Fall ist der  $pH$ -Wert entscheidend, und schon bei einem Wert von 7,5 bis 7,7 kann Eisenlösung eintreten; bis  $pH = 7$  ist der Angriff nur schwach, bei einem  $pH$ -Wert unter 7 tritt er stark auf. In diesen Fällen wird das Eisen in der Regel flächenhaft angegriffen.

**Sauerstoff.** Bei Anwesenheit von Sauerstoff ist zu unterscheiden, ob das Wasser im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht ist oder ob es überschüssige Kohlensäure aufweist. Im ersten Fall wird die erwähnte, aus Calciumcarbonat und Eisen(III)-oxyd bestehende Kalk-Rostschutz-Schicht gebildet, für deren Entstehung nicht nur ein Gleichgewichtswasser, sondern auch eine genügende Sauerstoffsättigung erforderlich ist. Nach L. W. HAASE<sup>17</sup> sollte ein Leitungswasser mindestens 7,8 mg/l Sauerstoff aufweisen. HJ. SCHMASSMANN<sup>18</sup> verlangt sogar mehr als 80 % der Sättigung. Beim Auftreten von freier Koh-

lensäure im Überschuß wird die Ausbildung der Kalk-Rostschutz-Schicht verhindert und Eisen dem Angriff ausgesetzt. Die Eisenabtragung ist hier meist örtlich begrenzt und geht in die Tiefe.

**M e t a l l - L ö s u n g.** Die Löslichkeit von Eisen und Mangan durch natürliche Wässer ist von den Löslichkeitsprodukten der in Frage stehenden Verbindungen und den Redoxpotentialen der Systeme Fe(II)/Fe(III) und Mn(II)/höherwertiges Mangan abhängig. Dieser Fragenkomplex ist von verschiedenen Autoren zusammenfassend dargestellt worden<sup>19</sup>, so daß wir uns auf die Wiedergabe der wesentlichen Folgerungen beschränken dürfen.

Wenn Eisen gelöst bleiben soll, muß das Wasser sauerstofffrei sein, damit die Oxydation Fe(II) → Fe(III) nicht stattfinden kann, denn die Löslichkeit von Oxyd- bzw. Hydroxydverbindungen des Fe(III) ist so gering, daß sie höchstens in kolloidalem Zustand vom Wasser mitgeführt werden können. Beim Auftreten von aggressiver Kohlensäure und Sauerstoff in einem natürlichen Wasser kann daher wohl Eisenlösung stattfinden, das gelöste Eisen wird jedoch infolge der Oxydation sofort ausgeschieden. In sauerstofffreiem Wasser ist das Eisen immer als Fe(II) vorhanden. Die Normalpotentiale von Mn/Mn<sup>++</sup> und Fe/Fe<sup>++</sup> sind -1,1 bzw. -0,04 Volt (bezogen auf die Normal-Wasserstoffelektrode = 0,0 Volt). Mangan kann somit leichter in Lösung gehen als Eisen. Bei der Oxydation des Eisens ist hingegen die Wärmelösung größer als beim Mangan, so daß Eisen in Gegenwart von Mangan vor diesem oxydiert und entsprechend dem Löslichkeitsprodukt sofort wieder ausgefällt wird. Mn(II) ist folglich im Wasser stabiler als Fe(II). Die Ausfällung von höherwertigen Eisen- und Manganverbindungen ist rein physikalisch-chemischer Art, sie kann aber durch Mikroorganismen beschleunigt werden. Das Löslichkeitsprodukt des Mn(II)S hat einen wesentlich kleineren Wert als Fe(II)S ( $7 \cdot 10^{-10}$  gegen  $3,7 \cdot 10^{-10}$ ), weshalb Fe(II)S zuerst ausfällt.

Diese Tatsachen ergeben für die Wasserversorgung den wichtigen Schluß, daß ein Gleichgewichtsgewässer (ohne aggressive Kohlensäure) durch Sauerstoffverlust metallaggressiv werden kann, wobei Mangan im allgemeinen leichter angegriffen wird als Eisen, sofern es im Grundwasserträger oder im Baumaterial

<sup>16</sup> Der  $pH$ -Wert läßt sich aus freier Kohlensäure, Bicarbonatkohlensäure und der Dissoziationskonstante der Kohlensäure berechnen; vgl. die zusammenfassende Darstellung von H. MOHLER und J. HARTNAGEL, Neuere Ansichten über die Aggressivität des Wassers, mit praktischen Beispielen, Monats-Bull. Gas- u. Wasserf. **19**, 121, 147 (1939). Nach HJ. SCHMASSMANN, Schweiz. Arch. **13**, 275 (1947), und **14**, 144 (1948), sinkt der  $pH$ -Wert eines Wassers bei gegebenem Gehalt an freier Kohlensäure und Bicarbonatkohlensäure pro Grad Temperaturerhöhung um etwa 0,007 Einheiten, infolge der Temperaturabhängigkeit der Dissoziationskonstante der Kohlensäure.

<sup>17</sup> Zitiert nach H. HAUPT, Rohrschutz durch Trinkwasser-Entsäuerung, Gesundheits-Ing. **64**, 333 (1941).

<sup>18</sup> Die chemisch-technologische Beurteilung natürlicher Wasser hinsichtlich ihrer Aggressivität auf Eisen und Mangan, Schweiz. Arch. **14**, 169 (1948).

<sup>19</sup> Vgl. zum Beispiel H. MOHLER und J. HARTNAGEL, l. c.; W. EISELNE, Physikalisch-chemische Betrachtungen einiger Probleme des limnischen Mangan- und Eisenkreislaufes, Verh. Int. Ver. theor. u. angew. Limnolog. **VIII**, 69 (1937); W. EISELNE, Versuch einer Theorie der Dynamik der Mangan- und Eisenschichtung im eutrophen See, Naturw. **28**, 257, 280 (1940); C. R. BAIER, Natürlich versickertes und künstlich angereichertes Grundwasser, Gesundheits-Ing. **66**, 30 (1943); HJ. SCHMASSMANN, Die chemisch-technologische Beurteilung natürlicher Wässer hinsichtlich ihrer Aggressivität auf Eisen und Mangan, Schweiz. Arch. **14**, 169 (1948).

überhaupt auftritt, und daher als störender Faktor im Wasser vielfach zuerst und allein erscheint. Bei Anwesenheit von Schwefelwasserstoff wird Eisen vor dem Mangan ausgefällt.

Wenn wir die vorstehenden Ausführungen überblicken, so stehen, abgesehen von den hygienischen Bedingungen (praktische Keimfreiheit, hoher Colititer, Abwesenheit von chemischen Verunreinigungsindikatoren), die erfüllt sein müssen, für die Beurteilung von Grundwasser freie Kohlensäure und Sauerstoff im Vordergrund. Ein gutes Grundwasser zeigt ferner eine konstante, der mittleren Jahrestemperatur entsprechende Temperatur und eine ebenfalls konstante Carbonathärte. Wesentliche zeitliche Schwankungen bei diesen beiden Größen sprechen für starke Infiltration. In neuerer Zeit wurde in dieser Richtung besonders das Grundwasser in der Nähe der Stauseen von Wettingen und Klingnau studiert, und es wurden einige neue Erkenntnisse gewonnen.

### Grundwasserveränderungen in Wettingen

Am 23. November 1932 wurde die Limmat zum Betrieb eines von der Stadt Zürich bei Wettingen im Kanton Aargau erstellten Kraftwerkes um 13 m aufgestaut, und dadurch gelangte eine Reihe am alten Flußlauf liegender Grundwasserpumpwerke unter den Spiegel des Stausees (Abb. 1). Für diese Anlagen mußte die Stadt Zürich Ersatz beschaffen, so auch

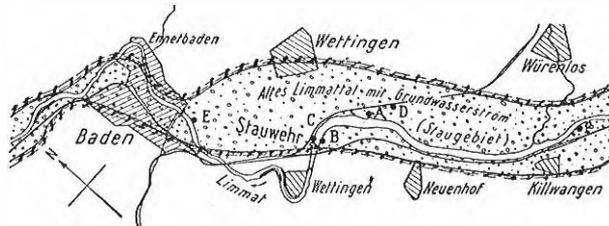


Abb. 1. Kartenskizze der Schotterauffüllung mit dem Grundwasserstrom von Killwangen bis Baden. Aus J. HUG, Untersuchungen über Abdichtungserscheinungen im Staugebiet des Kraftwerkes Wettingen, l. c. A—F: Grundwasserbeobachtungsstellen

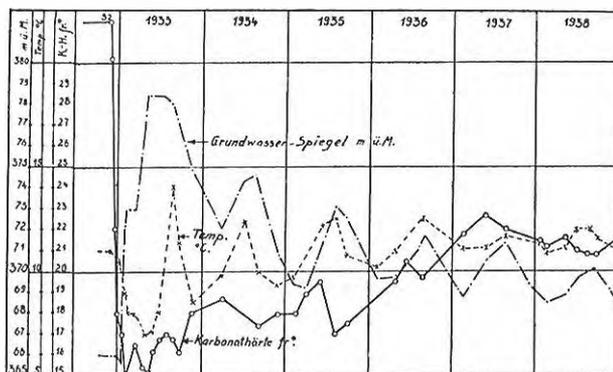


Abb. 2. Grundwasserwerk Wettingen. Temperatur-, Härte- und Grundwasserspiegelkurven. Aus H. MOHLER und J. HARTNAGEL, l. c.

für Wettingen. Im neuen Pumpwerk dieser Gemeinde, dessen relativ hartes Wasser sich ursprünglich im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht befand und reichlich Sauerstoff aufwies, beobachtete man parallel mit dem Aufstau ein starkes Ansteigen des Grundwasserspiegels und ein erhebliches Sinken der Carbonathärte, während die Wassertemperatur großen Schwankungen unterworfen war (Abb. 2). Das Sinken der Carbonathärte spricht für das Eindringen von gewaltigen Wassermassen aus dem Stausee, dessen Wasser als Oberflächengewässer sehr weich ist, in den Grundwasserträger, wodurch vorher durchlüftete und trockene Schottermassen unter Wasser gesetzt wurden.

Anfangs des Jahres 1934 beklagte sich die Bevölkerung von Wettingen darüber, daß das von verschiedenen Stellen dem Leitungsnetz entnommene Wasser sich nach kurzer Zeit braun färbte, einen rostfarbenen Bodensatz bilde, unangenehm rieche und adstringierend, tintenartig schmecke. Die eingehende chemische Untersuchung durch das Chemische Laboratorium der Stadt Zürich<sup>20</sup> ergab im Gegensatz zu früher nun ein vollkommen sauerstoffreies Wasser, das das Eisen der Leitungen als Eisen(II)-carbonat auflöst, welches in Berührung mit Luft in Eisen(III)-carbonat übergeht, das leicht in Eisen(III)-oxyd (Rost) und Kohlensäure zerfällt. Damit wurden die zu ernsthaften Klagen Anlaß gebende Braunfärbung und Niederschlagsbildung verständlich, und wie diese Erscheinungen war auch der adstringierende Geschmack des Wassers auf das im Leitungswasser gelöste Eisen zurückzuführen.

Im übrigen befand sich das Wasser im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht, war folglich frei von aggressiver Kohlensäure, und die erste Sanierungsmaßnahme bestand lediglich darin, den fehlenden Sauerstoff durch Einleiten von Luft bis auf den Grund des Pumpschachtes zu ersetzen<sup>21</sup> (Abb. 3). Nachdem im Wasser des ganzen Leitungsnetzes wieder Sauerstoff vorhanden vor, hörte die Eisenlösung auf und es verschwanden die damit zusammenhängenden Nachteile.

Parallel zur Eisenlösung (vielleicht dieser vorangehend) trat in den Leitungen des Wassernetzes von Wettingen der schleimige Belag einer Kugelbakterie (*Zoogloea*) auf, der dem Wasser den zugefügten Sauerstoff, insbesondere in den Endsträngen, wieder entzog und die Sanierungsmaßnahmen gefährdete. Wie O. JAAG im Experiment nachwies, ist die Bakterienvegetation der *Zoogloea* tatsächlich sauerstoffhungrig. Diese *Zoogloea* wurde mit Erfolg durch Chlorung des Wassers bekämpft.

<sup>20</sup> H. MOHLER und J. HARTNAGEL, Neuere Ansichten über die Aggressivität des Wassers, mit praktischen Beispielen, Monats-Bull. Gas- u. Wasserf. 19, 121, 147 (1939).

<sup>21</sup> Die technische Ausführung erfolgte durch die Organe der Wasserversorgung der Stadt Zürich.



rungen verursacht wie Eisen, schon im Grundwasser auftrat und nicht wie das Eisen erst aus der Leitung herausgelöst wurde, konnten diese Verhältnisse weder durch Belüftung noch durch Chlorung oder durch beide Maßnahmen zusammen behoben werden. Hier wäre nur durch eine Entmanganungsanlage, durch die das geförderte Wasser vor der Abgabe in das Leitungsnetz geführt wird, Abhilfe möglich gewesen. Die Kostenberechnung ergab jedoch, daß der Bau einer solchen Anlage zu kostspielig und der Betrieb für die Gemeinde zu umständlich gewesen wäre.

#### Ursachen der Wasserveränderung in Klingnau

Die in Frage stehende Grundwasserfassung der Gemeinde Klingnau liegt in 60 m Entfernung von der gestauten Aare und 35 m vom rechtsseitigen Entwässerungskanal im Raume zwischen letzterem und dem Binnenkanal (Abb. 4). Aus der Zeit vor dem Bau-

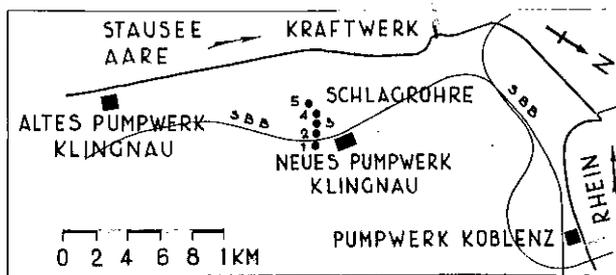


Abb. 4. Situation von Klingnau. Skizze von Ing. H. SIGRIST

beginn des Kraftwerkes liegt eine Analyse des Chemischen Laboratoriums der Stadt Zürich vom 4. November 1907 vor, eine weitere Analyse wurde am 9. Mai 1934 durch das kantonale Laboratorium Aarau durchgeführt. Die erste Untersuchung nach Inbetriebnahme des Werkes stammt vom 6. November 1935 und wurde wiederum vom Chemischen Laboratorium der Stadt Zürich ausgeführt. Die Analysen sind in Tab. 5 zusammengestellt<sup>22</sup>.

Die Analyse aus dem Jahre 1907 spricht eindeutig für Wasser aus einem Infiltrationsgebiet, d. h. einer Zone, in welche weiches Oberflächenwasser (Aarewasser) eindringt. Solche Zonen werden immer mehr für Wasserversorgungen der großen Städte oder der Industrie bevorzugt, da in beiden Fällen weiches Wasser beansprucht wird. Für die rechtliche Seite der Frage war nun abzuklären, ob das Wasser von Anfang an wenig oder keinen Sauerstoff führte, oder ob dieser Mangel eine Folge des Aufstaus der Aare sei. Bei der Analysierung des Wassers im Jahre 1907 wurde der Sauerstoff, entsprechend der damals üb-

<sup>22</sup> Die Analysen des Chemischen Laboratoriums der Stadt Zürich wurden von Herrn Dr. J. HARTNAGEL ausgeführt. Im übrigen entstammen die Angaben über die Grundwasserhältnisse in Klingnau dem für die Aarewerke AG. und die Gemeinde Klingnau erstatteten Expertengutachten von J. HUG, H. MÖHLER und H. SIGRIST vom 11. Februar 1942.

Tab. 5

	4.11.1907	9.5.1934	6.11.1935
Carbonathärte . . . . .	fr.°	16,3	32,75
Sulfate . . . . .	Spur	positiv	15,25 deutlich nachweisbar
Sauerstoff . . . . .	cm <sup>3</sup> /l	—	0,07
Chlorion . . . . .	mg/l	5,7	23,0
Nitrat (N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) . . . . .	mg/l	0	positiv
Nitrit (N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) . . . . .	mg/l	0	—
Eisen (Fe) . . . . .	mg/l	—	0,05
Oxydierbarkeit (KMnO <sub>4</sub> ) . . . . .	mg/l	1,54	5,19
Ammoniak, frei . . . . .	mg/l	0	0,005
Ammoniak, albuminoides . . . . .	mg/l	0	0,034
Temperatur . . . . .	°C	—	9,5
			14,6

lichen Praxis, nicht bestimmt<sup>23</sup>. Indirekt kann aus der Ammoniakfreiheit auf die Anwesenheit von Sauerstoff im Wasser geschlossen werden, denn es ist eine allgemein bekannte Tatsache, daß in natürlichen Wässern Ammoniak und Sauerstoff invers verlaufen, wie auch die Analyse aus dem Jahre 1935 zeigt. Schwierig war die Deutung der Analyse vom 4. Mai 1934, die in die Zeit nach dem Beginn der Bauarbeiten und vor dem Aufstau der Aare fiel.

Am auffallendsten ist das Ansteigen der Carbonathärte in den Jahren 1907 bis 1934 von 16,3 auf 32,75 fr.°, ferner die Zunahme von organischer Substanz und von Chloriden. Der Sauerstoff war auch damals nicht bestimmt worden; immerhin sprechen niedriger Ammoniakwert und positiver Nitratbefund nicht gegen die Anwesenheit von Sauerstoff.

Wie waren nun diese Verhältnisse zu erklären? Die eindeutige Beantwortung dieser Frage war für die allfällige Schadenersatzpflicht des Kraftwerkes an die Gemeinde Klingnau von entscheidender Bedeutung.

In den großen Grundwasserströmen der Flußtäler stellt man in der Regel in der Nähe des Flusses eine niedrige Carbonathärte fest, die mit der Entfernung vom Fluß zunimmt, weil von den Hängen her hartes Wasser zufließt. Andererseits sprechen die chemischen Verunreinigungsindikatoren für Wasser aus einem Gebiet in einer menschlichen Siedlung oder deren unmittelbaren Nähe. In Klingnau liegt die Zone mit natürlicherweise hartem Wasser im Gebiet der Siedlung, von wo auch die Verunreinigungen stammen, während die Fassung in Flußnähe und relativ weit weg von der Siedlung sich befindet. So stand man vor der fast einzigartigen Erscheinung, daß ein Wasser, das seiner Zusammensetzung nach vorwiegend aus Infiltrat bestehen sollte, im Laufe der Zeit die Eigenschaften von bergwärtigem Wasser erhalten hat. Dies setzte einen völligen Wechsel im hydrologischen Regime voraus. Die Lösung wurde in

<sup>23</sup> Der Nitratbefund aus dem Jahre 1907 muß auf Grund der damals angewandten Methode als unsicher bezeichnet werden.

überzeugender Weise durch J. HUG gefunden. Er konnte zeigen, daß wegen der Bauarbeiten Grundwassermengen in der Größenordnung von einigen Kubikmetern in der Sekunde aus der rechten Uferseite in die Aare abgeleitet werden mußten. Und durch diesen tiefen hydrologischen Eingriff erfuhr die Strömungsrichtung eine große Änderung. Sie führte von der Ortschaft über den Punkt der Grundwasserfassung, und dadurch erhielt die Fassung statt Infiltrat bergwärtiges Wasser. Die durch Bauarbeiten bewirkte Absenkung betrug etwa 10 m, und es war für die Beantwortung der Frage einer allfälligen Haftpflicht des Kraftwerkes von Bedeutung, daß dieser Zustand über den Zeitpunkt der Probenahme vom Mai 1934 andauerte.

Nach Abschluß der Bauarbeiten hörte die Absenkung des Grundwasserstromes gegen die Aare auf und die Fassung wurde wieder mit Infiltrat gespeist, jedoch mit dem wesentlichen Unterschied, daß das Wasser mit dem infolge des Stauens erhöhten Grundwasserspiegel nun fast sauerstofffrei ist, erhebliche Mengen Mangan und Ammoniak führt. Beides ist auf Reduktionsvorgänge im Wasser zurückzuführen, die zweifellos mit dem Aufstau der Aare in ursächlichem Zusammenhang stehen. Für die rechtliche Seite der Frage war ferner von Bedeutung, ob eine Änderung der chemischen Verhältnisse im Sinne einer Tendenz zur Annäherung an den normalen Zustand für die nächste Zeit zu erwarten sei. Wie die Analysenzahlen der Tab. 6 erkennen lassen, ist dies nicht der Fall. Noch sechs Jahre nach dem Aufstau schwanken die Temperaturen zwischen 6 und 17°, die

Carbonathärte zeigt weiterhin den gleichen Wert wie zu Anfang der Inbetriebsetzung des Kraftwerkes; auch die mit den Reduktionsvorgängen zusammenhängenden Komponenten ließen keine Veränderung erkennen, so daß im Laufe der nächsten zehn Jahre keine Abdichtungsvorgänge und Rückbildung der früheren Verhältnisse anzunehmen waren. Deshalb mußte der Grundwasserbrunnen aufgegeben werden, und es wurde auf Vorschlag von J. HUG eine neue Fassung im Grundwasserstrom des Rheines erstellt. Die Stelle der neuen Fassung liegt nordwestlich von Klingnau im Gebiet des einmündenden Grundwasserstromes des Rheines. Nach der Analyse des Chemischen Laboratoriums der Stadt Zürich vom 30. Januar 1941 zeigt das Wasser im wesentlichen folgende Zusammensetzung: Carbonathärte 24,5 fr.°, Nitrate ( $N_2O_5$ ) 3,2 mg/l, Eisen 0,02 mg/l, Mangan nicht nachweisbar, freies Ammoniak 0,002 mg/l, albuminoides Ammoniak 0,008 mg/l, Sauerstoff 7,0–7,8 cm<sup>3</sup>/l, aggressive Kohlensäure war im Wasser nicht nachweisbar. Eine Gegenüberstellung der Analysenwerte der verschiedenen Beobachtungsstellen im Grundwasserfeld Klingnau gibt Tab. 7 (vgl. auch Abb. 4).

#### Heutige Verhältnisse in Wettingen

Es wurde noch darauf hingewiesen, daß durch Belüftung und Chlorung des Wassers eine Besserung der Verhältnisse in Wettingen erzielt werden konnte, und schon Abb. 2 ließ ein Nachlassen der starken Schwankungen des Grundwasserspiegels und der Temperatur und ein Ansteigen der Carbonathärte

Tab. 6

Proben- entnahme	Tem- peratur °C	Carbonat- härte fr.°	Sauer- stoff cm <sup>3</sup> /l	Ammoniak frei mg/l	Nitrat (NaO <sub>3</sub> ) mg/l	Chlorid (Cl <sup>-</sup> ) mg/l	Eisen (Fe) mg/l	Mangan (Mn) mg/l
6. 11. 1935 . . . . .	14,6	15,25	0,07	0,20	0	4,5	0,05	—
29. 11. 1935 . . . . .	12,6	15,25	0	—	0,2	4,5	0,01	—
10. 7. 1936 . . . . .	12,4	16,75	0	0,12	0	4,0	0,05	0
18. 8. 1936 . . . . .	—	15,25	0	0,20	—	4,0	0,03	—
6. 10. 1936 . . . . .	16,0	15,25	—	0,25	0	4,5	0,03	0
6. 12. 1936 . . . . .	11,0	16,75	—	0,14	0,2	6,0	0,03	geringe Spuren
2. 6. 1937 . . . . .	8,1	17,0	—	0,16	0,5	5,0	0,03	0,20
10. 12. 1937 . . . . .	11,8	15,75	0,1	—	—	5,5	0,02	0,44
16. 2. 1938 . . . . .	6,8	17,5	—	—	—	6,5	0,02	0,20
10. 6. 1938 . . . . .	9,2	17,75	0,2	—	—	4,5	0,04	0,44
8. 9. 1938 . . . . .	17,2	14,75	0	0,10	0	5,5	0,13	0,55
6. 12. 1938 . . . . .	13,0	16,25	0	0,10	0	6,5	0,05	0,80
7. 3. 1939 . . . . .	7,2	17,5	0	0,08	0	7,5	0,07	0,40
25. 4. 1939 . . . . .	6,7	17,5	0	—	0	5,5	0,03	0,50
18. 7. 1939 . . . . .	12,3	16,25	0	0,20	0	4,5	0,03	0,50
18. 10. 1939 . . . . .	16,0	15,25	0,1	—	0	7,5	0,08	0,35
8. 2. 1940 . . . . .	7,4	16,5	0	0,15	0,2	—	0,04	0,35
9. 10. 1940 . . . . .	16,0	14,5	0	—	0	5,0	0,06	0,50
13. 5. 1941 . . . . .	6,6	17,5	0	0,10	0,2	6,0	0,09	0,30
14. 10. 1941 . . . . .	16,0	15,25	0	—	0	6,5	0,07	0,35

Belüftung seit 18. August 1936; Chlorung seit 7. September 1937.

T a b. 7

	Schlag- rohr 1	Schlag- rohr 2	Schlag- rohr 3	Schlag- rohr 4	Schlag- rohr 5	Grund- wasser Klingnau	Grund- wasser Koblentz	Aarc- wasser
Temperatur . . . . . °C	10,4	7,6	8,0	4,2	11,2	7,4	8,6	3,8
Carbonathärte . . . . . fr.°	25,0	33,75	28,25	22,0	20,0	16,5	22,5	16,0
Chloride . . . . . mg/l	4,0	4,0	4,5	4,5	4,5	—	7,5	4,5
Mangan . . . . . mg/l	0,0	0,0	0,0	0,0	0,8	0,35	0,0	—
Eisen . . . . . mg/l	0,04	0,05	0,03	0,15	0,13	0,04	0,04	—
Nitrate (N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) . . . . . mg/l	3,2	0,4	9,6	4,0	0,0	ca. 0,2	12,0	—
Sauerstoff . . . . . cm <sup>3</sup> /l	7,4 (?)	—	—	—	—	0,0	4,8	—

Die Temperatur des Kanalwassers betrug 5,1°.

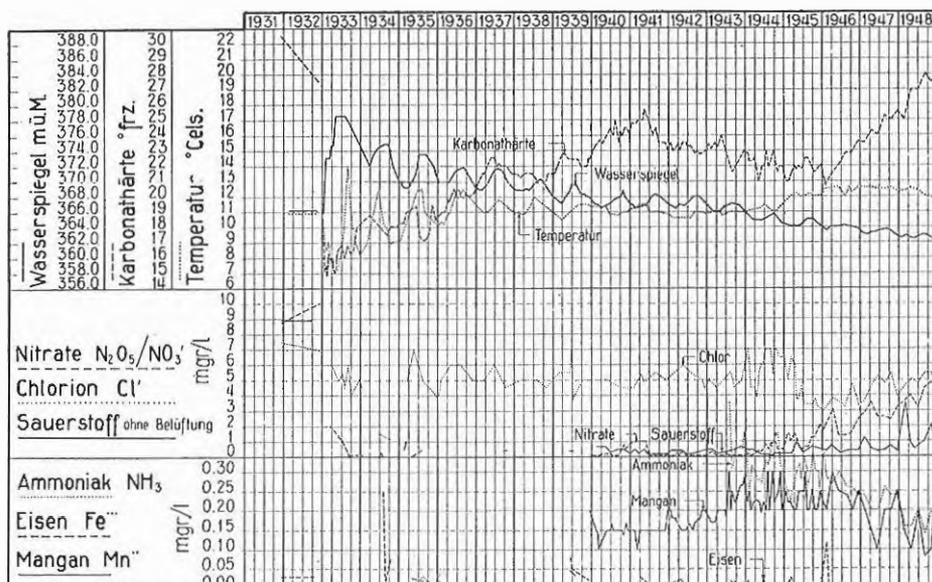
A b b. 5  
Grundwasser von Wettingen-  
Tägerhard  
Wasserspiegel, Temperatur  
und Chemismus nach dem  
Aufstau der Limmat

Ab 1. Januar 1945:

Nitrate als NO<sub>3</sub>'

Ab 1. April 1945:

Chlorion nach der Methode  
SCHNEEBELI-STAUB



erkennen, was mit Abdichtungsvorgängen und Zurückgehen der Infiltration aus dem Stausee nach dem Grundwasserträger in Beziehung zu bringen war. Deshalb hätte man im Grundwasserfeld von Wettingen eine Besserung erwarten dürfen, statt dessen trat eine Verschlimmerung ein.

Das Grundwasser von Wettingen enthält im Gegensatz zu Klingnau ursprünglich, auch nach der starken Infiltration durch den Aufstau der Limmat, kein Mangan. Am 18. November 1939, d. h. sieben Jahre nach dem Aufstau, wies das Chemische Laboratorium der Stadt Zürich erstmals 0,2 mg/l Mangan nach. Der Wert sank vorübergehend und stieg in den folgenden Jahren auf 0,3 mg/l an. Da der Gemeinde Wettingen kein anderes Wasser zur Verfügung stand, mußten durch verschiedene Vorkehrungen für die Bevölkerung einigermaßen erträgliche Verhältnisse geschaffen werden. Dies war um so eher angängig, als das Wasser nach wie vor bakteriologisch einwandfrei war. Das Wasser wurde weiterhin belüftet, jedoch nicht zu stark, um Manganausscheidungen im Leitungsnetz zu verhindern. Die Chlorung wurde beibehalten und das Leitungsnetz wurde häufig gespült und von Zeit zu Zeit über Nacht hochchloriert,

um im Innern der Leitungen haftendes *Zoogloea*-Material loszureißen. Erfreulicherweise zeichnet sich nun in den letzten Jahren deutlich eine Besserung der Wasserqualität ab, und im Jahre 1948 wurde im Mittel bereits 1,47 mg/l Sauerstoff im Wasser ohne Belüftung nachgewiesen. Einzelheiten ergeben sich aus der graphischen Darstellung<sup>24</sup> (Abb. 5).

Diese Besserung hängt zweifellos mit Abdichtungsvorgängen im Stausee zusammen, denen J. HUG<sup>25</sup> eine besondere Studie gewidmet hat. Auf Grund der durch H. BERTSCH angeordneten Profilaufnahmen wird das in acht Jahren (Oktober 1932 bis Oktober 1940) im Staugebiet abgelagerte Material auf 670 000 m<sup>3</sup> geschätzt, das zu 97 % aus feinem Sand (Abschwemmungsprodukt aus der Molasse im Sihltal) und zum geringern Teil aus organischem Material besteht. Die Auswirkungen der

<sup>24</sup> Die graphische Darstellung, die sich auf Analysen der Herren Dr. L. MINDER, Dr. J. HARTNAGEL und Dr. E. MÄRKI stützt, verdanken wir Herrn E. BOSSHARD, Direktor der Wasserversorgung der Stadt Zürich.

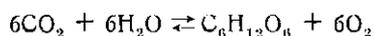
<sup>25</sup> Untersuchungen über Abdichtungserscheinungen im Staugebiet des Kraftwerkes Wettingen, Wasser- u. Energie-wirtschaft. 1943, Nrn. 6/7.

Abdichtung kommen in der graphischen Darstellung deutlich zum Ausdruck. War die Härte im Jahre 1933 infolge der starken Infiltration von weichem Limmatwasser aus dem Stausee auf 15 fr.° gesunken und zeigte die Grundwassertemperatur jahreszeitliche Schwankungen wie ein Oberflächengewässer, so sind die Verhältnisse in den letzten Jahren umgekehrt: Der Grundwasserspiegel liegt wieder deutlich unter der Stauhöhe, die Carbonathärte hat den Wert vor dem Stau erreicht und die Temperatur zeigt den für ein gutes Grundwasser konstanten Gang. Eine optimistische Beurteilung der Verhältnisse in Wettingen ist daher heute erlaubt.

### Parallelen zum Zürichsee

Bekanntlich haben auch die Seen und andere Oberflächengewässer ihr Eigenleben, das sich in einer Vielfalt physikalischer, chemischer und biologischer Prozesse kundtut. In verschiedenen Seen des schweizerischen Mittellandes vollzieht sich seit einigen Jahrzehnten eine merkwürdige Umwandlung. Den Anfang machte der Murtensee, der sich im Sommer 1825 plötzlich blutrot zu färben begann. Dieses «Burgunderblut», das seither fast jedes Jahr auftritt und auch auf andere Seen (Baldegger See, Wägitaler See, Zürichsee, Zuger See u. a.) übergriff, beruht auf der Massenentwicklung der Blaualge *Oscillatoria rubescens*, die zu einer tiefgreifenden chemischen und biologischen Veränderung des Sees geführt hat.

In einem Oberflächengewässer besteht eine Lebensgemeinschaft zwischen tierischen und pflanzlichen Organismen. In der oberen Schicht eines Sees, dem Epilimnion, entwickelt sich vor allem das lichtbeanspruchende Pflanzenplankton, während in den tieferen Schichten (Meta- und Hypolimnion) in erster Linie Zooplankton zu finden ist. In den oberen Schichten wird daher vorwiegend Sauerstoff erzeugt und Kohlensäure verbraucht, während in den unteren Schichten die umgekehrten Vorgänge stattfinden. Beide Prozesse lassen sich durch die Assimilationsgleichung darstellen:



Der Reaktionsverlauf von links nach rechts ist die Assimilation, die im oberen Seeteil vor sich geht. Im unteren Teil des Sees wird organische Substanz oxidiert, und der Vorgang verläuft von rechts nach links. In beiden Fällen stehen Sauerstoff und Kohlensäure in stöchiometrischem Verhältnis, so daß die Tiefenkurven des Sauerstoffes und der Kohlensäure symmetrisch verlaufen. Durch Bestimmung dieser beiden Gase (oder nur des Sauerstoffes) ist es also möglich, über die biologischen Vorgänge eines Gewässers Aufschluß zu erhalten.

Die Vorgänge im See werden auch durch die Thermik stark beeinflußt. Die Erwärmung der Seeoberfläche im Sommer und die Abkühlung im Winter er-

zeugen im Herbst und im Winter eine völlige Umlagerung und Durchmischung der Wassermassen. Durch diese «Vollzirkulation» wird eine Belüftung des Seewassers herbeigeführt, und man bezeichnet deshalb diese Umwälzung als die «tiefen Atemzüge» des Sees.

Nach diesen allgemeinen Bemerkungen betrachten wir die Verhältnisse des Zürichsees. Auch dieser See hat eine tiefgreifende Veränderung erfahren. Im Jahre 1896 trat massenhaft die Kieselalge *Tabellaria fenestrata* und 1898 im November «explosionsartig» die Burgunderblutalge in ungeheuren Mengen auf. Letztere ist seither nicht mehr aus dem See verschwunden. Im Sommer zieht sie sich auf 10–15 m Tiefe zurück, steigt im Herbst an die Oberfläche und wird durch den Secabfluß, die Limmat, wochen- bis monatelang in solchen Mengen abgeführt, daß der Fluß bräunlich bis schwach violett getrübt ist. In großer Menge sinken die pflanzlichen Organismen in die Seetiefe ab, wo ein gesunder See die «pflanzlichen Leichen» abbaut, sie mineralisiert, während in einem kranken See aus Mangel an Sauerstoff Fäulnisvorgänge stattfinden. Diese Prozesse lassen sich folgendermaßen schematisch darstellen:

### Mineralisation organischer Substanz

C → CO<sub>2</sub> → Carbonat bzw. Bicarbonat

N → NO<sub>2</sub>' bzw. NO<sub>3</sub>'

S → SO<sub>4</sub>''

### Fäulnisvorgang

C → CH<sub>4</sub>

N → RNH<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> oder N<sub>2</sub>

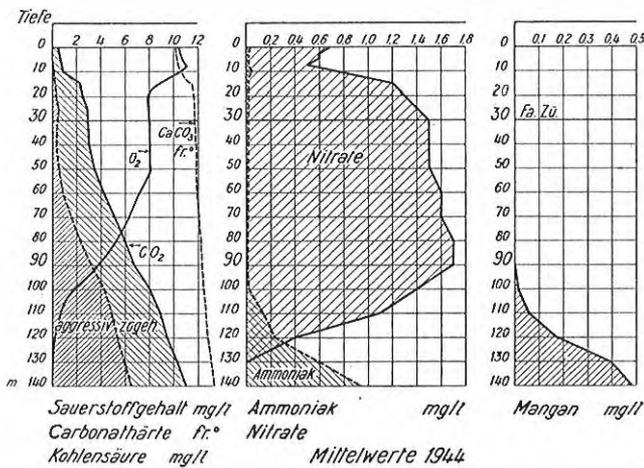
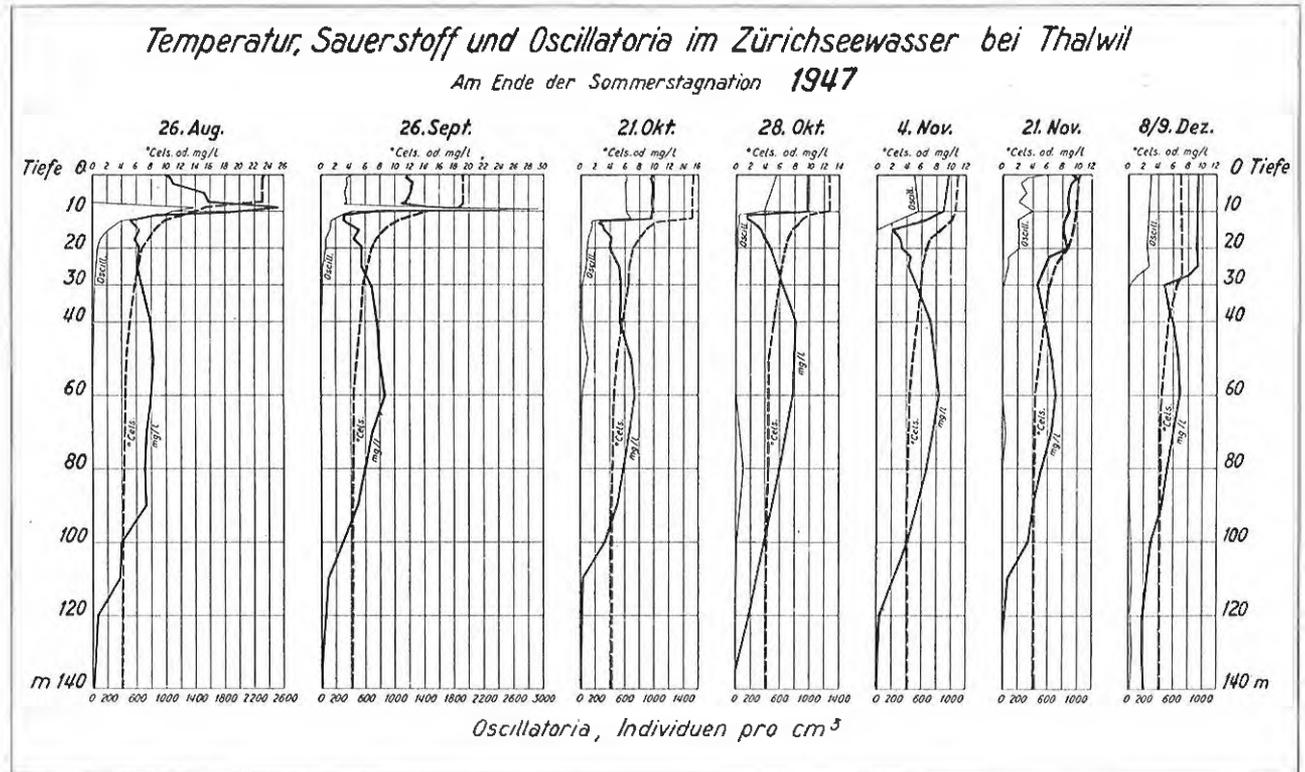
S → RSH oder H<sub>2</sub>S

Wie sind nun die Verhältnisse im Zürichsee? Sie sind in letzter Zeit von verschiedener Seite zusammenfassend dargestellt worden<sup>26</sup>, so daß wir uns darauf beschränken dürfen, nur die für das Auftreten von Mangan maßgebenden Komponenten zu berücksichtigen<sup>27</sup>. Abb. 6 stellt Temperatur, Sauerstoff und *Oscillatoria* am Ende der Sommerstagnation 1947 dar. Man erkennt das Höhersteigen der Burgunder-

<sup>26</sup> W. v. GONZENBACH, Gekürzter Bericht über die wissenschaftliche Erforschung des Zürichsees in den Jahren 1929–1933, Zürich 1936; E. WASER und G. BLÖCHLINGER, Untersuchung des Zürichsees 1936–1938, Zürich 1939; O. LÜSCHER, Der Zustand des Zürichsees und seine allgemeine Eignung zur Trinkwasserversorgung, Monats-Bull. Gas- u. Wasserf. 21, 156, 189 (1941); 22, 10, 30, 55 (1942); L. MINDER, Der Zürichsee im Lichte der Seetypenlehre, Neujahrsblatt, herausgegeben von der Naturf. Ges. Zürich 1943; O. LÜSCHER, Der Zürichsee als Trinkwasserspender, Wasser- u. Energiewirtsch. 1946, Nr. 9/11.

<sup>27</sup> Die von der Wasserversorgung der Stadt Zürich angefertigten graphischen Darstellungen stützen sich auf Untersuchungen des kantonalen Laboratoriums Zürich (Vorsteher: Dr. M. STAUB, Mitarbeiter: Dr. E. A. THOMAS) und des Chemischen Laboratoriums der Stadt Zürich (Mitarbeiter: Dr. E. MÄRKLI).

Abb. 6



blutalge mit fortschreitender Jahreszeit. Abb. 7 zeigt zunächst die Sauerstoff- und Kohlensäurekurve für das Jahr 1944, die nur bis etwa 80 m den geforderten symmetrischen Verlauf zeigt. In dieser Tiefe überschneiden sich die Kurven und gehen in umgekehrtem Sinne weiter, indem der Sauerstoffgehalt immer mehr zurückgeht und deshalb zum völligen Abbau der absinkenden organischen Stoffe nicht mehr ausreicht, während andererseits die Kohlensäure ansteigt. Ebenso nimmt in Tiefen von 90 bis 100 m der Ammoniakgehalt zu, und, was hier speziell interessiert:

Abb. 7. Chemische Komponenten des Zürichseewassers an der tiefsten Stelle. Mittelwerte 1944. Aus O. LÜSCHER, Der Zürichsee als Trinkwasserspender, I. c.

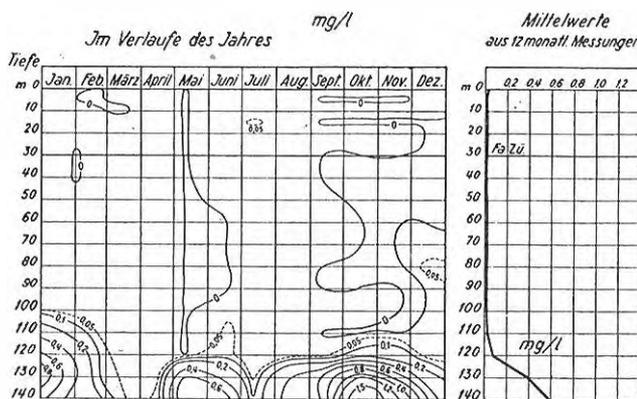


Abb. 8. Ammoniak im Zürichseewasser an der tiefsten Stelle (1946)

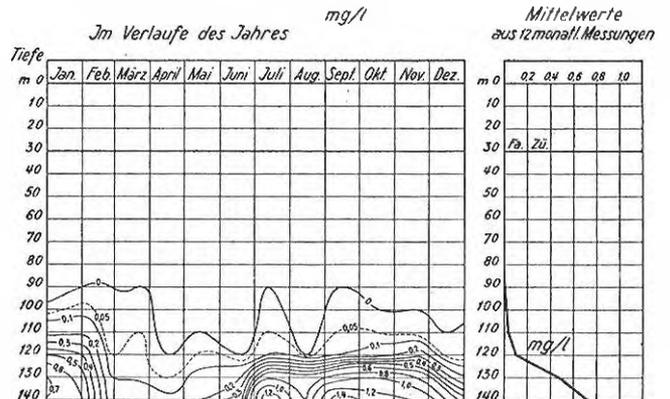


Abb. 9. Mangan im Zürichseewasser an der tiefsten Stelle (1946)

Es tritt Mangan auf. Das Erscheinen von Mangan geht parallel mit dem Sauerstoffschwund. Abb. 8 und 9 geben die Ammoniak- und Manganverhältnisse für das Jahr 1946 wieder, während in Abb. 11 die Sauerstoffwerte für das gleiche Jahr räumlich nach der Methode Prof. O. JAAG dargestellt sind.

Noch schlimmer als im Zürichsee sind die Verhältnisse im Rotsee (Abb. 10). Genfer See, Vierwaldstätter See, Walensee, Neuenburger See und Bodensee dürfen jedoch heute noch als gesund bezeichnet werden. Abb. 12 zeigt die Verhältnisse des Bodensees als Typ eines gesunden Sees.

Die nachteilige Veränderung unserer Seen, die sich in steigendem Maße bemerkbar macht, hängt mit der zunehmenden Besiedelung der Seeufer, der Entwicklung der Industrie und der Einführung der Schwemmkanalisation zusammen, wodurch den Seen und den in sie einfließenden Oberflächengewässern Schmutzstoffe in immer größerem Umfang zugeführt werden und der Sauerstoffgehalt der Seen zum Abbau der zugeführten Düngstoffe immer weniger ausreicht. In einem überdüngten See finden Algen jedoch eine für die Massentwicklung geeignete Nährlösung.

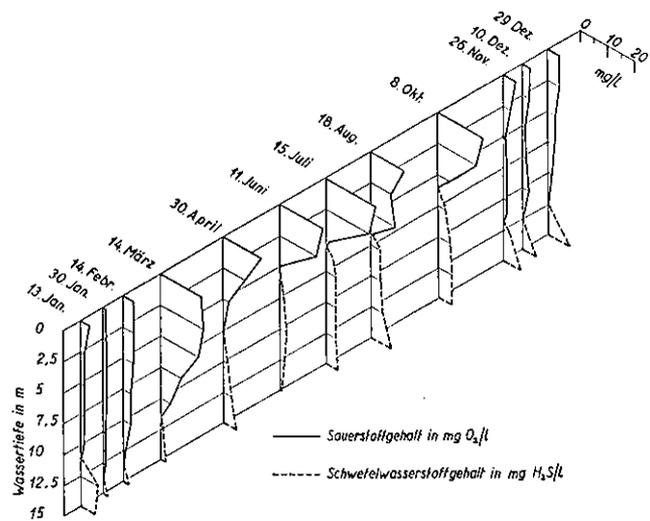


Abb. 10. Sauerstoff und Schwefelwasserstoff im Rotsee nach BACHMANN (1921). Raumdiagramm (Methode O. JAAG)

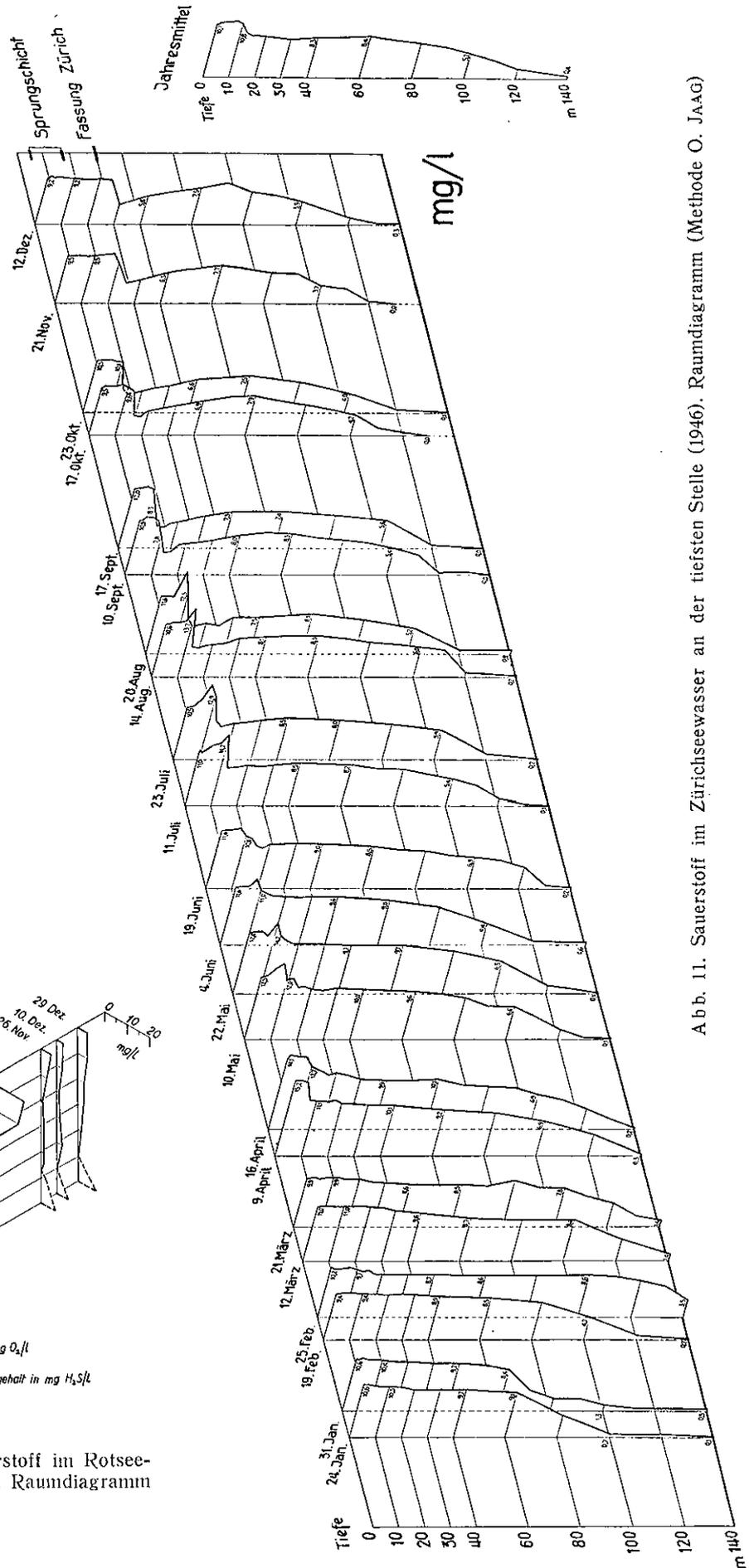


Abb. 11. Sauerstoff im Zürichsee an der tiefsten Stelle (1946). Raumdiagramm (Methode O. JAAG)

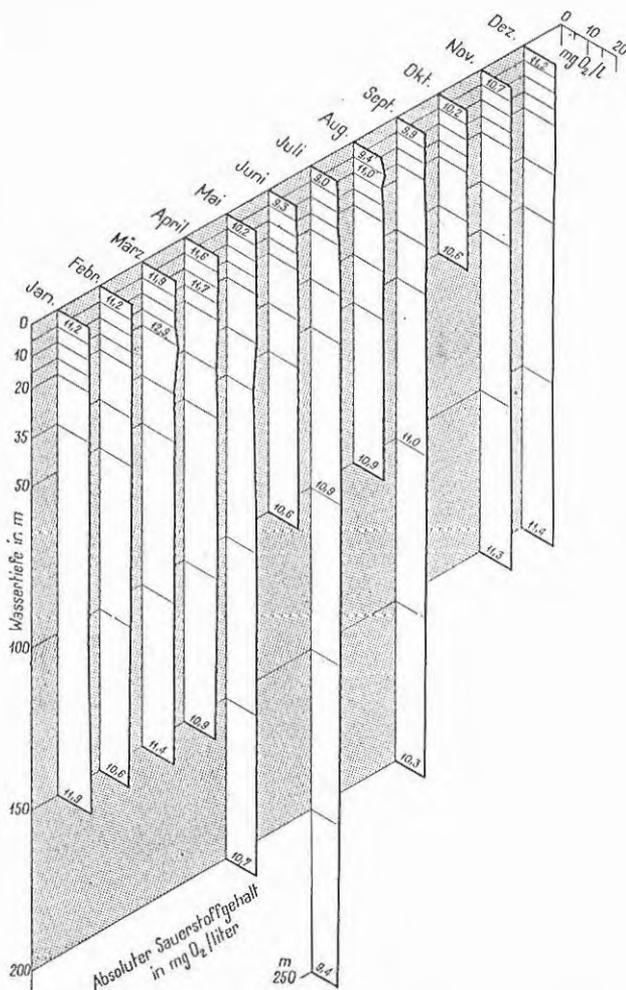


Abb. 12. Sauerstoff im Bodenseewasser nach AUERBACH, MAERKER und SCHMALZ (1920—1923). Rammdiagramm (Methode O. JAAĞ)

### Parallelen zu anderen Grundwässern

Als Ursache des Auftretens von Mangan im Grundwasser, das mit Stauwasser stark infiltriert wird, und im See, dem zuviel Schmutzstoffe zugeführt wurden, erkannten wir die Überbelastung mit organischem Material und Rückgang des Sauerstoffes. Es gibt nun Grundwasser, das keinem der beiden Einflüsse ausgesetzt ist und das dennoch Mangan führt. Als Beispiel nehmen wir das in letzter Zeit vom Chemischen Laboratorium der Stadt Zürich eingehend untersuchte Grundwasser von Langenthal<sup>28</sup>. Die in Frage stehende Wasserfassung steht im «Dennli» in einem sogenannten gedeckten Grundwasserstrom. Der durchlässige, wasserführende Schotter reicht nicht bis an die Oberfläche, er ist nach oben durch jüngere, vorwiegend undurchlässige Bodenschichten abgeschlossen, die so hermetisch wirken, daß das Grundwasser des Schotters unter artesischer Spannung

<sup>28</sup> Die Angaben stützen sich auf den Expertenbericht von J. HUG, H. MOHLER und H. C. RYSER vom 29./31. März 1945, erstattet für die Industriellen Betriebe Langenthal.

steht. Der Zutritt von Oberflächenwasser in der Nähe der Fassung ist dadurch verunmöglicht, und weil sie oberhalb von Langenthal liegt, sind auch Verunreinigungen durch Abwässer der Ortschaft praktisch ausgeschlossen, und so erwies sich schon das Wasser aus der Versuchshohrung als praktisch keimfrei. Da anfangs der zwanziger Jahre bei der Erschließung von Grundwasser das hygienische Moment im Vordergrund stand, wurden die Verhältnisse im «Dennli» als sehr günstig beurteilt, die Grundwasserfassung erstellt und im Jahre 1924 in Betrieb genommen. Schon bald neigte das Wasser zu rostigen Trübungen, die nach REHSTEINER und WIESER<sup>29</sup> auf Sauerstoffmangel des Wassers zurückzuführen waren. Deshalb wurde auf Vorschlag von H. C. RYSER im Reservoir ein Brausensystem zur Sauerstoffanreicherung vorgeschaltet und eine Besserung der Verhältnisse erreicht. Im Jahre 1943 traten erneute Kalamitäten auf, die um so schwerwiegender waren, als schon das Wasser aus dem Pumpschacht trübe war, und dies zu unablässigen Klagen seitens der Bevölkerung führte.

Die am 2. März 1944 durch das Chemische Laboratorium der Stadt Zürich durchgeführte Analyse<sup>30</sup> zeigte das Ergebnis der Tab. 8. Aus diesen Zahlen ergibt sich, daß die für die Hygiene bedeutungsvolle Abschließung des Grundwasserträgers nach oben nicht nur den Zutritt von Verunreinigungen, sondern auch des Sauerstoffes verhindert hat und so ein sauerstoffarmer bzw. sauerstofffreier Grundwassertyp entstanden ist. Ein solches Wasser vermag aus dem Grundwasserträger Eisen und Mangan zu lösen. Die Frage, ob das Wasser schon 1934 Mangan führte, mußte offenbleiben, weil damals auf diese Komponente nicht geprüft worden war. Hingegen ist aus dem Rückgang von Nitrat und Sauerstoff eine Verschlechterung der Verhältnisse seit 1934 festzustellen. Diese Veränderung hat hygienisch zwar keine Bedeutung, das Wasser ist jedoch seiner eisen- und manganlösenden Eigenschaften wegen als Brauchwasser ungeeignet geworden.

Die im Grundwasser im «Dennli» vom Chemischen Laboratorium der Stadt Zürich nachgewiesenen Eisen- und Manganmengen betragen 0,17 bzw. 0,15 mg/l. In bezug auf Eisen liegt der Wert unterhalb den 0,2—0,3 mg/l, die erfahrungsgemäß zu Störungen führen. Beim Mangan treten Störungen schon mit Gehalten von 0,15—0,2 mg/l auf. Der festgestellte Wert von 0,15 mg/l liegt also praktisch gerade bei der kritischen Grenze. Wie jedoch die Verhältnisse in Langenthal zeigen, genügen diese Gehalte bereits, allenfalls in Verbindung mit weiteren aus den Leitungen herausgelösten Mengen, um ernsthafte Störungen in der Wasserversorgung hervorzurufen.

<sup>29</sup> Expertenbericht vom 7. Februar 1934, erstattet für die Industriellen Betriebe Langenthal.

<sup>30</sup> Analysen von Herrn Dr. E. MÄRKLI.

In bezug auf die Sanierungsmöglichkeiten standen die Erfahrungen von Wettingen zur Verfügung. Wenn auch in Langenthal nicht die gleichen Ursachen vorliegen wie in Wettingen, so stehen doch die Erscheinungen in Parallele, denn auch in Wettingen liegt ein sauerstoffarmes bis sauerstofffreies Wasser vor, das Rohrleitungen angreift und aus dem Grundwasserträger Mangan aufnimmt. Die Parallele geht noch weiter, indem in Wettingen wie in Langenthal sauerstoffarmes Grundwasser und sauerstoffreiches Quellwasser zur Verfügung stehen, die gemischt in den Leitungen Mangan- und Eisenausscheidungen begünstigen.

Wie erwähnt, wird in Wettingen das Wasser sorgfältig dosiert belüftet und ferner chloriert, wodurch Eisenangriff und Manganausscheidungen verhindert werden und der *Zoogloea*-Bildung entgegengewirkt wird. Diese Maßnahmen bedürfen jedoch einer sorg-

fältigen Wartung durch eingearbeitete Funktionäre. Theoretisch wäre eine künstliche Wasseraufbereitung in Langenthal möglich gewesen. Die relativ hohen Gestehungskosten einer solchen Anlage und die finanzielle Belastung der Gemeinde durch die Wartung drängten jedoch einen Vergleich mit den Kosten für eine neue Grundwasseranlage an anderer Stelle auf, um so mehr, als außerhalb des gedeckten Grundwassergebietes offenes, sauerstoffreiches, mangan- und eisenfreies Grundwasser zur Verfügung steht (Tab. 9, Analysen vom 13. April 1944). Da die Erfahrung dafür spricht, von Sanierungsmaßnahmen Umgang zu nehmen, wenn einwandfreies Wasser beschafft werden kann, beantragten die Experten, von der Errichtung einer künstlichen Aufbereitungsanlage abzusehen und eine neue Grundwasserfassung im offenen (ungedeckten) Gebiet zu erstellen.

Tab. 8

	Pumpwerk außer Betrieb	1000 l/min Pumpenleistung nach			2000 l/min Pumpenleistung nach		
		10'	100'	185'	10'	120'	165'
Zeit . . . . .	09.30	09.40	11.10	12.35	14.45	16.35	17.20
Temperatur . . . . . °C	8,8	10,8	10,8	10,8	10,8	10,8	10,8
Carbonathärte . . . . . fr.°	25,5	26,0	26,0	25,75	25,25	25,75	26,0
Freie Kohlensäure . . . . . mg/l	32,5	32,0	31,0	30,5	30,0	30,0	30,0
Chloride (Cl) . . . . . mg/l	—	—	—	8,5	—	—	—
Freies Ammoniak . . . . . mg/l	0,06	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05	0,05
Nitrate (NO <sub>3</sub> ) . . . . . mg/l	12,0	12,0	12,4	12,4	12,0	12,0	12,4
Sulfate . . . . .		nicht nachweisbar			nicht nachweisbar		
Eisen . . . . . mg/l	0,17	0,17	0,17	0,17	0,15	0,15	0,15
Mangan . . . . . mg/l	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Sauerstoff . . . . . mg/l	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Sinnenprüfung . . . . .	normal	normal	normal	normal	schwache Opaleszenz	normal	normal
Keimzahlen, 3. Tag . . . . .	0	—	—	0	—	—	—
5. Tag . . . . .	4	—	—	19	—	—	—
<i>Bacterium coli</i> ist nachweisbar in cm <sup>3</sup> Wasser	über 35	—	—	über 35	—	—	—

Tab. 9

	Pumpwerk Aarwangen	Pumpwerk Gögglmann	Pumpwerk Bierbrauerei	Grundwasserabstöße	
				Weiherr	Bahnlinie
Zeit . . . . .	09.10	10.10	10.30	09.10	09.20
Temperatur . . . . . °C	9,7	9,0	11,2	—	—
Trockenrückstand . . . . . mg/l	337	280	326	326	316
Carbonathärte . . . . . fr.°	25,5	20,0	21,5	23,25	22,0
Chloride (Cl) . . . . . mg/l	6,5	7,5	12,0	12,0	14,0
Freies Ammoniak . . . . . mg/l	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
Nitrate (NO <sub>3</sub> ) . . . . . mg/l	11,5	12,4	18,4	15,6	17,4
Oxydierbarkeit (KMnO <sub>4</sub> ) . . . . . mg/l	1,3	1,3	3,5	1,6	2,5
Eisen . . . . . mg/l	0,005	0,01	0,005	0,005	0,005
Mangan . . . . . mg/l	Spuren (d. h. unter 0,05 mg/l)	0,0	0,0	0,0	0,0
Sauerstoff . . . . . mg/l	8,3	9,0	10,4	—	—
Keimzahlen, 3. Tag . . . . .	0	0	0	—	—
5. Tag . . . . .	0	0	1	—	—
<i>Bacterium coli</i> ist nachweisbar in cm <sup>3</sup> Wasser	über 35	über 35	über 35	—	—

Ähnliche Erscheinungen wie in Wettingen und Klingnau wurden auch im Ausland festgestellt. So beobachtete J. WOLBER<sup>31</sup> Grundwasser des Ruhrgebietes, das unter dem Einfluß der Infiltration Eisen und Mangan führte. Ein Ausweichen war nicht möglich, da die «Eisen- und Mangannester» ganz unregelmäßig und in verschiedener Größe und Konzentration auf das ganze Gelände verteilt waren, wie Tab. 10, die die Beschaffenheit des Grundwassers aus verschiedenen Bohrstellen wiedergibt, darlegt. Die Werte sind in Milligramm pro Liter angegeben.

Tab. 10

Bohrloch	1	7	11	13	27	32	37	48	51	57	
Eisen	gelöst	0,33	0,23	0,18	0,40	0,21	0,30	0,32	0,22	0,22	0,95
	ungelöst	7,30	1,5	1,40	0,20	0,19	8,50	3,80	1,60	21,0	3,00
Mangan	gesamt	1,00	0,06	0,17	Spur	Spur	0,35	0,15	Spur	1,55	24,6
	gelöst	0,88	—	0,03	0,06	Spur	0,08	0,03	Spur	1,52	24,6

Über weitere in gleiche Richtung weisende Beobachtungen an Grundwasser, das durch natürliche und künstliche Versickerung der Ruhr gespeist wird, berichtet C. R. BAIER<sup>32</sup>. Etwa in der Mitte des Wassergewinnungsgeländes, zwischen den Beobachtungsstellen 11 und 14 (Abb. 13) ist die Ruhr gestaut.

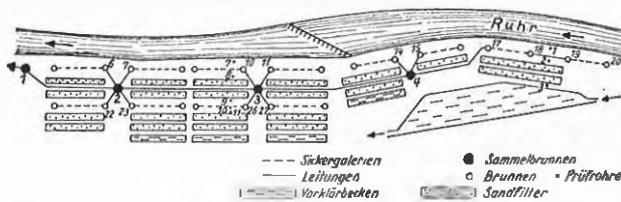
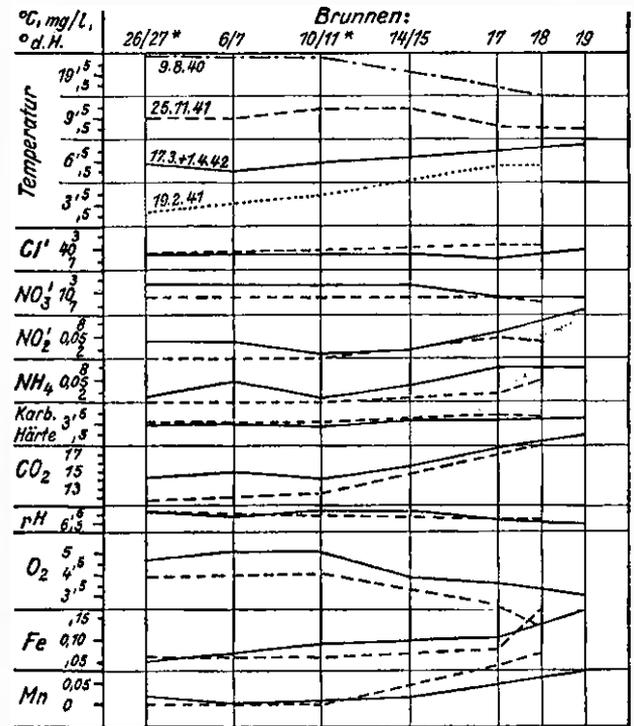


Abb. 13. Skizze des Wassergewinnungsgeländes im Ruhrgebiet. Aus C. R. BAIER, l. c.

Eine Untersuchungsserie ist in Abb. 14 graphisch dargestellt. Die Untersuchungsstellen wurden so ausgewählt, daß sich ein Anstieg des Einflusses des aus dem Fluß versickernden Wassers in einer Richtung (von links nach rechts, Abb. 14) erwarten ließ. Die Kurven lassen deutlich einen Anstieg der Werte von Eisen, Mangan, Kohlensäure, Nitrit und Ammoniak und ein Sinken der Werte für Sauerstoff, pH und Nitrat in Richtung auf die obere Brunnengruppe erkennen.

**Allgemeine Sanierungsmaßnahmen**

Das Grundwasser stellt für die Schweiz einen außerordentlich wichtigen Faktor dar. Es wird gespeist durch Regen und vielfach auch durch Oberflächengewässer, und gerade die Infiltrationsgebiete sind es, die für die Wasserversorgung immer mehr beansprucht werden. Durch die industrielle Entwicklung und den erhöhten Wohnkomfort hat der Wasserkonsum ganz rapid zugenommen, und der maxi-



Mittel d. Werte v. 25. 11. 40, 17. 3. 42, 1. 4. 42: —  
 " " " " 9. 8. 40, 6/11. 12. 40, 19. 2. 41: - - -  
 \* bei --- nur 26 bzw. 10

Abb. 14. Längsschnitt der chemischen Beschaffenheit des Wassers im Ruhrgebiet. Aus C. R. BAIER, l. c.

male Verbrauch übersteigt in zahlreichen Ortschaften der Schweiz 600 Liter pro Kopf und Tag. Für verschiedene Gemeinwesen, so auch für die Stadt Basel, ist die Beschaffung von genügendem Wasser zu einem sehr ernstem Problem geworden, und die Frage nach dem Schutz des Grundwassers in qualitativer und quantitativer Beziehung steht heute in vielen Gegenden der Schweiz, neben der Forderung nach dem Ausbau der Wasserkräfte, im Mittelpunkt des öffentlichen Interesses.

Die beiden geschilderten Beispiele von Wettingen und Klingnau lassen sich durch andere Fälle ergänzen. Nach J. HUG<sup>33</sup> sind ähnliche Erscheinungen bei Full-Reuenthal beobachtet worden. Hier trat in tieferen Schichten Wasser mit 1,2 mg/l Mangan neben 0,17 mg/l Eisen auf. Ebenfalls nach J. HUG<sup>33</sup> wurden in Grellingen nach dem Aufstau der Birs in einem Grundwasserbrunnen 0,75 mg/l Mangan neben 0,95 mg/l Eisen festgestellt. Auch bei der Korrektur der Suhre ergaben Untersuchungen des Chemischen Laboratoriums Zürich, die im Auftrag der Baudirektion des Kantons Aargau ausgeführt wurden, daß an Stellen starker Infiltration durch mit Schmutzstoffen belastetes Suhrewasser Mangan und Eisen auftritt, während Zonen ohne Infiltration normales Grundwasser aufweisen. Daß diese Erscheinungen mit dem Sauerstoffschwund zusammenhängen, beweist auch

<sup>31</sup> Gas- u. Wasserf. 84, 257 (1941).

<sup>32</sup> Gesundheits-Ing. 66, 30 (1943).

<sup>33</sup> Persönliche Mitteilung.

der von J. HUG<sup>33</sup> eingehend untersuchte Sankt-Galler Typ, der sich dadurch auszeichnet, daß eine gedeckte Zone in eine offene Zone ausmündet, die mit dem Sauerstoff der Atmosphäre in Kommunikation steht und daher keine Reduktionserscheinungen erkennen läßt, während die gedeckte Zone eisenhaltiges Wasser führt. Auffallenderweise tritt hier Mangan kaum auf.

Alle diese Fälle zeigen, daß die von den Elektrizitätswerken geschaffenen Stauseen den Bestrebungen zum Schutze des Grundwassers entgegenwirken können.

Andererseits gilt die Schweiz als ein Land der weißen Kohle und sie steht hinsichtlich des Elektrizitätsverbrauches pro Kopf der Bevölkerung nach Kanada und Norwegen an der Spitze aller Länder<sup>34</sup>. Diese Entwicklung ist auf unseren verhältnismäßig großen Reichtum an Wasserkraften, andererseits auf unsere Armut an heizwertreicher Kohle sowie das Fehlen von Erdölen zurückzuführen. Die allgemeine Zunahme des Energiebedarfs bedingt die laufende Indienstellung neuer Energiequellen, die fast hundertprozentig an die Ausnützung der Wasserkraft gebunden sind. Sollen wir diese Entwicklung und die der Technik im allgemeinen aufhalten? Man hört bisweilen, daß die Technik die Ursache des heutigen Chaos sei, und mancher Forscher hatte deshalb schon Wissenskonflikte. Doch die Technik ist an sich weder gut noch böse. Sie ist gut, soweit der Mensch gut ist, und sie steht im Dienst der Destruktion, soweit der Mensch destruktiv ist. Die Frage, ob die Entwicklung der Stauseen aufgehoben werden sollte, kann nur insofern mit ethischen Überlegungen beantwortet werden, als die Regel gilt: Mensch und Natur vertragen keine Diktatur! Jede Herrschaft hat ihre Grenzen, auch hinsichtlich der Natur, denn die Herrschaft stört die Lebensgemeinschaft, die Biozönose. In einem See, der durch Überbelastung mit Schmutzstoffen einseitig beherrscht wird, fallen zuerst die

Edelfische zum Opfer, und schließlich verbleibt ein Gewässer, das wie der Rotsee einen toten Eindruck erweckt, den Eindruck eines Sees, in dem das ursprüngliche Leben erstickt ist. Und warum ist es soweit gekommen? Man hat ohne Rücksichtnahme auf das Ganze die Entnahme von Wasser aus dem Kreislauf immer mehr gesteigert und es mit Schmutzstoffen überbelastet an ihn zurückgegeben. Dadurch wurde — unbeabsichtigt — das biologische Gleichgewicht der Oberflächengewässer, die als Vorfluter für das Abwasser dienen, gestört, und diese Störung wirkt sich fortschreitend auch auf das Grundwasser aus, das mangan- und eisenlösend und dadurch ohne komplizierte Aufbereitung für die Wasserversorgung untauglich wird. Reingehaltenes Oberflächenwasser kommt auch dem Grundwasser zugute, denn reines Stauseewasser ist für das Grundwasser weniger gefährlich als schmutziges Infiltrat. Und so ergibt sich die Forderung: Schutz des Oberflächenwassers durch Abwasserreinigung. Ohne weitgehende Klärung sollte kein Abwasser mehr dem Vorfluter zugeführt werden dürfen. Und wenn diese Forderung raschestens erfüllt wird, dürfen wir auch dem Ausbau unserer Wasserkraft ruhiger entgegenblicken<sup>35</sup>.

<sup>35</sup> Daneben ist an das Problem der Aufbereitung von manganführendem Grundwasser heranzutreten. Ferner hat es sich auf Grund der Erfahrungen von Wettingen und Klingnau als zweckmäßig erwiesen, den *Status quo* des Grund- und des zu stauenden Wassers durch systematische Untersuchungen festzulegen, wie dies für Rapperswil-Auenstein und Wildegg-Brugg von der Baudirektion des Kantons Aargau vorgekehrt worden ist. Das Problem ist um so ernster geworden, als die Grundwasserspiegel in Europa aus klimatischen Gründen eine sinkende Tendenz zeigen. Die Untersuchungen über das Manganvorkommen im Grundwasser werden fortgesetzt.

Von Herrn Prof. Dr. O. JAAG wurde der Verfasser in freundlicher Weise darauf hingewiesen, daß in neuerer Zeit z. B. im Wägitaler See und Sillsee Massentfaltungen von Algen (*Oscillatoria rubescens*), Verkräutungen usw. in Erscheinung getreten sind, ohne daß die geringen Mengen der den betreffenden Seen zugeführten Abwässer für diese Entwicklung verantwortlich gemacht werden könnten. Zweifellos ist eine Reihe weiterer Faktoren an dieser Entwicklung beteiligt, deren Wirkungsweise und Zusammenspiel zurzeit noch nicht klar zu übersehen sind.

<sup>34</sup> Wasser- und Elektrizitätswirtschaft der Schweiz, M. SATTZEW, Einleitung, Allgemeines, Gesamtüberblick; Sonderabdruck aus Bull. SEV, 1945; A. ENGLER, Thermische Kraftwerke im Rahmen der schweizerischen Energiewirtschaft, Elektrizitätsverwertung 23, 117 (1948).

### Chronique Chronik Cronaca

**Ehrungen.** Die F. A. O. gab offiziell bekannt, daß Prof. Dr. F. T. WAHLEN auf den 1. September 1949 die Leitung der Abteilung für Landwirtschaft der F. A. O. übernehmen wird. Ständerat Wahlen war 1947 Präsident der 3. Jahrestagung der F. A. O. in Genf.

Dr. A. VON ZEERLEDER, Professor für Technologie der Leichtmetalle und Elektrometallurgie an der ETH und Direktor des Forschungsinstituts in Neuhausen der Aluminiumindustrie AG, wurde von der Montanistischen Hochschule Leoben (Österreich) zum Doktor der montanistischen Wissenschaften ehrenhalber ernannt.

Prof. Dr. A. FLEISCH, Lausanne, wurde zum Korrespondenten der Pariser Medizinischen Akademie, Abteilung Biologie, gewählt.

**Ordinariat.** Der Bundesrat wählte als ordentlichen Professor für Agrikulturehemie der ETH Dr. H. DEUEL, dipl. Ing. agr.

**Extraordinariat.** Der Bundesrat wählte als außerordentlichen Professor für Physik der ETH Dr. G. BUSCH, dipl. Physiker. — An der Universität Bern wurde Dr. W. NOWACKI zum Extraordinarius für Kristallstrukturlehre ernannt.

**Assemblées, Congrès    Versammlungen, Kongresse    Riunioni, Congressi**

**Schweizerische Chemische Gesellschaft**

Winterversammlung in Bern  
27. Februar 1949

J. D. BERNAL (Birkbeck College, London): *X-Ray Structure of Proteins*. (Kein Autoreferat eingegangen.)

R. WIZINGER (Basel): *Beitrag zur Kenntnis der Pyrylium- und Thiopyryliumsalze*. (Kein Autoreferat eingegangen.)

G. BRUNISHOLZ et E. LAUBER (Lausanne): *Sur le dosage de l'anion nitrate par réduction en  $\text{NH}_4^+$  en milieu acide*

On peut réduire quantitativement l'anion  $\text{NO}_3^-$  en  $\text{NH}_4^+$  par du fer réduit (*ferrum hydrogeno reductum*) en milieu sulfurique (ULSCH, Z. anal. Chem. 30, 175, 1891), à condition que le fer utilisé soit extrêmement pur. Nous avons développé une méthode qui permet d'effectuer cette réduction par de l'aluminium. On opère en milieu chlorhydrique en présence de sulfate ferreux et de chlorure de chrome. L'ammoniac formé est déterminé acidimétriquement après distillation dans un appareil de PARNAS et WAGNER (Z. anal. Chem. 114, 261, 1938) légèrement modifié. — Les détails de la méthode seront publiés prochainement.

Autoreferat

W. FEITKNECHT und H. BÜRKI (Bern): *Über basische Salze organischer Säuren mit Schichtenstrukturen*

Bei basischen Salzen zweiwertiger Metalle treten häufig Strukturen auf, die dadurch charakterisiert sind, daß zwischen die Schichten von Hydroxyd Schichten von Salz eingelagert sind. Es wurde untersucht, ob auch organische Säuren mit großem Anion befähigt sind, derartige basische Salze mit Schichtengitter zu geben. Durch orientierende Versuche wurde festgestellt, daß die verschiedensten organischen Säuren solche Salze zu geben vermögen, und zwar am einfachsten, wenn die Säure oder ihr Natriumsalz der Metallsalzlösung, z. B. Zinknitrat, zugefügt und unvollständig mit Natronlauge gefällt wird.

Untersucht wurden vor allem die Verbindungen mit Naphtholgelb S, einem Nitrofarbstoff, etwas weniger eingehend die Verbindungen von p-Nitrophenol, Pikrinsäure, Erioflavin, einem Azofarbstoff, Erioglaucin und Helvetiablau, zwei Triphenylmethanfarbstoffen mit Zink. Das Molekulargewicht der Ionen der verwendeten Säuren lag zwischen 138 und 736.

Die mit solchen organischen Säuren erhaltenen basischen Salze sind durchaus analog den basischen Salzen der Mineralsäuren. Sie besitzen wie diese eine bestimmte Beständigkeitsgrenze. Frisch gefällt, sind sie sehr unvollkommen kristallisiert, d. h. es sind nur die Hydroxydschichten geordnet und parallel, aber mit nicht ganz konstantem Abstand zusammengelagert. Beim Altern wird der Schichtenabstand konstant; die Schichten bleiben jedoch vielfach gegeneinander verschoben. Bei den Säuren mit kleinerem Molekulargewicht wurde die Bildung mikroskopisch sichtbarer Kristalle beobachtet. Diese sind teils blätterig, teils nadelig ausgebildet; ähnlich wie bei den Hydroxysilikaten treten offenbar neben Schichten- auch Bänderstrukturen auf.

Bei ein und demselben Anion können mehrere Verbindungen mit ganz bestimmtem Schichtenabstand auftreten. So wurden bei der Zinkhydroxydnaphtholgelb-Verbindung Schichtenabstände von 16,1, 19,5 und 24,2 Å beobachtet, entsprechend einer Erhöhung des Schichtenabstandes gegenüber dem Hydroxyd um 11,5, 14,9 und

19,6 Å. Bei den Zinkhelvetiablau-Verbindungen tritt sogar eine Aufweitung des Schichtenabstandes um 22,5 und 29,6 Å auf. Dagegen ist die Aufweitung bei p-Nitrophenol und Pikrinsäure geringer, nämlich 6,8, 10,3 und 13,5 Å.

Die Verbindungen von Naphtholgelb S mit Magnesium-, Kupfer-, Nickel-, Kobalt-, Mangan- und Cadmiumhydroxyd zeigen Schichtenabstände von 11,3 bis 16,9 Å, d. h. Aufweitungen des Schichtenabstandes des Hydroxyds von 6,7 bis 12,3 Å.

Bei den Nitroverbindungen, häufig auch bei den Verbindungen mit den Sulfosäuren, ist die Differenz des Schichtenabstandes gegenüber der nächst niedrigen Verbindung rund 3,5 Å oder ein einfaches Vielfaches davon. Bei den Sulfosäuren treten auch Abstandsänderungen auf, die rund 4,5 oder 9 Å betragen.

Diese Tatsachen können gedeutet werden durch die Annahme, daß die Anionen zwischen die Hydroxydschichten parallel eingelagert sind, und zwar können bei den Nitroverbindungen und dem Naphtholgelb S 2, 3, 4 und 5 Moleküllagen in den Zwischenschichten enthalten sein. Vom Helvetiablau können möglicherweise sogar 6 und 8 Lagen eingeschachtelt werden. Diese Annahmen stehen in Übereinstimmung mit der analytisch ermittelten Zusammensetzung dieser Verbindungen.

Die erhaltenen Ergebnisse lassen erkennen, daß in diesen basischen Salzen organischer Säuren eine neue Verbindungsklasse gefunden wurde, von der sich zweifellos eine sehr große Zahl von Vertretern herstellen lassen.

Diese Verbindungen sind vergleichbar den von andern Forschern untersuchten Einlagerungskomplexen organischer Molekeln zwischen die Schichten von Tonmineralien. MCEVAN und TALIBUDDEN, die mit dem Studium dieser Komplexe beschäftigt sind, konnten — von uns auf die neue Verbindungsklasse aufmerksam gemacht — in die Zinkhydroxyd-Naphtholgelb-Verbindung mit 19,5 Å Schichtenabstand weiter Alkohole, Glykole und Nitrile einlagern, wobei der Schichtenabstand um weitere rund 11 bzw. 5,5 Å aufgeweitet wurde. Diese neuen Verbindungen dürften von Interesse sein als Modelle zum Studium der räumlichen Ausdehnung und der ordnenden Wechselwirkungskräfte von organischen Molekeln.

Der Firma J. R. Geigy AG. in Basel sind wir für die Überlassung einer Reihe von Präparaten sowie für die Durchführung von Analysen zu großem Dank verpflichtet.

Autoreferat

H. ZBINDEN und K. HUBER (Bern): *Über die Alterung der Vanadinpentoxydssole*

Die Alterung von Vanadinpentoxydsolen verschiedener Herstellungsweise wird mit Hilfe der aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen ermittelten Statistik der Teilchenlängen verfolgt.

Es ergibt sich, daß alkaliionfreie Sole bei Raumtemperatur auch im Laufe von einem bis zwei Jahren kaum, bei mäßig erhöhter Temperatur in einer Woche nur sehr wenig altern. Gegenwart von Alkaliionen fördert das Wachstum, und zwar bei gleicher Konzentration der Alkaliionen um so stärker, je höher das Atomgewicht des Alkaliions ist.

Aus den Versuchen wird der Schluß gezogen, daß die Vanadinpentoxydteilchen im wesentlichen nicht auf Grund einer Umkristallisation, sondern einer langsamen Koagulation wachsen. Die Aneinanderlagerung der Teilchen «Ende an Ende» dürfte dabei eine wichtige Rolle spielen.

(Der Vortrag erscheint in etwas erweiterter Form demnächst im HAHN-Heft der Zeitschrift für Elektrochemie.)

Autoreferat

R. SIGNER und H. PFISTER (Bern): *Elektronenmikroskopie der Oberfläche von Textilfasern*

Nach HEIDENREICH und PECK (J. App. Phys. 14, 23, 1943) kann die Oberfläche großer Objekte folgendermaßen elektronenmikroskopisch untersucht werden: Das Teilchen wird in ein Kunstharz geeigneter Plastizität eingedrückt und weggelöst. Hierauf dampft man eine sehr dünne Quarzschicht auf die Kunstharzfläche auf. Nach Auflösen des Kunstharzes hinterbleibt die elektronenmikroskopisch zu untersuchende Quarzschicht, welche alle Oberflächen gestalten des Objektes aufweisen soll. Diese Quarzhaute kann zur Erhöhung der Kontraste noch begolddet werden.

Die Zuverlässigkeit dieses Abbildungsverfahrens wurde von uns folgendermaßen geprüft. Eine kolloide Lösung von Vanadinpentoxyd mit stabförmigen Teilchen (Dicke 50 bis 100 Å) wurde auf einer Glasplatte eingedunstet und das Polystyrol-Quarz-Abdruckverfahren auf dieses Haufwerk von starren Stäbchen angewendet. Das Elektronenmikroskop zeigt die einzelnen Stäbe und ihre räumliche Lage deutlich. Sie erscheinen allerdings breiter und mit etwas unebener Oberfläche. Die Auflösungsfähigkeit des Abdruckverfahrens ist also 2—3mal geringer als beim Durchstrahlen genügend kleiner Objekte. Dagegen genügt das Verfahren, um beispielsweise bei Textilfasern interessante Einzelheiten der Oberflächengestaltung zu zeigen, welche mikroskopisch unsichtbar sind. Es werden Oberflächenbilder von Nylon, Kunstseide, Seide, Wolle und Baumwolle vorgewiesen. Bei Baumwolle wurde weiter die schrittweise Zerlegung der Faser in Fibrillen von einigen 1000 Å und in kristalline Mizellen von etwa 100 Å Durchmesser verfolgt.

Autoreferat

D. REICHINSTEIN (Zürich): *Über stationäre Zustände bei heterogenen Vorgängen*

Die klassischen Gesetze der chemischen Kinetik der homogenen Systeme haben bekanntlich ein einfaches Gepräge, dahingehend, daß der Verlauf der Geschwindigkeit einer Reaktion, bei der z. B. zwei Reaktionsteilnehmer, die in molekularer Dispersion vorliegen, miteinander reagieren, durch das Wachsen der Reaktionsgeschwindigkeit mit wachsenden Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer gekennzeichnet ist. Im einfachsten Falle, daß je ein Molekül des Stoffes A mit je einem Molekül des Stoffes B so reagiert, daß die Konzentration des Stoffes B konstant gehalten wird, verläuft die Reaktionsgeschwindigkeit geradlinig mit wachsender Konzentration des Stoffes A.

Dem entgegengesetzt verläuft in vielen Fällen eine bimolekulare heterogene Reaktion so, daß ihre Geschwindigkeit zuerst mit wachsender Konzentration eines Reaktionsteilnehmers regelrecht zunimmt, dann ein Maximum erreicht, wonach sie mit steigender Konzentration des Reaktionsteilnehmers abnimmt.

Diejenige Theorie, die dieses von dem Verlauf der Kinetik der homogenen Systeme stark abweichende Bild aufgeklärt hat, ist die von mir ins Leben gerufene Verdrängungstheorie.

Handelt es sich z. B. um die Oxydation eines Nickelbleches in einer wäßrigen Lösung von Schwefelsäure und Chromsäure, so formuliert die Verdrängungstheorie den Reaktionsverlauf durch die Verknüpfung der Gesetze der homogenen Systeme mit dem Verdrängungsprinzip folgendermaßen:

$$v = k \cdot y \cdot x, \quad (1)$$

wo  $v$  die Auflösungsgeschwindigkeit des Nickels,  $x$  die seitens der Nickeloberfläche aufgenommene Chromsäuremenge bzw. die aus der letzteren in der Nickeloberfläche gebildete Sauerstoffmenge, bei der Bedingung, daß während des Versuches die Konzentrationen der Chromsäure ( $z$ ) und der Schwefelsäure in der wäßrigen Lösung konstant bleiben,  $k$  eine Konstante und  $y$  die in Mitleidenschaft

gezogene Menge des Nickels bei seiner Reaktion mit der Lösung bei der Bedingung, daß die Nickeloberfläche konstant bleibt, darstellen.

Dabei formuliert das Verdrängungsprinzip:

$$x + y = a, \quad (2)$$

wo  $a$  die Verdrängungskonstante darstellt. Die Verknüpfung beider Gleichungen liefert:

$$v = k \cdot x \cdot (a - x) = kax - kx^2, \quad (3)$$

was qualitativ in erster Annäherung der Erfahrung genügt, woraus folgt, daß in diesem Falle  $x$  dem Wert von  $z$  in erster Näherung proportional ist.

Wichtig ist nun die Erkenntnis, daß die so gewonnene Gleichung nur die stationäre Reaktionsgeschwindigkeit formuliert, d. h. denjenigen Spezialfall, bei dem die Reaktionsgeschwindigkeit von der Zeit unabhängig ist.

Um die Gleichung (3) zu verstehen, muß berücksichtigt werden, daß, wenn die Ni-Oberfläche sowie die Konzentrationen der Chromsäure und der Schwefelsäure konstant bleiben, dennoch  $v$  nicht nur eine Funktion von  $x$ , sondern auch von der Zeit ist. Die Gleichung (3) stellt dagegen den Ausdruck desjenigen Spezialfalles dar, bei dem  $v$  von der Zeit unabhängig ist. Würden wir z. B.  $v$  in der Gleichung (3) nach  $x$  differenzieren, dann würde der so gewonnene Differentialquotient einen partiellen Differentialquotienten darstellen.

Tatsächlich lassen sich bei der Auflösung von Nickelblech in einem Gemisch der wäßrigen Lösungen von Chromsäure und Schwefelsäure stationäre Auflösungsgeschwindigkeiten erzielen, und zwar so, daß bei zuvorgehender Passivierung des Nickels (durch Eintauchen für eine Dauer von z. B. zehn Minuten in säurefreie 3prozentige  $H_2O_2$ ) der Nickel sich in der genannten Versuchslösung nach und nach erholt, seine Auflösungsgeschwindigkeit wächst, und schließlich wird die von der Zeit unabhängige Geschwindigkeit erreicht.

Ebenso wird die stationäre Auflösungsgeschwindigkeit von der aktiven Seite in dem Sinne erreicht, daß bei zuvorgehender Auflösung des Nickels in Salzsäure seine Geschwindigkeit in der Versuchslösung zuvor sehr groß ist, wonach sie nach und nach fällt und schließlich von der Zeit unabhängig wird. Das Kriterium, daß es sich hier um wahre stationäre Zustände handelt, besteht darin, daß bei gleichen Konzentrationen der Versuchslösung die gleichen Werte der stationären Auflösungsgeschwindigkeiten von beiden Seiten erreicht werden (s. REICHINSTEIN, Z. Elektrochem. 21, 359, 1915).

Ebenso lassen sich stationäre Polarisationswerte von beiden Seiten bei dem Vorgang der Sauerstoffentwicklung an einer Platinanode in wäßrigen Schwefelsäurelösungen erreichen, wobei dasselbe Kriterium der Erreichung der gleichen stationären Werte von beiden Seiten verifiziert wurde (s. REICHINSTEIN, Z. Elektrochem. 33, 237, 1927).

Von besonderer Bedeutung ist hier der Umstand, daß bei den hier besprochenen, scheinbar ganz verschiedenen Erscheinungen (wie die Auflösung des Nickels in der Chromsäure einerseits und die  $O_2$ -Entwicklung an der Platinanode andererseits) derselbe Effekt zutage tritt, indem die Erholung von der passiven Seite vorübergehend zu viel aktiveren Zuständen führt, als es dem entsprechenden stationären Zustand entspricht (Aktivierungseffekt).

Autoreferat

G. DÜRIG und A. BANDERET (Müllhausen): *Über wäßrige Lösungen von Carboxymethylcellulose und einige ihrer kolloidchemischen Eigenschaften*

Die Carboxymethylcellulosen sind heute reichlich in den verschiedensten Zweigen der Industrie verwendet (MURR, Chimia 2, 242, 1948). Trotzdem ist äußerst wenig bekannt

über die Eigenschaften ihrer wässrigen Lösungen. HÖPLER (Chem.-Ztg. **66**, 132, 1942, und Koll.-Z. **98**, 348, 1942) hat die Rheologie dieser Lösungen studiert, aber ohne Zusammenhang mit den chemischen Eigenschaften der Produkte. Seine Daten hängen ganz von der Untersuchungsapparatur ab.

Es ist außer Zweifel, daß der Substitutionsgrad eine wesentliche Rolle spielt, aber er ist sicher nicht der einzige ausschlaggebende Faktor. Es ist uns gelungen, zwei Celuloseglykolsäure-Äther von ungefähr dem gleichen Gehalt an Carboxymethylgruppen zu erhalten, und trotzdem gibt das eine Produkt (HÖG) viel zähere Lösungen als das andere (LÄG).

Es wurde zuerst durch Ultrazentrifugation, Diffusion und Viskositätsbestimmungen festgestellt, daß beide nitrirten Produkte annähernd auch gleiches Molekulargewicht besitzen. Dazu ist aber festzuhalten, daß das Hochviskose in seiner Verätherung viel inhomogener ist, und Untersuchungen mit Röntgenstrahlen haben einen hohen kristallinen Gehalt ergeben. Bei leichter Zentrifugation lassen sich aus ihm viel größere Mengen eines gelartigen Produktes abscheiden. Das Bestehen dieses Gels scheint die Ursache des zähen Verhaltens zu sein, und dieses Gel zeigt eine ausgesprochene Kristallinität bei der Untersuchung mit Röntgenstrahlen.

Durch Umfällen aus Cuoxam läßt sich dieses Gel weitgehend in lösliche Anteile umwandeln.

Die rheologischen Eigenschaften lassen sich durch Versuche im SÄVERBORN-JULLANDERSchen Plastometer in Zahlen ausdrücken.

Autoreferat

Hs. HCH. GÜNTHARD (Zürich): *Röntgenographische und spektroskopische Untersuchungen an Azulenen.* (Kein Autoreferat eingegangen.)

R. FLATT et S. CHAPUIS-GOTTREUX (Lausanne): *Sur le système*  $\text{H}_3\text{PO}_4\text{—CaH}_4(\text{PO}_4)_2\text{—NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$

Pour pouvoir établir le diagramme de solubilité du système quaternaire  $\text{H}_3\text{PO}_4\text{—CaH}_4(\text{PO}_4)_2\text{—NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ , il a fallu tout d'abord étudier les systèmes ternaires  $\text{Ca}^{++}\text{—H}^+\text{—PO}_4^{--}\text{—H}_2\text{O}$  et  $\text{NH}_4^+\text{—H}^+\text{—PO}_4^{--}\text{—H}_2\text{O}$ .

Dans le premier de ces systèmes ternaires, on a déterminé la composition des solutions saturées à 25° de phosphate monocalcique. La courbe de saturation de ce sel conduit jusqu'au voisinage immédiat du point figuratif de l'acide phosphorique anhydre. En effet, l'acide phosphorique de haute concentration ne dissout que de très faibles quantités de ce sel.

L'étude du système  $\text{NH}_4^+\text{—H}^+\text{—PO}_4^{--}\text{—H}_2\text{O}$  a conduit à un diagramme qui comprend les courbes de saturation de quatre phosphates d'ammonium différents, soit  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  et un phosphate acide jusqu'à présent inconnu pour lequel la formule suivante a été établie:  $3\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 = (\text{NH}_4)_3\text{H}_9(\text{PO}_4)_4$ . Ce dernier sel peut se former lorsqu'on traite le phosphate monoammonique par de l'acide phosphorique très concentré (>80%); il se décompose par l'addition d'eau en donnant du phosphate monoammonique; l'acide phosphorique anhydre le dissout en assez forte proportion.

Dans les solutions contenant les constituants  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et  $\text{H}_2\text{O}$  peuvent apparaître des corps de fonds dont les points figuratifs se trouvent en dehors du diagramme de solubilité limité par les points figuratifs des corps  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Les surfaces de saturation des sels  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  ont été déterminées. Les expériences ont montré que ces surfaces se rencontrent et qu'il existe par conséquent des solutions saturées simultanément de phosphate monocalcique et de phosphate monoammonique.

La ligne de saturation de ces deux phosphates conduit à un point monovariant qui correspond à la saturation en  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  et  $(\text{NH}_4)_3\text{H}_9(\text{PO}_4)_4$ . La surface de saturation du phosphate acide  $(\text{NH}_4)_3\text{H}_9(\text{PO}_4)_4$  est une bande très étroite intercalée entre la surface de cristallisation du phosphate monocalcique et le côté du diagramme constitué par le système ternaire  $\text{H}_3\text{PO}_4\text{—NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ .

Il existe des solutions non saturées exemptes d'eau. Leurs points figuratifs sont situés sur une bande étroite le long de la ligne  $\text{H}_3\text{PO}_4\text{—NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  à une cote d'eau de 0.

Autoreferat

FR. MÜLLER (Domat/Emis): *Neuere Probleme der galvanischen Stromerzeugung in Primär- und Sekundärelementen*

In einem galvanischen Element (der Vortrag behandelt in der Hauptsache Primärelemente) findet grundsätzlich an der Anode ein Oxydationsvorgang, an der Kathode eine Reduktion statt. Fast alle der bisherigen Elemente verwenden aus verschiedenen praktischen Gründen Zink als Lösungsanode. An der Kathode ist der Primärvorgang meist die Entladung von Wasserstoffionen. Der dabei entstehende Wasserstoff führt zu Polarisationen und wird deshalb durch oxydierende Depolarisatoren beseitigt, deren Oxydations/Reduktions-Potential das Kathodenpotential bestimmt. Maßgebend für das Arbeiten eines Elementes ist seine Klemmenspannung bei Belastung, die sich von der Ruhespannung (EMK) um den Betrag  $i \cdot R$  unterscheidet, wobei in  $R$  auch der scheinbare Widerstand infolge der Polarisationserscheinungen enthalten ist. Ein erheblicher Teil der neueren Entwicklungsarbeit beschäftigt sich mit der Verbesserung der depolarisierenden Wirkung. Dabei sind für den Depolarisator zahlreiche Faktoren zu beachten, so z. B. neben der chemischen Natur und dem Oxydations/Reduktions-Potential der Aggregatzustand, die Oberflächenstruktur, insbesondere die Porosität, Konzentration, Leitfähigkeit, pH-Wert, Viskosität, evtl. Elektrolytbewegung, Temperatur und vor allem die kinetische Reaktionsgeschwindigkeit, mit welcher der Depolarisator auf den primär abgeschiedenen Wasserstoff einwirkt. Wichtige Forschungsarbeit über katalytische Einflüsse ist hier durchgeführt worden.

Es werden im einzelnen besprochen die Arbeiten über Luftdepolarisationselemente, die in Amerika durch Ausbildung von besonders geeigneten aktiven Kohleelektroden zu großen Erfolgen geführt haben; die sogenannte RM-Zelle:  $\text{Zn}/\text{Zn}(\text{OH})_2$  fest,  $\text{KOH}$  aq.,  $\text{HgO}$  /  $\text{Hg}$ , ein Element  $\text{Zn}/25\% \text{ KOH}/\text{Ag}_2\text{O}_2$ , das neue Element  $\text{Mg}/\text{H}_2\text{O}/\text{AgCl}$ ,  $\text{Ag}$  u. a. Die Verwendung von Magnesium oder andern Metallen als Lösungsanode liegt nahe, ist aber schwierig, einmal wegen der Passivierung unter Stromlieferung, zum anderen wegen der Korrosion in den Ruhepausen. Immerhin sind hier Anfangserfolge mit verschiedenen Elektrolyten erzielt worden. Besonders im zweiten Weltkrieg wurden viele Arbeiten über Primärelemente durchgeführt, die noch bei sehr tiefen und auch höheren Temperaturen betriebssicher arbeiten, wobei als Elektrolyt Lithiumchlorid, Calciumchlorid, Methylaminhydrochlorid und andere Verwendung fanden. Auch mit flüssigem  $\text{SO}_2$  und  $\text{NH}_3$  und nichtwässrigen andern Elektrolyten wurde gearbeitet, auch im Hinblick auf die Möglichkeit, dann die stark elektronegativen Alkalimetalle als Lösungselektroden zu verwenden. Gasförmige Depolarisatoren (außer Sauerstoff) wurden ebenfalls untersucht, Chlor spielte für militärische Batterien hoher Belastung eine wichtige Rolle.

Bei den Sekundärelementen (Akkumulatoren) finden sich nach wie vor praktisch nur der Bleiakkumulator und der alkalische Stahl- (EDISON)-Sammler in Verwendung, wobei der zweite Weltkrieg riesige Anforderungen stellte.

Bemerkenswert sind die Arbeiten über Ersatz der Schwefelsäure im Bleiakкумуляtor durch Perchlorsäure und Fluorborsäure mit Arbeitstemperaturen bis zu  $-40^{\circ}\text{C}$ . Zur Verbesserung der Diffusion, von der die Belastungsmöglichkeit weitgehend abhängig ist, versucht man neuerdings, die Elektrodensubstanz in dünnsten Schichten auf leitend gemachte Glas- oder Kunststoffäden aufzutragen. Bei den alkalischen Stahlsammlern sind Fortschritte vor allem durch Verwendung von gesinterten Elektroden erzielt worden.

Der alte Traum der Elektrochemiker, die Kohle in einem galvanischen Element «kalt zu verbrennen», wobei man die freie Energie des Verbrennungsvorganges fast hundertprozentig ausnützen könnte, ist bisher noch nicht zu realisieren gewesen, in der Hauptsache wegen mangelnder Depolarisationsgeschwindigkeit. Trotzdem bleibt es sehr wichtig, die Idee dieses oder anderer «Brennstoffelemente» weiterzuverfolgen, so etwa die Verbrennung von Wasserstoff mit Sauerstoff in der Knallgaskette oder von Wasserstoff mit Chlor in der Chlorknallgaskette. Man hat in letzter Zeit auch Versuche unternommen, die Verbrennung des Schwefeldioxydes über Trioxyd bis zur Schwefelsäure galvanisch nutzbar zu machen, um die beträchtliche freie Energieänderung dieser Reaktion in Form elektrischer Energie zu gewinnen, man hat versucht, die Sulfitablauge bzw. die Ligninsulfosäure in einem galvanischen Element zu verbrennen, usw. Hier liegen für die Zukunft noch äußerst wichtige Probleme und Aufgaben vor.

Schließlich ist das Studium und die genauere Erforschung der galvanischen Elemente noch deshalb von ganz besonderer theoretischer und technischer Bedeutung, weil nach der inzwischen allgemein angenommenen elektrochemischen Korrosionstheorie die Korrosionserscheinungen primär auf die Ausbildung von kurzgeschlossenen galvanischen Elementen, sogenannten Lokalelementen, zurückzuführen sind. Autoreferat

#### K. CLUSIUS und M. HUBER (Zürich): *Brennt Kohlenoxyd in trockener Luft?*

Vor etwa sechzig Jahren machte DIXON die merkwürdige Entdeckung, daß eine Kohlenoxydflamme erlischt, wenn die umgebende Luft getrocknet wird. Zur Erklärung dieser merkwürdigen Tatsache neigte man anfangs rein chemischen Theorien zu und nahm an, daß bestimmte Zwischenprodukte, wie z. B. Ameisensäure, zur Oxydation des Kohlenoxyds unerläßlich sind. Heute sind die chemischen Theorien zugunsten mehr physikalischer Betrachtungsweisen in den Hintergrund getreten. Einmal kann man nämlich Kohlenoxyd-Sauerstoff-Mischungen, wenn auch unvollkommen, verpuffen, so daß Wasserstoff zur Oxydation nicht unbedingt erforderlich ist; zum andern zeigt sich, daß die hauptsächlichste Schwierigkeit bei der Abwesenheit von Wasserdampf die Abfuhr der Schwingungsenergie des gebildeten  $\text{CO}_2$  ist, das thermisch leicht wieder dissoziiert.

Es ist nun eigentümlich, daß die Verbrennung einer anderen nur aus Kohlenstoff und Sauerstoff bestehenden Verbindung, nämlich des Kohlenoxyds, reaktionskinetisch überhaupt noch nicht untersucht ist. Im Hinblick auf die bei der Kohlenoxydverbrennung auftretenden Erscheinungen haben wir uns daher gefragt, ob Kohlenoxyd in trockener Luft brennt? Es wurde Kohlenoxyd einmal in ruhender Luft, dann in strömender Luft und schließlich vorgemischt mit Luft verbrannt. Man beobachtet folgendes:

a) In gewöhnlicher Luft brennt Kohlenoxyd mit rußender Flamme, die einen schmalen, bläulichen Saum trägt. In einer Flasche, deren Luft mit Phosphorperoxyd getrocknet ist, hört das Rußen bei nicht zu großer Flamme sofort auf, der leuchtende Teil der Flamme wird heller und schrumpft ein, gleichzeitig dehnt sich der blaue Saum stark aus. Setzt man dem Kohlenoxydstrom trockene Luft

hinzu, so daß die Flamme an der Luft entleuchtet wird oder nur noch schwaches Leuchten zeigt, so erlischt sie in trockener Luft sofort. Das Verlöschen geht hier und in den späteren Fällen so vor sich, daß die Flamme von der Düse abgehoben wird, sich dabei weiter entleuchtet und nach oben davonfliegt.

b) In strömender trockener Luft sitzt die Flamme niemals auf der Düse auf, sondern ist je nach der Stärke des Kohlenoxydstromes von der Düse deutlich abgehoben, so daß sie 2—5 mm über ihr schwebt. Die Flamme besteht dann aus einem blendendweißen offensichtlich sehr heißen Kegel mit viel weißglühendem Kohlenstoff. Den Kegel hüllt eine große blaugefärbte Flamme ein, deren Farbe ganz der einer Kohlenoxydflamme entspricht. Im Augenblick, wo man die Verbrennungsluft befeuchtet oder die gewöhnliche Luft nicht trocknet, sinkt die Flamme sofort auf die Mündung der Düse herab, ihre Temperatur wird niedriger, denn sie strahlt jetzt nur noch gelb; der blaue Saum ist nur am unteren Ende der Flamme sichtbar. Je nach der Kohlenoxydmenge bleibt die Flamme nach oben geschlossen oder geht in einen dichten rußenden Streifen über. Gleichzeitig wird am Düsenrand viel Kohlenstoff abgeschieden. Schaltet man wieder auf trockene Luft um, so erhält die Flamme sofort das frühere Aussehen wieder, sie wird abgehoben und jede Rußentwicklung verschwindet. Dieser Übergang von trockener auf feuchte Verbrennung und umgekehrt läßt sich beliebig oft wiederholen.

Mischungen von Kohlenoxyd und wenig Luft werden in trockenem Zustand 5—10 mm weit von der Düse abgehoben; ein kleiner weißstrahlender Kegel und ein großer blauer Saum kennzeichnen diese Flammen. In feuchter Luft wird die Flamme wieder nicht abgehoben, der Kegel strahlt nur gelb, und es bleibt ein blauer Saum. Bei größerem Luftzusatz sitzt in feuchter Luft eine entleuchtete Flamme mit blauem Innenkegel (wie bei einer Bunsenflamme) auf der Düse auf, die aber in trockener Luft sofort erlischt.

c) Gemische von energisch getrockneter Luft und trockenem Kohlenoxyd explodieren zwischen 16 und 31 Volumprozent  $\text{C}_2\text{O}_2$ . Dabei leuchtet die Flamme hell, und es wird reichlich Kohlenstoff abgeschieden. In feuchter Luft sind die Explosionsgrenzen weiter. Sie liegen zwischen 6 und 31 Volumprozent  $\text{C}_2\text{O}_2$ . Während bei den hohen Prozentgehalten die Flamme sehr ähnlich wie die in trockener Luft aussieht, die Explosion aber erheblich energischer ist, verbrennen die Mischungen unterhalb von 16 Volumprozent ohne Kohlenstoffabscheidung mit blauer Flamme. Stets wird oberhalb 9% bei der Explosion ein bestimmter Prozentsatz Kohlenoxyd gebildet.

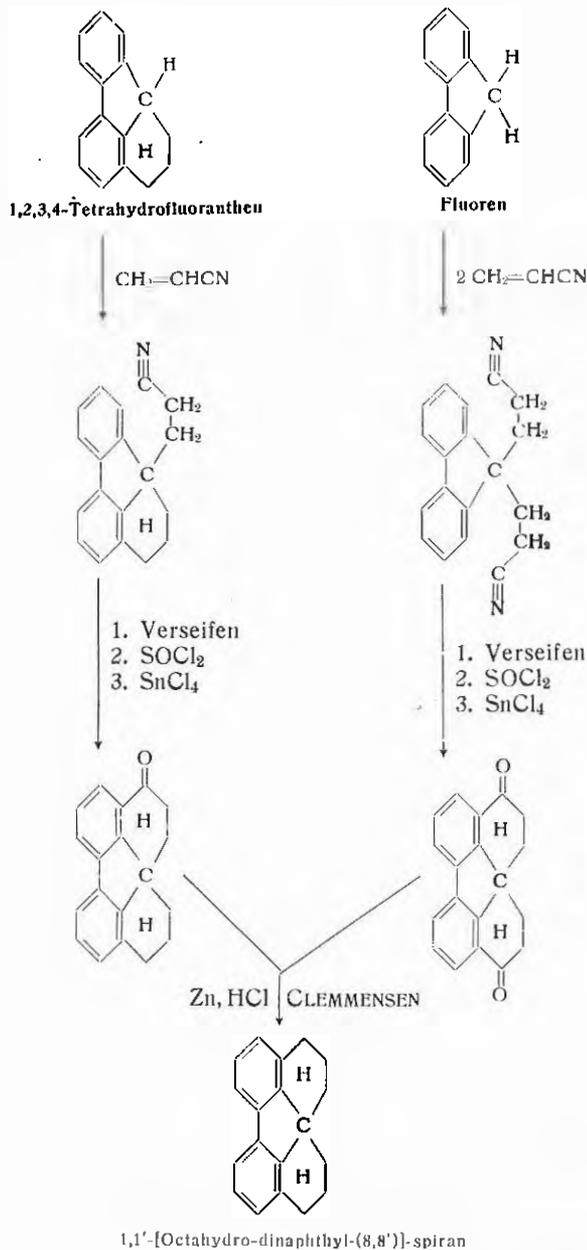
Diese Versuche an Kohlenoxyd schließen sich an die Beobachtungen bei der Kohlenoxydverbrennung an. Auch die Verbrennung von Kohlenoxyd ist an die Anwesenheit von Wasserstoff bzw. Wasserdampf immer dann geknüpft, wenn die Verbrennung ohne Kohlenstoffabscheidung verläuft. Erfolgt Kohlenstoffabscheidung, so kann ein großer Teil der Oxydationsenergie auf die Rußteilchen übertragen und durch die Flamme ausgestrahlt werden. Kohlenoxyd brennt dann auch in trockener Luft, andernfalls erlischt es. Die Verbrennungsgeschwindigkeit ist aber viel geringer als in feuchter Luft, was bei vorgemischtem Gasen unmittelbar beobachtet wird und auch das Abheben der Flamme von der Düse in trockener Luft erklärt. Autoreferat

#### K. HOFFMANN und E. TAGMANN (Basel): *Über ein neues spirozyklisches Ringsystem*

Es konnte gezeigt werden, daß sich 1,2-Dihydro- und 1,2,3,4-Tetrahydrofluoranthene mit Acrylnitrilen in 1-Stellung substituieren lassen, und daß man nach Überführung der Nitrile in ihre Carbonsäurechloride durch Ringschluß zu einem neuen spirozyklischen Ringsystem gelangt. Aus-

gehend von Fluorenyliden-(9)-bis-propionsäurechloriden, führt ein zweifacher intramolekularer Ringschluß zu den analogen Verbindungen. Der Grundkohlenwasserstoff soll als 1,1'-[Octahydrodinaphthyl-(8,8')] - spiran bezeichnet werden.

Die Synthese dieser Spirane wird durch nachstehendes Formelschema erläutert:



Autoreferat

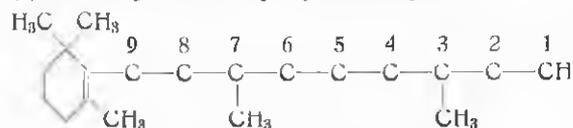
O. ISLER (Basel): *Über Synthesen in der Vitamin-A-Reihe*

Das Kohlenstoffgerüst des Vitamins A wurde ausgehend von  $\beta$ -Ionen I, Propargylbromid II und Methylvinylketon III, bzw. Methoxyäthyl-methyl-keton IV aufgebaut. Hierzu wurde Propargylbromid und eines der ungesättigten Ketone (I oder III) in guter Ausbeute mit einer REFORMATZKI-ähnlichen Zn-Kondensation umgesetzt und das gebildete  $\text{C}_7$ - oder  $\text{C}_{16}$ -Carbinol bzw. dessen Wassererspaltungsprodukt durch eine GRIGNARD-Reaktion mit dem zweiten Keton (I, III oder IV) verknüpft.

Zwischenprodukte  $\text{C}_7$  bzw.  $\text{C}_{16}$ :

	$n_D^{20}$	Sdp.
V. 3-Oxy-3-methylhexen-(1)-in-(5)	1,459	48—49 ° / 15 mm
VI. 1-Methoxy-3-methylhexen-(2)-in-(5)	1,455	47—49 ° / 15 mm
VII. 1-Methoxy-3-methyl-6-oxy-hexen-(2)-in-(4)	1,496	124 ° / 12 mm
VIII. 3-Oxy-3-methyl-6-trimethyl-cyclohexenyl-hexen-(5)-in-(1)	1,507	90—95 ° / 0,05 mm
IX. 3-Methyl-6-trimethyl-cyclohexenyl-hexadien-(3,5)-in-(1)	1,563	152—154 ° / 14—15 mm Simp. 51—52 °, UV-Max. 283 $\mu$ ( $E$ 36 000)

Zwischenprodukte mit dem Kohlenstoffgerüst des Vitamin A: (3,7-Dimethyl-9-trimethyl-cyclohexenyl-nonan)



- X. 3,7-Dioxy-nonadien-(1,8)-in-(5) aus V und I.  
 $n_D^{17} = 1,499$ ; H akt. 2,0.
- XI. 1-Methoxy-7-oxy-nonadien-(2,8)-in-(5) aus VI und I.  
 $n_D^{20} = 1,513$ ; H akt. 1,0.
- XII. 1-Methoxy-7-oxy-nonadien-(2,8)-in-(4) aus VII und I.  
 $n_D^{20} = 1,512$ ; Sdp. 144—146 ° / 0,01 mm, H akt. 1,0.
- XIII. 3-Oxy-nonatrien-(1,6,8)-in-(4) aus IX und III.  
 $n_D^{23} = 1,555$ ; Sdp. 135—140 ° / 0,02 mm, H akt. 1,04.
- XIV. 1-Methoxy-nonadien-(6,8)-in-(4) aus IX und IV.  
 $n_D^{23} = 1,538$ ; Sdp. 180—190 ° / 0,02 mm, H akt. 1,0.
- XV. 1-Methoxy-3,7-dioxy-nonen-(8)-in-(4) aus VIII u. IV.  
 $n_D^{21} = 1,507$ ; Sdp. 170—175 ° / 0,03 mm, H akt. 1,95.

Die Überführung von X—XV in Vitamin-A-Derivate war viel weniger ergiebig als die von O. ISLER, W. HUBER, A. RONCO und M. KOFLER beschriebene Synthese des Vitamins A und des Vitamin-A-Methyläthers (Helv. Chim. Acta 30, 1911, 1947; Festschrift EMIL BARELL, 31, 1946; Experientia 2, 31, 1946).

Die präparative Arbeit wurde mit A. BUSINGER, W. GUEX, W. HUBER, H. LINDLAR, A. RONCO, R. SCHEFF, K. WARNAT und A. ZELLER ausgeführt. Biologische Prüfung: R. JÜRGENS und H. PFALTZ, Ultraviolettabsorptionsmessung: M. KOFLER. Autoreferat

W. INGOLD (Zürich): *Über neuere Entwicklungen der Meßmethodik mit Glaselektroden*

Die bedeutenden Fortschritte, die in jüngster Zeit in der Entwicklung von direktanzeigenden pH-Meßgeräten besonders von schweizerischer Seite (Dr. H. KUBLI, Zürich) erzielt wurden, erlauben die Verwendung von Elektrodenmeßketten bis zu  $10^{10}$  Ohm Widerstand. Dadurch lassen sich Glaselektroden von außerordentlich großer mechanischer Festigkeit herstellen (Dem.). Anhand von Diapositiven werden einige z. T. neue Ausführungsformen für chemische, biologische und medizinische Belange gezeigt. Besonders wird dabei auf eine neuartige Kombination von Glas- und Bezugslektrode zu einer einzigen, stabförmigen Potentialsonde hingewiesen. Autoreferat

B. BERTONI (Lugano): *Versuche über metachromatische Unterscheidung verschiedener Stärkorten*

Eine Färbungsart, die verschiedene Mehlsorten mit einem Blick durch das Mikroskop unterscheiden läßt, wurde mehr-

mals gesucht: eine Veröffentlichung vom Oberapotheker EUGEN UNNA in Hamburg (Ztg. Untersucht. Nahrungs- u. Genussm. vom 15. August 1918) zitiert einige Vorgänger, u. a. POSNER und SCHEFFER (1917). — Die Methode nach UNNA wurde nachgeprüft und als Methode für allgemeine Stärkeunterscheidung erweitert. — Es sei zuvor erwähnt, daß allein Mehle (dank ihrem Klebergehalt) am Objektträger des Mikroskopes haften, was bei reinen Stärken nicht der Fall ist; man hilft sich bei diesen mit Phenolgelatine oder essigsäurem Eiweiß. In jedem Fall erwies es sich als vorteilhaft, Mehl oder Stärke einschichtig dick auf dem Objektträger aufzutragen. — 5–10 g Mehl- oder Stärkengemisch werden mit 3prozentigem Carbolwasser aufgeschüttelt und etwa 72 Stunden stehengelassen, dann auf dem Objektträger einschichtig und gleichmäßig gestrichen und zur Lufttrockenheit gelassen. Vorrätige Mischungen: 1. Wasserblau g 1,0, Orcein 1,0, Eisessig 5,0, Glycerin 20,0, Alkohol (86 %) 50,0, Wasser zu 100 Teilen; 2. 1prozentige Eosinlösung (1 g alkohollösliches Eosin zu 100 g Alkohol 60 %); 3. 1prozentige Safraninlösung (Grübler) in Wasser; 4. 0,5prozentige Kaliumbichromatlösung. — 1 cm<sup>3</sup> der vorrätigen Mischungen 1 und 2 werden vor Gebrauch gemischt; Präparat 10 bis 30 Minuten färben; abspülen mit nicht zu viel Wasser; Färbung mit Lösung 3 20 bis 45 Minuten (die richtige Färbungszeit ist besonders wichtig, so daß man am besten ein- bis zweimal am Mikroskop deren Fortschritt kontrolliert); kurz abspülen mit Wasser, und mit der Bichromatlösung 20 bis 45 Minuten heizen (gleiche Bemerkung wie oben); wieder abspülen und noch feucht unter Objektdeckel beobachten. — Die verschiedenen Stärkartarten, rein oder als Mehle vorhanden, halten das Farbegemisch verschieden an und metachromatisieren die Farben, dank der Vor- und Nachbeize, auf einer Skala von Rosarot, Orange, Gelb, Braun, Dunkelviolett. — Nachteile der Methode sind sofort zu sehen: vier Tage Zeitaufwand, Abwesenheit der Bequemlichkeit einer Standardmethode, Übung zu jeder Art Beobachtung. Doch bleibt diese Methode die allein Erfolg versprechende zur Unterscheidung von Stärkartarten durch Färbung. Richtungweisend waren auch die Erfahrungen, daß bei Stärke- und Mehlgemischen, wie den heute zahlreichen diätetischen Nahrungsmitteln und Kindermehlen, eine verschiedene Färbung der Stärkartarten zu beobachten war. — Diese Methode wird weiter bearbeitet und verbessert und so weit wie möglich vereinfacht. Autoreferat

K. WIELAND und M. HEISE (Zürich): *Thermochemisch erzeugte Radikale bei relativ niederen Temperaturen*

Bei Metallsalzdämpfen von der Formel  $MX_n$  ( $M = \text{Metall}$ ,  $X = \text{Halogen}$ ) tritt bei hohen Temperaturen, oberhalb etwa 1000–1500 °C, nicht nur ein Zerfall gemäß (I)  $MX_n = M + \frac{n}{2}X_2$ , sondern auch ein solcher gemäß (II)  $MX_n = MX + \frac{n-1}{2}X_2$ , also unter Bildung zweiatomiger Radikale  $MX$  in Erscheinung. Durch Zugabe von Metall- dampf in großem Überschuß läßt sich das homogene Gasgleichgewicht stark zugunsten des Radikals  $MX$  verschieben. Dies konnten wir z. B. bei  $HgJ_2$  und  $CdJ_2$  auf Grund des Absorptionsspektrums des entsprechenden Radikals  $HgJ$  bzw.  $CdJ$  verifizieren.

Bei Salzdämpfen, deren Metalle — im Gegensatz zu Hg, Cd und Zn — nur wenig flüchtig sind, erfolgt unter Umständen eine ganz beträchtliche Erhöhung der Konzentration an Radikalen  $MX$  bei Gegenwart des festen oder flüssigen Metalls, also in einem heterogenen Gleichgewicht. Hierfür bildet das von uns untersuchte Aluminiumbromid ein eindruckliches Beispiel. Erhitzt man reinen Aluminiumbromiddampf in einem 20 cm langen optisch durchsichtigen Quarzrohr, so erscheint zufolge des homogenen Gleichgewichts  $AlBr_3 = AlBr + Br_2$  die Nullbande  $\lambda 2789 \text{ \AA}$  von  $AlBr$  (E. MIESCHER, Helv. Physica Acta 9, 693, 1936) im Absorptionsspektrum ganz schwach bei Temperaturen oberhalb 1100 °C. Führt man jedoch denselben Versuch in Gegenwart von festem oder flüssigem Aluminium durch, so tritt das Absorptionsspektrum von  $AlBr$  bereits bei etwa 600 °C sehr stark in Erscheinung, offenbar zufolge der heterogenen Reaktion  $2[Al]_g + (AlBr_3)_g = 3(AlBr)_g$ . Ob es sich hierbei um ein einfaches heterogenes Gleichgewicht handelt (entsprechende thermochemische Daten über  $AlCl_3$  und  $AlF_3$  finden sich bei P. GROSS u. a., Trans. Faraday Soc. 1948 oder 1949) oder ob die vorübergehende Entstehung eines festen Subhalogenids von der Formel  $[AlBr]_n$  mit im Spiele steht, müssen weitere Versuche klären.

Die Existenz niederwertiger Aluminiumverbindungen wird in neueren Arbeiten von W. KLEMM und Mitarbeitern (Z. anorg. allg. Chem. 251, 233, 1943, 255, 287, 1947) diskutiert und spielt neuerdings auch in der Industrie eine gewisse Rolle (U.S.A. Pat. 2 184 705, September 1939; Norweg. Pat. 73 995, Juli 1946), worauf uns die Herren Dr. H. HURTER und Prof. A. VON ZEERLEDER von der Aluminiumindustrie AG. Neuhausen in verdankenswerter Weise aufmerksam gemacht haben. Unsere absorptionsspektrographischen Versuche erbringen den ersten direkten Beweis für das Vorkommen von Aluminium-Subhalogeniden unter thermochemisch reproduzierbaren Bedingungen. Autoreferat

**Compte rendu de publications    Bücherbesprechungen    Recensioni**

*Mensch und Kosmos.* Ein Versuch. Von FRIEDRICH DESSAUER. 194 Seiten. Walter-Verlag, Olten 1948. Gebunden Fr. 13.20.

Prof. FRIEDRICH DESSAUER, der bekannte Physiker an der Universität Freiburg, dem wir u. a. die Bücher «Wissen und Bekenntnis», «Atomenergie», «W. C. Röntgen», «Seele im Bannkreis der Technik» verdanken, gibt im vorliegenden Werk einen Einblick in die Weite und Tiefe des Kosmos. Im ersten Abschnitt wird das Erwachen des Menschengesistes dargestellt, der die Natur als Ordnung (Kosmos) und nicht als Chaos erkennt. Dann kamen Zweifel an der Wahrheit des Weltbildes und es trat der große Umbruch (GALILEI und NEWTON) ein, der im zweiten Teil behandelt wird. Im dritten, im Hauptteil überschaut der heutige Mensch die Hauptzüge des bis jetzt erkannten

Kosmos. Ein viertes Kapitel ist dem Problem der Technik gewidmet. Wie die übrigen Werke DESSAUERS, mündet auch dieses Buch in einem Bekenntnis aus, und das bezügliche fünfte Kapitel «Vor den Toren einer neuen Zeit» gibt die Antwort eindeutig und klar, ohne die vielen Vorbehalte anderer Wissenschaftler, die sich ebenfalls gedrängt fühlen, über ihren engern Fachkreis hinauszuschauen und das Geschaute mitzuteilen. Aber ohne das «Stirb und Werde!» kann man nicht «bereit sein». Und «wer nicht loslassen will, wird nie besitzen — sondern besessen sein». Man fühlt aus dem Buch, daß FRIEDRICH DESSAUER die Gottanwesenheit erlebt hat und immerfort von neuem erlebt. Dieses Wissen ist sein Besitz. «Doch zeigen, beweisen läßt es sich nicht im Sinne der Wissenschaft. Es gibt eben mehr als nur Wissenschaft.» H. MOHLER

**Die Gewinnung von Fetten und fetten Ölen.** Von REINHARD LÜDE. 2., verbesserte Auflage. 235 Seiten und 62 Abbildungen. Technische Fortschrittsberichte Band 47. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1948. Gebunden DM 15.—, broschiert DM 14.—.

Dieser Fortschrittsbericht macht keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Verfasser hat namentlich das kombinierte Preß- und Extraktionsverfahren herausgestellt, das für die erst- und möglichst kaltgepreßten Speiseöle und -fette höchstens eine milde Behandlung mit Dampf vorsieht und so in vielseitiger Weise einsparen hilft (Energie, Arbeitskräfte, Öl, Bleicherde, Chemikalien, biologische Wirkstoffe), sowie für die extrahierten technischen Öle eine möglichst verlustlose Weiterverarbeitung anstrebt (direktes Verseifen zu Waschmitteln und sonstigen Industrie-

erzeugnissen unter Ausschluß solcher Öle, die einer Weiterverarbeitung zu kosmetischen Präparaten oder ähnlichen Sondererzeugnissen vorbehalten bleiben). Ausführlich werden auch die Schweinefett- und Seetierölgewinnung behandelt, die für Deutschland interessant werden könnten. Ausländische Literatur scheint dem Verfasser nur in sehr beschränktem Umfang zur Verfügung gestanden zu haben. Dies geht auch aus dem Schrifttumsverzeichnis hervor, in welchem nur deutschsprachige Arbeiten erwähnt werden; moderne Bücher, wie das ausgezeichnete Werk des Italieners MARTINENGI, scheinen dem Verfasser noch nicht bekannt zu sein. Es werden viele technische Einzelheiten besprochen, die namentlich den Betriebsingenieur interessieren dürften.

CH. SCHWEIZER

### Extraits Referate Relazioni

#### Allgemeine anorganische Industrien Industries inorganiques générales

661.84... *Calciumcarbidgewinnung ohne elektrischen Strom.* I. S. GÜLINDER, nach Ind. Eng. Chem. 40, Nr. 9, 7A (1948). — Bekanntlich wird Calciumcarbid aus Kalk und Kohle im elektrischen Ofen gewonnen, doch kann man es auch ohne elektrischen Strom herstellen, wenn man die erforderliche hohe Temperatur durch Verbrennen von Koks in mit Sauerstoff angereicherter Luft erzeugt. In Rußland verwendete man in Versuchsanlagen hochofenähnliche Apparaturen, die man mit Kalk und Kohle besetzte. Das Abgas besitzt einen hohen Gehalt von CO und N und kann ohne besondere Reinigung zur Ammoniaksynthese eingesetzt werden.

CH. SCHWEIZER

#### Metallurgie / Métallurgie

669.71... *Herstellung und Anwendung von Reinst-Aluminium.* A. v. ZEERLEDER, Centenaire de l'Association des Ingénieurs sortis de l'Ecole de Liège (A. I. I.), Congrès 1947 (à Liège), Section Métallurgie, Sous-Section: Métaux non Ferreux, Seite 103—107. — Die Versuche zur Herstellung von Reinst-Al (mit Reinheitsgraden von 99,99 % und höher) durch elektrolytische Raffination führten über verschiedene Zwischenstufen zur Dreischichtenelektrolyse, so benannt nach den drei übereinander geschichteten Schmelzen: unten das mit Cu beschwerte Roh-Al, das als Anode dient, in der Mitte eine Flußmittelschmelze und oben als Kathode das Reinst-Al. Die Kennzeichen der einzelnen Entwicklungsstufen werden kurz beschrieben. — Für viele Anwendungen ist Reinst-Al zu weich, und es erhält deshalb aushärtende Zusätze, z. B. von Mg, oder das korrosionsbeständige Reinst-Al wird als schützende Plattierschicht auf Leichtmetallblech aufgewalzt. Reinst-Al wie auch gewisse daraus hergestellte Legierungen zeigen nach dem elektrolytischen Polieren ein hervorragendes Reflexionsvermögen, das auch von Silberschichten kaum übertroffen wird.

A. KOLLER

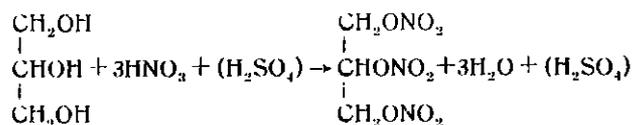
669.71 : 679.5... *«Warerite», ein neuer Verbundwerkstoff von Leichtmetallblech mit Kunststoffauflage.* Light Metals 11, Nr. 128, 524—6 (1948). — Die englische Bakelite-Gesellschaft bringt ein- oder beidseitig mit einem dünnen Kunstharzbelag versehenes Leichtmetallblech — Reinst-Al oder Al-Legierung — in den Handel unter der Bezeichnung «Warerite». Solche Verbundwerkstoffe sind ähnlich wie Furnierholzplatten verwendbar für Verkleidungen an Möbeln, Wänden usw. Die Platten sind biegsam. Je nach

Art der verwendeten Kunstharze und Füllstoffe sind sie — im Gegensatz zu Furnierholz — wenig empfindlich gegen Gluteinwirkung, z. B. von einer aufgelegten glimmenden Zigarette.

A. KOLLER

#### Allgemeine organische Industrien Industries organiques générales

662.23... *Nitroglycerinschwefelsäuren und ihre Bedeutung im Nitroglycerinprozeß.* H. F. FIERZ-DAVID und A. FEHRLIN, Helv. Chim. Acta 32, 349—55 (1949). — Obschon die Nitrierung des Glycerins seit über hundert Jahren bekannt ist, ist es bisher nicht gelungen, die Bilanz dieser an sich sehr einfachen Reaktion



völlig aufzuklären. Durch die Einführung des kontinuierlichen Nitrierungsprozesses, wobei das gebildete Nitroglycerin fortlaufend entfernt wird, durch gute Kühlung und Verwendung von hochkonzentrierter Salpeter-Schwefelsäure sollen allerdings heute Ausbeuten bis zu 240 Teilen Nitroglycerin (theoretische Ausbeute 246,71) auf 100 Teile angesetztes Glycerin erzielt werden. Es ist nun festgestellt worden, daß der fehlende Rest nicht etwa auf die Bildung von Diglycerin-tetranitrat oder gar auf die Zerstörung von Glycerin zurückzuführen ist, sondern daß bei der Veresterung des Glycerins mit Salpeter-Schwefelsäure neben den Nitraten immer gemischte Mononitrat-monosulfonate entstehen. Gemischte Dinitrat-monosulfonate sowie gemischte Mononitrat-disulfonate sind so leicht hydrolysiert, daß sie nicht analysenrein erhalten werden konnten. Sie sind offenbar ebenso unbeständig wie das längst bekannte Glycerintrisulfat.

CH. SCHWEIZER

662.88... *Verfestigung flüssiger Brennstoffe.* I. R. B. SHACKLETON, Research 1, 376 (1948); nach Rev. Ciencia apl. 2, 288—9 (1948). — Zur Vereinfachung des Transportes von flüssigen Brennstoffen (Wegfall von Zisternenwagen) wird die Herstellung einer Emulsion von Öl in Wasser vorgeschlagen, wobei eine organische Flüssigkeit die disperse Phase und eine wässrige Lösung oder Suspension die kontinuierliche Phase bilden. Auf diese Weise können zum Beispiel mit Petrol «feste» Produkte erhalten werden, die bis zu 97 Volumprozent flüssiges Petrol enthalten.

CH. SCHWEIZER

665.34 . . . *Mechanismus der Oxydation trocknender Öle.* P. O. POWERS, Ind. Eng. Chem. **41**, 304—9 (1949). — Die Oxydation der trocknenden Öle unter dem Einfluß von Luft zerfällt in die Vorstufe, die Peroxybildung, die Peroxyzerersetzung, die Polymerisation und den Zerfall. Die Vorstufe oder Induktionsperiode scheint auf die Anwesenheit von Hemmungsstoffen, wie Tocopherolen, zurückzuführen zu sein. Wenn man diese Sterole entfernt, so trocknen die Öle schneller. Andererseits kann die Induktionsperiode auch durch Zugabe anderer oxydationshemmender Mittel verlängert werden. Die Induktionsperiode ist beendet, sobald die Sauerstoffabsorption beginnt. Es wird allgemein angenommen, daß der Sauerstoff von den trocknenden Ölen unter Bildung von Peroxyden aufgenommen wird; ihre Struktur und Lage im Ölmolekül sind noch nicht vollkommen aufgeklärt worden (vgl. KARRER, *Chimia* **2**, 103, 1948). Sowohl die Erhöhung der Temperatur als auch chemische Einflüsse (Säuren, Basen usw.) beschleunigen die Zersetzung der Peroxyde. Typische Reaktionen der Peroxydzerersetzung sind die Wasserabspaltung, die Reduktion unter Sauerstoffabspaltung, die Umlagerung und die Kettenaufspaltung. Während dieser Periode findet eine Abnahme des Peroxydgehaltes statt, trotzdem das Öl weiterhin Sauerstoff aufnehmen kann. Es ist möglich, daß die Peroxydzerersetzung eng mit der Polymerisation verbunden ist. Zweifellos erfolgt die Polymerisation nach der Oxydation, doch wurde noch nicht klar festgestellt, ob die Ketten durch Äther-, Peroxyd- oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen zusammengehalten werden, wenn auch der letzte Fall der wahrscheinlichste ist. Die durch Oxydation induzierte Polymerisation ist die eigentliche Ursache der Bildung eines festen Films durch trocknende Öle. Während der Polymerisation ist ein rasches Ansteigen der Viskosität festzustellen. Oxydationen scheinen aber auch noch stattzufinden, lange nachdem die Polymerisation offensichtlich zum Abschluß gekommen ist.

CH. SCHWEIZER

665.34 . . . *Zerfall trocknender Ölfilme.* A. C. ELM, Ind. Eng. Chem. **41**, 319—24 (1949). — Den Zerfall der aus trocknenden Ölen entstandenen Überzüge hat man zuerst als eine Fortsetzung der bereits bei der Trocknung einsetzenden Oxydation angesehen. Später wollte man ihn auf kolloidchemische Vorgänge zurückführen. Seit man sich die Ölfilme als dreidimensionale Netzwerke polymerer Ketten vorstellt, nimmt man an, daß sowohl die Endgruppen als auch die Brückenbindungen eine wichtige Rolle beim Zerfall dieser Filme bilden könnten. Weitere Studien sind nötig, um den Vorgang abzuklären und daraus eventuelle Möglichkeiten für die Erhöhung der Haltbarkeit der Filme aus trocknenden Ölen ziehen zu können.

CH. SCHWEIZER

665.34 . . . *Thermische Polymerisation von Estern trocknender Ölsäuren.* TH. F. BRADLEY und R. W. TESS, Ind. Eng. Chem. **41**, 310—9 (1949). — Die Gelierung und das Festwerden der Ester trocknender Ölsäuren, welche bei der Polymerisation durch Wärme sowohl wie beim Trocknen an der Luft eintreten, ist, wie in andern Fällen, nicht nur von den Doppelbindungen abhängig. Ebenso wichtig ist die Anzahl der Hydroxylgruppen der Alkohole und die Anzahl der Carboxylgruppen der Säuren, welche für die Synthese der Ester verwendet wurden. So werden bereits verbesserte trocknende Öle oder Harze in technischem Maßstab erhalten, indem man Glycerin durch Alkohole mit mehr Hydroxylgruppen (Pentaerythritole, Sorbitol, Mannitol) und/oder einen Teil der trocknenden Fettsäuren durch polybasische Säuren ersetzt (wie z. B. bei der Fabrikation von «ölmodifizierten» Alkydharzen). In beiden Fällen hat man es mit einer neuen Form von trocknenden Ölen

zu tun, in welchen ein größeres und polyfunktionelleres Molekül durch Kondensation erhalten wird, bei welcher Doppelbindungen keine Rolle spielen. Mischpolymerisate können mit andern ungesättigten Verbindungen (hauptsächlich Polyenen und Vinylderivaten) erhalten werden und haben auch einen beschränkten Absatz gefunden. Da sich trocknende Öle sowohl durch Additions- als auch durch Kondensationsvorgänge polymerisieren lassen, wurden auch Produkte erzielt, die man als Esterifikations- oder Kondensations-Mischpolymere bezeichnet. Sie bilden den wichtigsten Typ von trocknenden Ölkomplexen; zu ihnen gehört der sogenannte oxydierende Typ von Alkydharzen, dessen Anwendung einen wichtigen Fortschritt in der Anstrichtechnik bedeutet.

CH. SCHWEIZER

665.34 . . . *Synthetische trocknende Öle.* D. S. BOLLEY, Ind. Eng. Chem. **41**, 287—94 (1949). — In der Anstrichtechnik verwendet man heute neben nicht raffinierten und teilweise raffinierten pflanzlichen trocknenden Ölen auch «modifizierte trocknende Öle», in denen die Doppelbindungen Veränderungen erfulren, «synthetische fette trocknende Öle», in denen die Estergruppen umgelagert wurden (z. B. durch Aufspaltung natürlicher Fette in Fettsäuren und Glycerin, gefolgt von einer Wiederveresterung der Fettsäuren mit einem andern Alkohol, wie Pentaerythrit), «synthetische nichtfette trocknende Öle», die aus andern Substanzen als Fetten gewonnen werden, «mischpolymerisierte trocknende Öle», bestehend aus Ölen, die mit andern ungesättigten Produkten zusammen polymerisiert worden sind (z. B. Ricinusöl mit Styrol), «trocknende Lacke», welche aus in Öl mit oder ohne andern Lösungsmitteln gelösten Harzen bestehen, und «trocknende Ölharze», d. h. andere Substanzen, welche an der Luft oxydieren und in Abwesenheit von Lösungsmitteln fest sind. Es werden zwei Typen von modifizierten trocknenden Ölen (dehydratierte Öle) sowie synthetische fette und nichtfette trocknende Öle und Mischpolymerisate näher besprochen.

CH. SCHWEIZER

667.6/8 . . . *Contributo alla conoscenza del tri-acetil-amido e degli eteri allilici dell'amido.* G. JACINI e M. FERAZZI, *Chim. e Ind.* **31**, 1—2 (1949). — In questi ultimi anni sono comparse alcune pubblicazioni e numerosi brevetti, soprattutto nordamericani, sulla preparazione del tri-acetil-amido; questo derivato è noto da tempo, ma il recente riconoscimento delle sue proprietà termoplastiche ha segnato un risveglio della ricerca industriale in questo campo. Altri derivati dell'amido che stanno suscitando un certo interesse sono i suoi eteri allilici: questi, come tali o in miscela con siccativi, danno all'aria, meglio se a caldo, pellicole di notevole resistenza, molto interessanti per le loro applicazioni nel campo delle vernici. I due tipi di prodotti, triacetato ed eteri allilici, sono in certo modo collegati; gli ultimi infatti si possono preparare direttamente dall'amido, ma per ottenere un più profondo grado di allilazione è opportuno allilare il tri-acetil-amido, sottoponendolo ad una saponificazione ed allilazione contemporanee. Viene descritto un metodo di acetilazione dell'amido che consente l'ottenimento con alte rese di tri-acetil-amido esente da destrine. Viene inoltre descritta la preparazione di eteri allilici dell'amido con cloruro di allile, sia partendo dall'acetil-amido che dall'amido naturale.

CH. SCHWEIZER

77 . . . *Über eine Beziehung zwischen dem Normalpotential eines Reduktionsmittels und der Verwendbarkeit als photographischer Entwickler.* L. JENNY, *Helv. Chim. Acta* **32**, 315—21 (1949). — Der wesentliche Teil photographischer Entwickler wird bekanntlich vorwiegend von aromatischen Reduktionsmitteln gebildet. Die Normalpotentiale der üblichen Entwicklersubstanzen liegen im Potential-

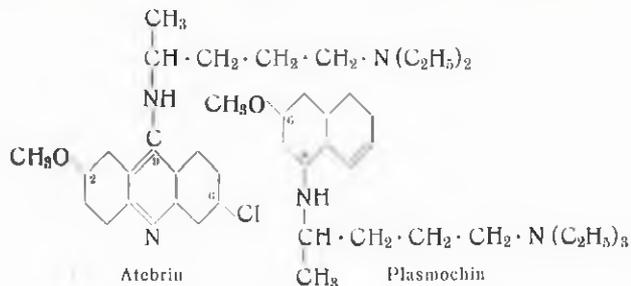
bereich von 700—800 mV. Wenn beim Eintritt eines Substituenten eine Verkleinerung des Normalpotentials erfolgt, resultiert eine Erhöhung der photographischen Wirksamkeit; umgekehrt hat eine Potentialvergrößerung eine verminderte Entwicklerfunktion zur Folge. CH. SCHWEIZER

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

667.12... *Fortschritte im Waschen mit Meerwasser.* T. H. VAUGHN und Mitarbeiter, Ind. Eng. Chem. **41**, 112—9 (1949). — Zum Waschen in Meerwasser haben sich das Natriumsalz eines Fettsäuresulfonamides, ein Polyalkylesterkondensat von Fettsäuren, ein Alkyl-Aryl-Polyesteralkohol und ein Polyäthylenoxydderivat von Sorbitmonooleat bewährt. CH. SCHWEIZER

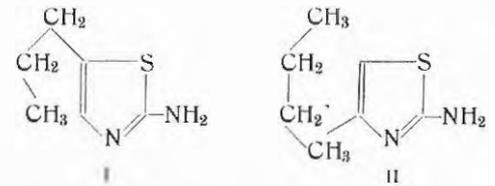
**Arzneimittel, Gifte, Kosmetika und Riechstoffe**  
**Produits pharmaceutiques, substances toxiques, produits**  
**cosmétiques et parfums**

615.75... *Malaria und synthetische Malariamittel.* A. WINGLER, Angew. Chem. **61**, 49—56 (1949). — Neben der üblichen Behandlung mit Chinin spielen heute bekanntlich die synthetischen Produkte Atebrin und Plasmochin eine immer größer werdende Rolle bei der Bekämpfung der Malaria. Atebrin (englisch: Mecaquine, amerikanisch: Atabrine, französisch: Quinacrine) ist ein Acridinfarbstoff,



der sowohl zur Prophylaxe als zur Therapie beim Menschen dient; es hat den Schönheitsfehler, bei der dauernden Einnahme während der Prophylaxe zuweilen eine Gelbfärbung der Haut hervorzurufen. Plasmochin (englisch und amerikanisch: Pamaquin) ist gewissermaßen als eine Ergänzung des Chinins und Atebrins anzusehen, da es weder zur Prophylaxe noch zur Therapie allein anzuwenden ist. Dagegen ist es als zusätzliches Malariamittel von großer Bedeutung, weil es die einzigartige Fähigkeit hat, die geschlechtlichen Formen aller Malariaerreger zu vernichten. Ferner vermag es die Rückfallrate herabzusetzen und die prophylaktische Wirkung der beiden anderen Malariamittel zu verstärken. Ein anderer Vertreter der 8-Aminoquinolin-Derivate ist das Certuna mit einer freien OH-Gruppe in 6-Stellung und einer verkürzten basischen Seitenkette ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ). Es kann mit Atebrin zusammengegeben werden. Im übrigen ist es wie Plasmochin ein gametenvernichtendes Mittel; es ist weniger giftig, beeinflusst aber die Rückfallrate weniger günstig. Certuna ist bisher nur in beschränktem Umfang zur Anwendung gekommen. Noch weniger Bedeutung haben andere malariewirksame Präparate erlangt. CH. SCHWEIZER

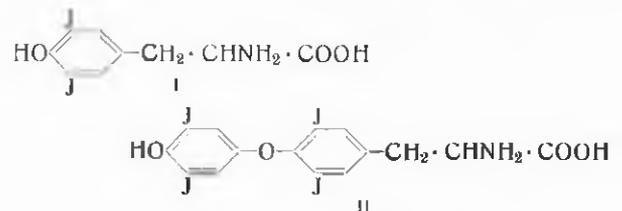
615.31... *Über einige Derivate des 2-Aminothiazols.* H. ERLNMEYER und J. P. JUNG, Helv. Chim. Acta **32**, 35—8 (1949). — Die beiden Pseudoringverbindungen 2-Amino-5-n-Propylthiazol (I) und 2-Amino-4-n-butylthiazol (II) wurden synthetisiert und festgestellt, daß beide



eine blutdrucksenkende Wirkung zeigen. CH. SCHWEIZER

615.32... *Carotin und Chlorophyll.* W. H. SHEARON jr. und O. F. GEE, Ind. Eng. Chem. **41**, 218—26 (1949). — Carotin und Chlorophyll werden jetzt im großen auf chromatographischem Wege aus Alfagras erhalten. Dabei entstehen auch Xanthophyll- und Lipoidfraktionen, für welche bisher noch kein nennenswerter Absatz gefunden worden ist. Der Extraktionsrückstand wird auf Alfamehl verarbeitet. CH. SCHWEIZER

615.361... *Zur Kenntnis der aktiven jodhaltigen Eiweißstoffe der Schilddrüse.* H. ISLIKER und I. AREIN, Helv. Chim. Acta **32**, 115—33 (1949). — Mit einem radioaktiven Isotopen des Jods ( $\text{J}^{131}$ ) wurde festgestellt, daß das Jodion des vom Organismus aufgenommenen Natriumjodids zuerst enzymatisch zu elementarem Jod oxydiert wird (HARINGTON, Proc. Roy. Soc., Ser. B **132**, 323, 1944), das sich dann schnell mit Tyrosin zu Dijodtyrosin (Jodgorgosäure) (I) verbindet, worauf eine langsame Umwandlung in Thyroxin (Dijodphenoläther der Jodgorgosäure) (II) erfolgt (PERLMANN und Mitarbeiter, J. Biol. Chem. **139**, 433,

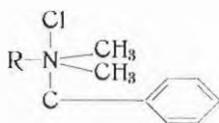


1941). Thyroxin wurde lange als das wirksame Prinzip des Schilddrüsenhormons angesehen. Weder Thyroxin noch Dijodtyrosin sind aber imstande, die Wirkung von Schilddrüsenpulver voll zu ersetzen. Dagegen kann im natürlichen Verband mit andern Aminosäuren, wie er im Schilddrüsenprotein vorliegt, eine erhöhte Wirkung festgestellt werden. Die grundumsatzsteigernde Wirkung nimmt vom Thyroxin über Thyreoglobulin bis zum Thyroxinpeptid zu. CH. SCHWEIZER

615.372... *Herstellung von Subtilin.* J. A. GARIBALDI und R. E. FRENEY, Ind. Eng. Chem. **41**, 432—5 (1949). — Ebenso wie für die Gewinnung anderer Antibiotika hat sich auch zur Herstellung von Subtilin aus einem besondern Stamm (Nr. 6633 der American Type Culture Collection) von *Bacillus subtilis* das Tankverfahren bewährt. CH. SCHWEIZER

615.77... *Über die Affinität wasserlöslicher Substanzen zu Wolle und ihre antibakterielle Aktivität.* R. FISCHER und 2 Mitarbeiter, Helv. Chim. Acta **32**, 8—17 (1949). — Daß Wolle (Protein!) als Bakterienmodell dienen kann, ist bekannt (z. B. Anfärbbarkeit mit basischen Farbstoffen). Es konnten nun auch Beziehungen zwischen der antibakteriellen Wirkung verschiedener Netz-, Wasch-, Mattenschutz- und Desinfektionsmittel und ihrer Affinität zu Wolle festgestellt werden. CH. SCHWEIZER

615.778... *Über quaternäre Ammoniumbasen als Desinfektionsmittel.* Th. HOFMANN, Schweiz. Apotheker-Ztg. **87**, 121—32 (1949). — Von neuen keimtötenden Mitteln dürften die quaternären Ammoniumbasen vom Typus des Zephirols die wichtigsten sein:



R = C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, C<sub>14</sub>H<sub>29</sub> und C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>  
(Alkylreste der Fettsäuren des Kokosöls)

Die quaternären Ammoniumbasen mit mindestens einem langen Alkylrest bilden den Hauptbestandteil der sogenannten Invertseifen oder sauren Seifen, d. h. sie haben ähnliche Eigenschaften wie die Seifen, sind aber umgekehrt geladen. Außer der reinigenden haben sie auch eine hohe keimtötende Wirkung (ausgenommen für Tuberkelbazillen). Die Hauptanwendungsgebiete sind Chirurgie und Gynäkologie, wo sie sich großer Beliebtheit erfreuen. Für die Händedesinfektion ist auch heute noch 90prozentiger Alkohol das beste Mittel, da die Ammoniumbasen die tiefliegenden Keime in der Haut nicht abzutöten vermögen.

CH. SCHWEIZER

615.78... Beziehungen zwischen Oberflächenaktivität und spasmolytischer Wirkung. R. HIRT, Helv. Chim. Acta 32, 87—93 (1949). — Da die Kolloide, aus denen ein großer Teil der lebenden Substanz besteht, eine außerordentlich große Oberfläche haben, muß eine Veränderung der Oberflächenspannung des umgebenden Mediums von wesentlicher Bedeutung für die Funktion des Zellprotoplasmas sein. Nachdem bereits bekannt ist, daß zwischen narkotischer, anästhetischer und desinfizierender Wirkung und der Oberflächenspannung Beziehungen bestehen, konnte dies nun auch für die spasmolytische Wirkung tertiärer Amine ohne funktionelle Gruppen festgestellt werden. Die maximale Wirkung wurde bei einer Oberflächenspannung von 40—45 Dyn/cm gefunden. Ausgenommen sind Verbindungen, die infolge zu geringer Beständigkeit gegen Verseifung und Oxydation im Organismus zu rasch gespalten werden. Atropin scheint einen von diesen krampflösenden Mitteln grundlegend verschiedenen Wirkungsmechanismus zu haben.

CH. SCHWEIZER

**Economie    Wirtschaft    Economia**

**Schweizerische chemische Industrie**

In den beiden Monaten Februar und März 1949 wies die chemische Industrie folgende Exporte auf:

Warengruppe	Februar 1949	März 1949
	Exportwerte in 1000 Franken	
a) Apotheker- und Drogeriewaren	16 627	15 713
b) Chemikalien	5 576	11 115
c) Farbwaren	19 202	18 923
d) Technische Fette, Öle usw.	1 129	1 293
Total	42 534	47 044
zum Vergleich 1948	44 744	40 637

Nach zweimaligem Unterbruch der Verhandlungen gelang es unserer Delegation am 25. Februar 1949, mit der britischen Delegation eine Verständigung über den Waren- und Zahlungsverkehr mit dem Sterlinggebiet zu erzielen. Die hauptsächlichste Meinungsverschiedenheit zeigte sich bei der Festlegung der schweizerischen Exportmöglichkeiten für die von Großbritannien als nicht lebensnotwendig bezeichneten Waren und hinsichtlich des Fremdenverkehrs. Die britische Delegation lehnte es zunächst überhaupt ab, irgendwelche Kontingente für die Einfuhr von sogenannten «less essentials» in Großbritannien zu eröffnen. Dabei ist zu beachten, daß in England heute noch der größere Teil der traditionellen schweizerischen Ausfuhr, darunter auch eine große Anzahl chemischer Produkte, als nicht lebenswichtig bezeichnet wird. Auch den Fremdenverkehr wollten die britischen Behörden anfänglich überhaupt nicht zulassen. Eine Regelung auf der Basis dieser extremen britischen Haltung kam für die Schweiz nicht in Frage, und eine Zeitlang war die Gefahr groß, daß es zu einem vertragslosen Zustand kommen könnte. Nach Überwindung großer Schwierigkeiten sah sich die britische Delegation schließlich veranlaßt, ihre Haltung gegenüber den «less essentials» und dem Fremdenverkehr im Sinne der schweizerischen Begehren zu revidieren. Dabei darf die Regelung des Fremdenverkehrs als befriedigend bezeichnet werden, während das britische Entgegenkommen bei den «less essentials» weit hinter den schweizerischen Wünschen zurückgeblieben ist. Und auch dieses beschränkte Entgegenkommen konnte nur erreicht werden, nachdem sich

die Schweiz bereit erklärt hatte, besondere Maßnahmen zur Förderung bestimmter Importe zu ergreifen, um damit ein weiteres Abgleiten der Total-Importe aus dem Sterlinggebiet zu verhindern. Zu diesem Zwecke ist ein Preisüberbrückungssystem geschaffen worden, bestehend darin, daß die Abgabe von Ausfuhrkontingenten, die einen gewissen, für alle Industriezweige nach einheitlichen Regeln bemessenen Grundbetrag, nämlich zwei Drittel der letztjährigen Kontingente, überschreiten, an die Entrichtung einer Prämie von 3,5 % gebunden wird.

Die neuen schweizerischen Exportkontingente für das gesamte Sterlinggebiet betragen 380 Millionen Franken; davon sind unserer Industrie vorläufig rund 10 % zur Verfügung gestellt worden.

Schon in unserem letzten Bericht wiesen wir auf die Schwierigkeiten unseres Handelsverkehrs mit der Bizone hin. Die Einfuhr hat im Durchschnitt der letzten zwölf Monate 26,4 Millionen Franken erreicht, während die Ausfuhr sich infolge der rigorosen Einfuhrpraxis in Deutschland nur auf 7,2 Millionen Franken durchschnittlich pro Monat belief. Die Abwicklung der im August 1948 vereinbarten schweizerischen Exportkontingente erfolgt in absolut unbefriedigender Weise. Infolge dieser vertragswidrigen Verzögerungen und Erschwerungen des schweizerischen Importes in Deutschland ergeben sich laufend große Guthabenüberschüsse in der Schweiz zugunsten der westlichen Besetzungszonen; diese Saldi können zum Ankauf von drittländischen Waren oder Dollar verwendet werden, was laufend geschieht. Angesichts der sich verschlechternden Wirtschaftskonjunktur kann es sich die Schweiz nicht mehr leisten, laufend in großem Umfang Waren aus Deutschland einzuführen, ohne dafür entsprechende Exportmöglichkeiten zu erhalten. Es muß deshalb zum mindesten verlangt werden, daß der Erlös des deutschen Exportes zum Bezug schweizerischer Waren verwendet wird. Das heißt mit anderen Worten, daß die Möglichkeit, die Guthaben in der Schweiz zum Ankauf fremder Devisen oder drittländischer Waren zu verwenden, grundsätzlich aufgehoben werden muß. Anlässlich der Verhandlungen im Februar dieses Jahres mit einer gemischten anglo-amerikanisch-französisch-deutschen Delegation beharrte aber die Gegenseite auf der freien Konversionsmöglichkeit der Guthaben in der Schweiz. Der Schweiz

blieb deshalb nichts anderes übrig, als die Zahlungsabkommen mit der Bizone und der französischen Zone zu kündigen. Die Kündigungsfrist läuft am 10. Mai 1949 ab. Gleichzeitig hat sich aber die Schweiz bereit erklärt, in der Zwischenzeit neue Verhandlungen aufzunehmen, um wenn irgend möglich eine Regelung mit den westlichen Besetzungszonen doch noch zu finden.

Das am 30. November 1948 abgelaufene Waren- und Zahlungsabkommen mit Frankreich ist bis heute noch nicht erneuert worden. Die Verhandlungen stoßen auch hier auf größte Schwierigkeiten. Vorläufig ist eine Verlängerung des alten Abkommens — ohne Festsetzung zusätzlicher Kontingente — bis 30. April 1949 vereinbart worden. In der Zwischenzeit gehen die Verhandlungen weiter.

Wie wir in unseren Berichten schon mehrfach erwähnt, hat Spanien das Waren- und Zahlungsabkommen mit der Schweiz und sämtliche damit zusammenhängenden Vereinbarungen gekündigt. Da eine Neuregelung bis heute nicht gefunden werden konnte, wurden diese Abkommen zu verschiedenen Malen, zuletzt bis zum 15. April 1949, verlängert. Das zentrale Verhandlungsproblem liegt nach wie vor in der Überbrückung der beim heutigen Wechselkurs zu hohen spanischen Preise. Die Besprechungen sollen in der zweiten Hälfte April in Madrid weitergeführt werden; ob eine funktionsfähige Lösung gefunden werden kann, ist noch durchaus ungewiß.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

## Nouveaux brevets suisses    Neue Schweizer Patente    Nuovi brevetti svizzeri

### Arzneimittel

#### 1. Vitamine und ähnlich wirkende Stoffe

##### a) Vitamin A

*F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel:*

**HP 254 948** (12. 4. 46). Vitamin-A-Methyläther. Durch Umsetzung von 1-Methoxy-3-methyl-hexen-(2)-in-(5) mit einem Alkylmagnesiumhalogenid, Kondensation der erhaltenen GRIGNARD-Verbindung mit  $\beta$ -Ionon, Zersetzung des Kondensationsproduktes, partielle Hydrierung an der Dreifachbindung, Einwirkung eines Acylierungsmittels auf das erhaltene 1-Methoxy-3,7-dimethyl-7-oxy-9-trimethylcyclohexenyl-nonatrien-(2,5,8), zwecks Bewirkung einer Allylumlagerung und Acylierung der OH-Gruppe, und Bildung einer Doppelbindung in 4-Stellung durch Säureabspaltung.

**HP 255 253** (27. 2. 46). Vitamin-A-Acetat. Durch Umsetzung von 3-Oxy-3-methyl-hexen-(1)-in-(5) mit 2 Mol Alkylmagnesiumbromid, Kondensation der erhaltenen GRIGNARD-Verbindung mit  $\beta$ -Ionon, Zersetzung des Kondensationsproduktes, partielle Hydrierung an der Dreifachbindung, Behandlung des so erhaltenen 3,7-Dioxy-3,7-dimethyl-9-trimethylcyclohexenyl-nonatrien-(1,5,8) mit einem Acetylierungsmittel, wodurch die beiden Oxygruppen acetyliert werden und gleichzeitig eine doppelte Allylumlagerung (Verschiebung der 1- und 5ständigen Doppelbindungen in 2- und 6-Stellung und der Oxygruppen unter Acetylierung aus der 3- bzw. 7-Stellung in die 1- bzw. 5-Stellung) stattfindet, und Einführung einer neuen Doppelbindung durch Abspaltung von Essigsäure aus der 4,5-Stellung.

**HP 256 698** (18. 10. 45). Vitamin-A-Methyläther. Durch partielle Hydrierung der Dreifachbindung von 1-Methoxy-3,7-dimethyl-6-oxy-9-trimethylcyclohexenyl-nonadien-(2,7)-in-(4), Einwirkung eines eine Allylumlagerung bewirkenden Mittels auf das Hydrierungsprodukt und Abspaltung des in 8-Stellung gewanderten Substituenten zusammen mit einem benachbarten Wasserstoffatom zur Einführung einer weiteren Doppelbindung.

**HP 256 699** (18. 10. 45). Vitamin A. Wie bei obigem Verfahren, mit der Ausnahme, daß von der 1-Oxy-Verbindung ausgegangen wird, und daß die endständige Oxygruppe für die Allylumlagerung und die Einführung einer weiteren Doppelbindung vorübergehend verestert wird.

**HP 257 577** (31. 12. 46). Vitamin-A-Methyläther. Durch Kondensation von  $\beta$ -Ionon mit 1-Methoxy-3-methyl-6-

halogen-hexen-(2)-in-(4) mittels Zink, Zersetzung des zinkhaltigen Kondensationsproduktes, partielle Hydrierung des entstandenen 1-Methoxy-3,7-dimethyl-7-oxy-9-trimethylcyclohexenyl-nonadien-(2,8)-in-(4) an der Dreifachbindung, Ersatz der Hydroxylgruppe durch einen Säurerest und Säureabspaltung.

##### b) Vitamin-B-Komplex

*F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel:*

**HP 254 401** (14. 2. 47). Isoalloxazine (z. B. Lactoflavin) durch Kondensation von aromatischen, N-monosubstituierten o-Diaminen mit Alloxan. Erhöhung der Ausbeute, wenn man in Gegenwart von Alloxanthin (anstatt wie bisher von Mineralsäuren) kondensiert.

**HP 255 836** (31. 1. 47). Wässrige, Lactoflavin enthaltende Lösungen, welche bei einem pH zwischen 4 und 5 ohne Abscheidung aufbewahrt werden können. Durch Verwendung von wasserlöslichen Salzen von 2,5-Dioxybenzoesäure als Lösungsvermittler, wobei sich eine Molekülverbindung bildet.

**HP 256 966** (11. 7. 47). Lactoflavin durch Kultivierung des Pilzes *Eremothecium ashbyi*. Durch Verwendung einer Nährlösung, welche 1 bis 10 % zerkleinerte Linsen und 0,5 bis 10 % Kohlehydrate enthält.

**HP 256 346** (21. 3. 47). Folsäure. Durch Behandlung von 2-Amino-6-oxy-8-tetraoxybutyl-pteridin mit einem zur Glykospaltung geeigneten Oxydationsmittel und Umsetzung des Oxydationsproduktes mit p-Amino-benzoyl-1(+)-glutaminsäure und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydrierungskatalysators.

**HP 258 141** (20. 5. 47). Folsäure. Durch katalytische Reduktion von p-Nitro-benzoyl-1(+)-glutaminsäure zusammen mit 2-Amino-6-oxy-8-oxymethyl-pteridin.

**ZP 253 416 zum HP 238 597** (17. 6. 43). Kosmetika für die Kopfhaut, enthaltend 2,4-Dioxy-3,3-dimethyl-buttersäure-(1'-methyl-3'-oxy-propyl)-amid oder 2,4-Dioxy-3,3-dimethyl-butyryl- $\beta$ -amino-buttersäure oder deren Salze.

*Merck & Co. Inc., Rahway (USA):*

**HP 253 592** (26. 7. 40). Vitamin B<sub>6</sub>. Durch Acetylierung von 2-Methyl-3-amino-4-alkoxymethyl-5-cyan-6-chlorpyridin, Hydrierung des Acetylderivates, Verseifung zum 2-Methyl-3-amino-4-oxymethyl-5-aminomethyl-pyridin, Diazotieren und Verkochen des Diazotierungsproduktes zum Vitamin B<sub>6</sub>.

W. HEMMELER

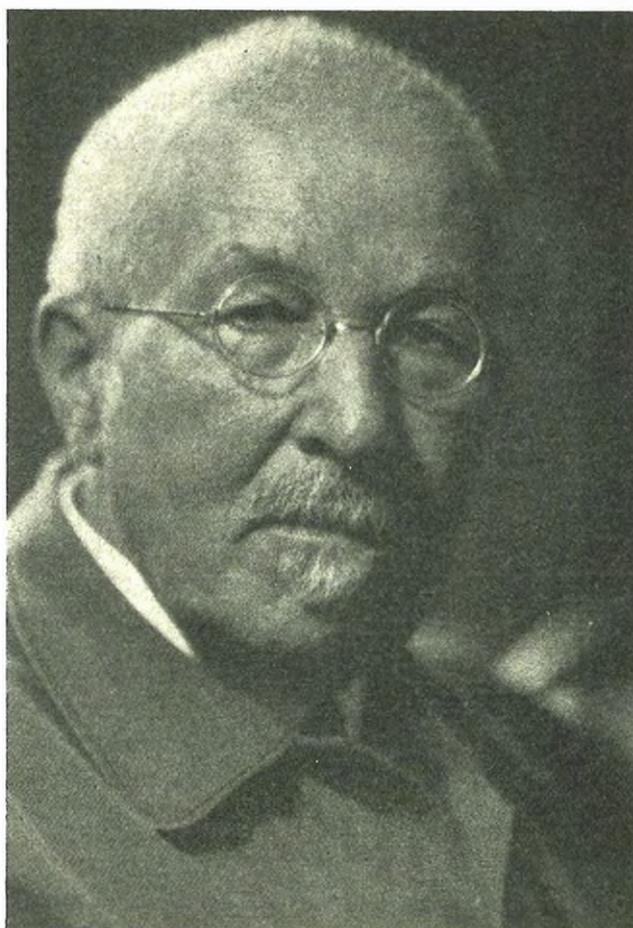


Photo M. Schmid, Basel

## FRIEDRICH FICHTER

*achtzigjährig*

Am 6. Juli feierte Prof. Dr. Dr. h. c. FRIEDRICH FICHTER in Basel seinen achtzigsten Geburtstag. Zahlreiche Freunde und Schüler freuen sich, dem Jubilar zu diesem Feste ihre herzlichsten Glückwünsche entbieten zu können.

Prof. FICHTER hat als Vorsteher der Anstalt für anorganische Chemie an der Universität Basel durch seine zahlreichen Forschungsarbeiten insbesondere Wesentliches zur Charakterisierung der Oxydations- und Reduktionsvorgänge beigetragen. Hierbei hat er elektrochemische Reaktionen mit solchen des Fluors als Oxydationsmittel und des Bleinatriums als Reduktionsmittel verglichen und gezeigt, daß den an der Kathode bzw. an der Anode realisierbaren Reaktionsbedingungen — abgesehen von der Höhe des erreichbaren Oxydations- bzw. Reduktionspotentials — keine Sonderstellung zukommt.

Im Verlauf dieser Untersuchungen hat er u. a. in grundlegenden Beiträgen den aus der «Papier»-Chemie stammenden Begriff des Zwischenprodukts einen experimentell gesicherten Inhalt gegeben. Die Ergebnisse seiner elektrochemischen Arbeiten sind von Prof. FICHTER 1942 in einer umfangreichen Monographie über die «Organische Elektrochemie» zusammengestellt worden.

Zahlreiche Schüler durften an diesen elektrochemischen Untersuchungen und anderen, anorganisch präparativen Arbeiten teilnehmen und verdanken Prof. FICHTER den Sinn für eine Chemie, in deren Mittelpunkt das Experiment und die Beobachtung steht. In dem reichen Lebenswerk des Jubilars nehmen neben den Forschungen und dem Unterricht an der Universität Basel sein Eintreten und seine Arbeiten für die Entwicklung der Naturwissenschaften und insbesondere der Chemie in der gesamten Schweiz einen hervorragenden Platz ein.

Die Initiative zu dem nach dem Ersten Weltkrieg gefaßten Entschluß der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, eine eigene Zeitschrift, die *Helvetica Chimica Acta*, herauszugeben, geht auf Prof. FICHTER zurück. Nicht zuletzt ist seiner unermüdlichen Tätigkeit die Verwirklichung dieses Plans zu verdanken. Die vorher auf die Zeitschriften der großen Nachbarländer verteilten Forschungsergebnisse aus schweizerischen Laboratorien erscheinen nunmehr in den *Helvetica Chimica Acta*, einer der angesehensten chemischen Zeitschriften, die Zeugnis ablegt für den hohen Stand der schweizerischen chemischen Forschung. Es war das große Verdienst des Jubilars als Redaktor dieser Zeitschrift, daß er es verstanden hat, alle Kräfte aus allen Teilen der Schweiz zu vereinen und zusammenzuhalten, wobei ihn ein unparteiisches Interesse für alle schweizerischen Hochschulen leitete; die persönliche Freundschaft, die ihn mit allen Forschern verband, erleichterte ihm die Durchführung dieser Aufgabe. Die von ihm redigierten dreißig ersten Bände der *Helvetica Chimica Acta* sind ein beredtes Zeugnis für diese unermüdliche Aktivität als Redaktor.

Zahlreich waren auch die Aufgaben, die Prof. FICHTER in internationalen Kommissionen und bei internationalen Anlässen übernahm, wobei er immer das Interesse der Schweiz zu vertreten wußte und viele wertvolle Beziehungen anknüpfen konnte.

Die vielen Ehrungen des In- und des Auslandes, die Prof. FICHTER zuteil wurden, sind nur ein bescheidener Ausdruck für den Dank, den die Chemie und insbesondere die schweizerische Chemie dem Jubilar schulden, dem heute unsere besten Wünsche für die Zukunft gelten.

H. ERLLENMEYER

## Über das Dichlordiphenyl-trichlor-äthan (DDT) und neuere synthetische Kontaktinsektizide

Offizieller Vortrag, gehalten anlässlich der Verleihung des NOBEL-Preises für Medizin  
am 11. Dezember 1948 in Stockholm<sup>1</sup>

von PAUL MÜLLER

Meine Damen und Herren,

Seit PERKIN im Jahre 1856 den ersten künstlichen Farbstoff dargestellt hat, sind etwa neunzig Jahre vergangen. In dieser Zeitspanne hat die Synthese künstlicher Farbstoffe eine gewaltige Entwicklung durchgemacht. Mit der Entdeckung des Fuchsins durch EMANUEL VERGUIN, 1859, wurden dem Farbstoffchemiker die Triphenylmethanfarbstoffe erschlossen. Durch die ganz bedeutende Entdeckung der Diazoverbindungen durch PETER GRIESS, 1858, wurde dann wohl die wichtigste Reaktion in die Farbstoffchemie eingeführt, die den Anstoß zu einer Entwicklung dieses Gebietes der organischen Chemie gab, wie sie wohl einzig dasteht. Als wichtige Marksteine in dieser Entwicklung sind zu nennen: Darstellung des Bismarckbrauns durch C. MARTIUS, 1863, des Chrysoïdins durch O. N. WITT, 1876, und des ersten direkt auf Baumwolle ziehenden Farbstoffes Kongorot durch P. BÖTTIGER, 1884.

Diese große Entwicklung und das in reichem Maße vorliegende experimentelle Material haben verschiedenen Erklärungsversuchen gerufen. Die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe einerseits und Echtheit andererseits wurden mehrfach theoretisch festzuhalten versucht.

Von besonderer Fruchtbarkeit waren dabei einerseits die Lehre von O. N. WITT von den Chromophoren und Auxochromen und die allerdings nur in speziellen Fällen gültige Theorie von E. SCHIRM<sup>2</sup> über Zusammenhänge zwischen Konstitution und Affinität zur Cellulosefaser.

Dank diesen Resultaten ist der Farbstoffchemiker heute nach etwa neunzig Jahren der unermüdlischen Kleinarbeit in der glücklichen Lage, doch gewisse Anhaltspunkte zu haben und in ganz groben Zügen ein Programm für seine Arbeit aufstellen zu können.

Ganz bedeutend schwieriger ist bereits der auf dem Gebiete der Synthese von Pharmazeutika tätige Chemiker daran. Wohl kennt man heute bestimmte Grundstoffe oder Grundformeln, wie z. B. die Salicylsäure, die Barbitursäuren, die Sulfouamide, die bestimmte physiologische Wirkungen auszulösen ver-

mögen. Man hat in langjähriger geduldiger Kleinarbeit wichtige Vitamine und Hormone sowie bakteriostatische Substanzen wie Penicillin, Streptomycin usw. in ihrer Konstitution aufgeklärt und teilweise nachher synthetisiert. Aber man ist trotz all dieser Erfolge noch weit davon entfernt, aus einer gegebenen Konstitution einigermaßen zuverlässige Voraussagen machen zu können über eine zu erwartende physiologische Wirkung. Mit anderen Worten, die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Wirkung sind heute noch bei weitem nicht geklärt. Als besonders erschwerender Umstand kommt dazu noch die Unsicherheit der Prüfung an lebendem Material.

Noch viel schwieriger liegen die Verhältnisse auf dem Gebiete der künstlichen Schädlingsbekämpfungsmittel und im speziellen der synthetischen Insektizide.

Man könnte zunächst daran denken, die in ihrem Aufbau heute bekannten, aus Pflanzenteilen gewonnenen, natürlichen Insektizide Pyrethrum oder Rotenon synthetisch aufzubauen, aber abgesehen von dem viel zu hohen Preis, den eine Synthese dieser doch chemisch recht komplizierten Stoffe bedingen würde, haben sie schwerwiegende Nachteile, wie wir bald sehen werden.

Wir müssen uns darüber klar sein, daß wir uns praktisch in vollkommenem Neulande bewegen, wo jeder Anhaltspunkt zunächst fehlt und wir nur tastend vorwärtskommen können. Dazu kommen weiter auch hier die besonders großen Schwierigkeiten der biologischen Testung, die eine vielfache Kontrolle der Resultate verlangen.

Als ich ungefähr im Jahre 1935 begann, für meine Firma, die J. R. Geigy AG. in Basel, das Gebiet der Insektizide und im speziellen der für die Agrikultur wichtigen Insektizide zu bearbeiten, sah die Situation recht verzweifelt aus. Es existierte bereits eine riesige Literatur auf diesem Gebiete, und es war eine Flut von Patenten genommen worden. Aber von den vielen patentierten Schädlingsbekämpfungsmitteln war praktisch keines im Handel, und eigene Versuche zeigten, daß sie mit bekannten Insektiziden, wie Arseniaten, Pyrethrum oder Rotenon, nicht gleichwertig waren.

Das gab mir den Mut, weiterzuarbeiten. Aber die Chancen waren auch sonst mehr als schlecht, denn nur ein ausnehmend billiges oder ungewöhnlich wirksames Insektizid konnte Aussicht haben, in der Land-

<sup>1</sup> Der Vortrag wurde am 24. Februar 1949 vor der Chemischen Gesellschaft Zürich und am 30. April 1949 vor dem Schweizerischen Chemiker-Verband in Bern und den dortigen wissenschaftlichen Vereinigungen (Naturforschende Gesellschaft, Chemische Gesellschaft und Biochemische Vereinigung) wiederholt.

<sup>2</sup> J. prakt. Chem. 144, 69 (1936).

wirtschaft Anwendung zu finden, sind doch die Anforderungen, die an ein Insektizid für die Landwirtschaft gestellt werden müssen, besonders streng. Dennoch verließ ich mich auf meine Beharrlichkeit und meine Beobachtungsgabe. Ich überlegte mir, wie mein Idealinsektizid aussehen müsse und welche Eigenschaften es haben sollte. Ich erkannte bald, daß ein Kontakt- oder Berührungsinsektizid bei weitem bessere Aussichten als ein Fraßgift haben würde. Die Eigenschaften dieses Idealkontaktinsektizides mußten die nachfolgenden sein (Tab. 1).

Tabelle 1

1. Große Toxizität gegenüber Insekten.
2. Rascher Eintritt der toxischen Wirkung.
3. Keine oder geringe Toxizität gegenüber Warmblütern und Pflanzen.
4. Keine Reizwirkung und kein oder schwacher, jedenfalls nicht unangenehmer Geruch.
5. Der Wirkungsbereich sollte möglichst groß sein und sich auf möglichst viele Arthropoden erstrecken.
6. Lange Dauer der Wirkung, d. h. große chemische Stabilität.
7. Niedriger Preis = ökonomische Anwendung.

Die bekannten Insektizide lassen sich unter diesem Gesichtspunkte folgendermaßen einteilen:

Insektizid	Erfüllt folgende Bedingungen	Erfüllt folgende Bedingungen nicht
Nicotin	1, 2, 5, 7	3, 4, 6
Rotenon	1, 3, 4, 5	2, 6, 7
Pyrethrum	1, 2, 3, 4, 5	6, 7
Thiocyanat	1, 2, 5, 7	3, 4, 6
Phenothiazin	1, 3, 4, 7	2, 5, 6

Zunächst galt es jedenfalls, eine Substanz mit großer kontaktinsektizider Wirkung zu finden, was anscheinend gar nicht so leicht war. Meine biologischen Prüfungen wurden in einem großen Glaskasten, einer Art PEET-GRADY-Kammer, ausgeführt (Abb. 1), in welcher ich *Calliphora vomitoria* einem feinen Spray der zu prüfenden Substanz in einem ungiftigen Lösungsmittel aussetzte. Ungiftige oder verhältnismäßig ungiftige Lösungsmittel sind Äthylalkohol und Aceton. Meine ersten Testversuche machte ich damals und auch heute noch selbst, weil es meiner Ansicht nach nichts Besseres gibt, als selbst zu beobachten. Der Chemiker wird durch solche selbstausgeführten einfachen biologischen Untersuchungen in seiner Arbeit angeregt. Außerdem lernt er die Problematik und Unsicherheit des biologischen Versuches aus eigener Anschauung kennen und wird daher den Schwierigkeiten seines Kollegen von der Biologie viel eher gerecht. Seine Substanzen, die er selbst synthetisiert hat, wird er auch mit viel mehr Liebe und Verständnis prüfen als der von ihm räumlich getrennte Biologe, der mit der Zeit unbewußt ein wenig das Interesse daran verliert.

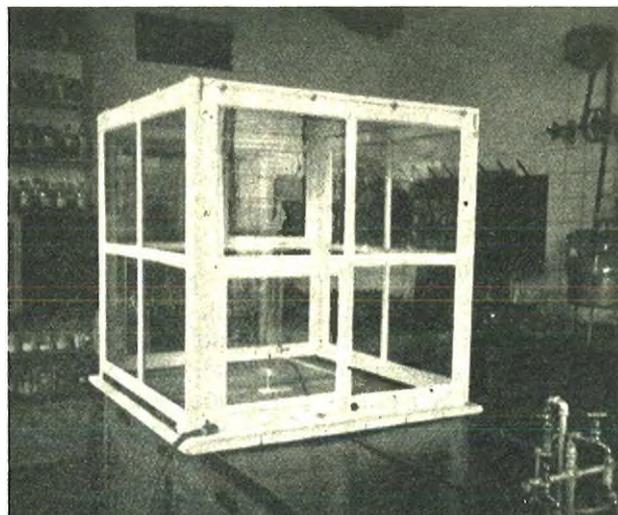


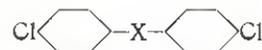
Abb. 1

Oft liegt es an kleinen Änderungen in der Anwendung, oft nur am richtigen Beobachten aller scheinbar unwesentlichen Nebenerscheinungen, um etwas Neues und Wertvolles aufzufinden.

Unsere naturwissenschaftlichen Disziplinen haben sich heute aufs äußerste spezialisiert. Das ist wertvoll, wenn man eine Teilfrage studieren will; es ist aber nach meiner Auffassung ein verbängnisvoller Nachteil, wenn zwei Disziplinen, wie in unserem Falle die Chemie und Biologie, ineinandergreifen. Dieser letztere Fall tritt in der Industrie häufig auf, und ich verstehe nicht ganz, warum hier die strenge Trennung der Disziplinen aufrechterhalten wird.

Nach der vergeblichen Prüfung von Hunderten verschiedener Substanzen erkannte ich, daß es nicht leicht sei, ein gutes Kontaktinsektizid zu finden. Auf naturwissenschaftlichem Gebiet wird aber nur durch Hartnäckigkeit und Ausdauer etwas erreicht, und so sagte ich mir: jetzt erst recht werde ich weitersuchen. Diese Eigenschaft verdanke ich wohl in erster Linie der strengen Erziehung meines Lehrers, Herrn Prof. FR. FICHTER, der uns lehrte, daß man in der Chemie nur Erfolg haben könne durch Aufwendung größter Geduld.

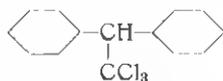
Aus früheren Versuchen war mir bekannt, daß Verbindungen mit der Gruppe  $-\text{CH}_2\text{Cl}$ , zum Beispiel  $-\text{CO}-\text{CH}_2\text{Cl}$ , oft eine gewisse Wirksamkeit zeigen. Aus den in unserer Firma gleichzeitig von Herrn Dr. H. MARTIN und seinen Mitarbeitern ausgeführten Arbeiten über Mottenschutzmittel, an denen ich selber keinen Anteil hatte, wußte ich ferner, daß Verbindungen der allgemeinen Formulierung:



$$\text{X} = \text{SO}, \text{SO}_2, \text{S}, \text{O}, \text{CH}_2, \text{OSO}_2, \text{SSO}_2$$

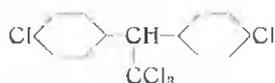
oft ganz erhebliche Fraßgiftwirkung an Motten zeigten.

Beim Studium der Literatur fiel mir eine Arbeit von CHATTAWAY und MUIR<sup>3</sup> in die Hände, in welcher die Darstellung von Diphenyl-trichlor-äthan:



beschrieben ist. Ich erinnerte mich meiner alten Versuche mit Substanzen, die die  $-\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppe enthielten, z. B. Laurylchloracetat usw., und ich war neugierig, was wohl die  $\text{CCl}_3$ -Gruppe für einen Einfluß auf die kontaktinsektizide Wirkung haben werde.

Die Substanz wurde im September 1939 dargestellt, und die Prüfung ergab eine recht erhebliche kontaktinsektizide Wirkung auf Fliegen. Ich begann Derivate dieses Grundkörpers darzustellen und — wohl beeinflusst durch die Ergebnisse auf dem Mottenschutzgebiet — synthetisierte die p,p'-Dichlorverbindung



Diese Verbindung, die schon 1873 von einem österreichischen Studenten im Verlauf seiner Dissertation dargestellt worden war, hatte nun eine so starke kontaktinsektizide Wirkung, wie ich sie bis dahin noch an keiner Substanz beobachtet hatte. Mein Fliegenkasten war nach kurzer Zeit so sehr vergiftet, daß auch nach anscheinend sorgfältiger Reinigung neue Fliegen ohne Zerstäubung von Substanz bei Berührung der Wände zugrunde gingen. Ich konnte meine Versuche erst wieder weiterführen, als ich meinen Kasten auseinandernehmen und sorgfältig reinigen ließ und nachdem er etwa einen Monat im Freien gestanden hatte. Die gleiche Beobachtung haben amerikanische Wissenschaftler bei ihren ersten Versuchen mit Dichlordiphenyl-trichlor-äthan gemacht: «The toxic action of DDT is so strong that some of the scientists who first used it, ruined important experiments because they failed to clean their insect cages before using them again, and the small amounts of DDT remaining were sufficient to kill the new insects introduced.»<sup>4</sup>

Später wurden dann andere Insekten, wie Blattläuse, Stechmücken (*Culex*), schließlich auch Maikäfer, Frostspanner, Koloradokäfer usw., geprüft. Überall war die neue Verbindung wirksam, wenn auch der Tod oft erst nach Stunden oder sogar Tagen eintrat. Dies ist auch der Grund, warum anfänglich einzelne Biologen die Substanz nicht besonders interessant fanden; sie waren von Pyrethrum und Rotenon her an einen raschen Eintritt der Wirkung gewöhnt und verstanden nicht, daß eine lange Dauerwirkung den langsamen Vergiftungsverlauf bei weitem aufwog.

<sup>3</sup> J. Chem. Soc., 1934, 701.

<sup>4</sup> General JAMES STEVENS SIMMONS, «How Magic is DDT», pg. 4 (1945).

Schließlich wurden die im Laboratorium gefundenen Resultate durch die Feldversuche der beiden Versuchsanstalten in Wädenswil und Oerlikon (Schweiz) und durch unsere eigenen Feldversuche bestätigt, und es wurde gefunden, daß die Wirkung gegen Koloradokäfer vier bis sechs Wochen andauerte. In bezug auf die eingangs gestellten Bedingungen verhielt es sich wie folgt:

Insektizid	Erfüllt folgende Bedingungen	Erfüllt folgende Bedingung nicht
DDT-Insektizid	1, 3, 4, 5, 6, 7	2

Die DDT-Insektizide haben sich heute auf allen möglichen Gebieten der Insektenbekämpfung eingeführt, z. B. in der Hygiene, im Textilschutz, Vorratsschutz und Pflanzenschutz.

Nach der Erkenntnis der starken kontaktinsektiziden Wirkung des Dichlordiphenyl-trichlor-äthans wurden bei uns und später auch im Auslande alle möglichen Derivate und Analogen synthetisiert und auf ihre Wirkung geprüft.

Es ist äußerst überraschend, wie wenig bei diesen Versuchen herausgekommen ist, und es zeigt nur, wie streng spezifisch die Wirkung ist. Wenn nur die geringste, scheinbar unwesentliche Änderung im Molekül des Dichlordiphenyl-trichlor-äthans vorgenommen wird, so geht die breite Wirksamkeit der ursprünglichen Substanz verloren.

Wird z. B. im Molekül des Dichlordiphenyl-trichlor-äthans ein p-ständiges Cl weggelassen, oder durch  $\text{CH}_3$  ersetzt, so ist die Wirkung sofort viel geringer und sehr selektiv. Auch andere Veränderungen, wie Nitrierung, Ersatz des aliphatischen Cl durch Br oder F usw., lassen die Wirkung sofort stark absinken und je nach dem Insekt ganz verschwinden.

Nachfolgend möchte ich Ihnen, wenigstens übersichtsmäßig, zeigen, was wir an Verwandten des Dichlordiphenyl-trichlor-äthans synthetisiert haben und welche kontaktinsektizide Wirkung die synthetisierten Substanzen an einigen Insekten zeigen. Ich möchte Sie bitten, die angeführten Zeichen nicht allzu wörtlich auszulegen, denn die Untersuchungen, die von unseren biologischen Laboratorien ausgeführt worden sind, wurden nach folgender Methode ausgeführt:

Die zu prüfende Substanz wurde in Aceton gelöst, 10 g/l, 5 g/l, 1 g/l. Je 1 cm<sup>3</sup> der betreffenden Acetonlösung wurde in den Deckel und Boden einer PETRI-Schale eingegossen und das Aceton verdunsten gelassen. Im Boden und Deckel einer PETRI-Schale waren dann je 10 mg bzw. 5 mg oder 1 mg der zu prüfenden Substanz vorhanden. 1 Stunde nach dem Verdunsten des Acetons wurden in jede Schale 10—20 Tiere eingeschlossen. Die Versuchstemperatur betrug 22 °C. Dann wurde die Zeit gemessen, die nötig war, bis die Tiere auf dem Rücken lagen (Lähmung) bzw. tot waren. Bei dieser Prüfungsmethodik wird weder die Wirkungsbreite, noch die wirksame Grenzkonzentration, noch auch die Dauerwirksamkeit berücksichtigt; sie ist eine rohe Testmethode.

Sie werden aus den nachfolgenden Tabellen ersehen, daß wir hauptsächlich an *Calliphora* geprüft haben. An anderen Insekten zeigen sich oft bedeutende Abweichungen, die beweisen, daß der Begriff «insektizid-wirksam» je nach dem verwendeten Testtier stark schwanken kann. Für die tabellarische Wiedergabe der Intensität der insektiziden Wirkung wählten wir folgendes Schema:

- = unwirksam
- + = schwache, aber deutliche Wirkung
- ++ = gut wirksam
- +++ = Intensität gleich derjenigen von DDT-Insektizid unter gleichen Versuchsbedingungen
- ++++ = Wirkungsintensität stärker als DDT-Insektizid

Die Bestimmung der HCl-Abspaltung erfolgte nach folgender Methode:

Zersetzung mit alkoholischem Kali: 1/100-Mol der Substanz werden in 250 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst, auf Zimmertemperatur abgekühlt und 25 cm<sup>3</sup> kalte n-KOH zugesetzt. Man läßt 16 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und titriert dann die unverbrauchte KOH zurück (Indikator: Phenolphthalein).

Im Gegensatz zum 4,4'-Dichlor- und Difluordiphenyl-trichlor-äthan, die beide eine gute Wirksamkeit auf alle geprüften Insekten zeigen, sind Diphenyl-trichlor-äthan, 4,4'-Dibromdiphenyl-trichlor-äthan, Bis-Methylphenyl-, Bis-Äthylphenyl-, Bis-Propylphenyl- und Bis-4-Methoxyphenyl-trichlor-äthan stark selektiv wirksam. 4,4'-Dioxydiphenyl-trichlor-äthan und 4,4'-Dichlordiphenyl-tetrachlor-äthan sind unwirksam. Die Abspaltbarkeit von HCl geht dabei durchaus nicht parallel mit der insektiziden Wirksamkeit (Tab. 2) (Theorie von MARTIN und WAIN).

Ganz analog ist es bei den zweifach substituierten Diphenyl-trichlor-äthanen. Sie wirken alle sehr selektiv, mit Ausnahme der Verbindung aus m-Xylol, die an den geprüften Insekten überhaupt keine Wirksamkeit zeigt. Auch hier ist keine Parallelität zwischen HCl-Abspaltbarkeit und insektizider Wirkung festzustellen (Tab. 3).

Tabelle 2  
Diphenyl-trichlor-äthan-Gruppe (symmetrisch disubstituierte Derivate)

Nr.	Formel	Fliege	1. Ameise 2. Staublaus 3. Kornkäfer 4. Prozess-spinner	HCl-Abspaltung Mol. %
1		++	1. - 2. + 3. - 4. +++	0,71
2		+++	1. +++ 2. +++ 3. +++ 4. +++	0,99
3		++++	1. ++++ 2. ++++ 3. ++++ 4. ++++	1,0
4		++	1. - 2. + 3. - 4. +++	1,06
5		+++	1. +++ 2. - 3. - 4. +++	0,30
6		+++	1. +++ 2. - 3. ++	
7		++		
8		-		
9		+++	1. +++ 2. + 3. - 4. +++	0,29
10		-	1. - 2. - 3. -	0,0

Tabelle 3  
Diphenyl-trichlor-äthan-Gruppe (symmetrisch tetrasubstituierte Derivate)

Nr.	Formel	Fliege	1. Ameise 2. Staublaus 3. Kornkäfer 4. Prozess-spinner	HCl-Abspaltung Mol. %
1		++	1. - 2. + 3. - 4. +++	0,71
2		+++	1. +++ 2. +++ 3. +++ 4. +++	0,99

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Nr.	Formel	Fliege	1. Ameise 2. Staublaus 3. Kornkäfer 4. Prozess.- spinner	HCl- Ab- spaltung Mol. %
3		+++	1. - 2. + 3. - 4. +++	0,16
4		-	1. - 2. - 3. - 4. -	0,02
5		--	1. - 2. - 3. - 4. +++	0,0
6		-	1. - 2. ++ 3. -	0,80
7		--	1. - 2. -- 3. - 4. ++	0,11
8		+++	1. ++ 2. - 3. +	

Tabelle 4

Diphenyl-trichlor-äthan-Gruppe (unsymmetrisch substituierte Derivate)

Nr.	Formel	Fliege	1. Ameise 2. Staublaus 3. Kornkäfer 4. Prozess.- spinner	HCl- Ab- spaltung Mol. %
1		++	1. - 2. + 3. - 4. +++	0,71
2		+++	1. +++ 2. +++ 3. +++ 4. +++	0,99
3		+++		
4		+++	1. +++ 2. - 3. +	
5		+++	1. ++ 2. ++ 3. +	
6		+++	1. ++ 2. - 3. +	
7		(+)		

Das gleiche Bild zeigen die Verbindungen der Tabelle 4. Die geringste Änderung am Molekül des Dichlordiphenyl - trichlor - äthans läßt sofort die breite Wirksamkeit verschwinden.

Die Isomeren des DDT-Insektizides sind alle wenig wirksam, bis auf das p,m'-Isomere, das erhebliche Wirksamkeit und auch die größte HCl-Abspaltbarkeit zeigt (Tab. 5), was mit der Theorie von MARTIN und WAIN diesmal in Einklang steht.

Noch viel ausgeprägter ist die Selektivität bei den Diaryl-dichlor-äthanverbindungen. Ganz allgemein ist auch die insektizide Wirksamkeit im allgemeinen wesentlich geringer als bei den Diaryl-trichlor-äthanverbindungen (Tab. 6). Auch hier ist keine klare Beziehung zwischen HCl-Abspaltbarkeit und insektizider Wirksamkeit festzustellen. Die Ditolylverbindung spaltet unter den anfangs erwähnten Bedingungen nur 0,20 Mol. % HCl ab, während das viel weniger breit wirksame 4,4'-Dichlordiphenyl-dichlor-äthan 0,96 Mol. % HCl abgibt.

Die insektizide Wirksamkeit der Diaryldichlor-äthane mit beidseitig zweifach substituierten Benzolkernen ist praktisch gleich Null (Tab. 7.)

Ebenfalls recht geringe bis fast keine Wirksamkeit zeigen die Diaryl-trichlor-propene. Einzig die unsubstituierte oder die in p-Stellung durch Fluor substituierte Verbindung zeigen gegen einige Insekten eine selektive Wirksamkeit. Auch hier geht der Grad der Salzsäureabspaltbarkeit nicht mit der insektiziden Wirksamkeit parallel (Tab. 8).

Sehr geringe Wirksamkeit zeigen die Salzsäureabspaltungsprodukte der Diaryl-trichlor-, -dichlor- und -monochloräthane (Tab. 9).

Es ist daher darauf zu achten, daß die Insektizide, auch das DDT-Insektizid, nicht mit Eisen oder Eisenverbindungen verunreinigt werden, weil dieselben katalytisch die Abspaltung von HCl aus dem Molekül begünstigen und sie damit ali-

mählich stark an Wirksamkeit einbüßen.

Von den Diaryl - monochlor-äthanverbindungen zeigen die unsubstituierte, die 4,4'-Chlor- und die 4,4'-Fluor- recht starke Wirksamkeit, während die 4,4'-Di-methyl- verbindung ziemlich wirkt. Viel selektiver und im allgemeinen weniger wirksam sind die andern Analogen (Tab. 10).

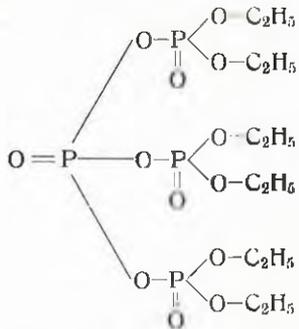
Von den asymmetrischen Diaryl-verbindungen sind alle mehr oder weniger selektiv. Am interessantesten sind wohl die Ditolyl-, die Dim-xylyl- und die Di-o-xylylverbindung. Letztere Verbindung deshalb, weil sie als einzige auf die Fliegenlarve, die sehr resistent ist, eine gewisse Wirksamkeit zeigt.

Natürlich ist mit der Synthese dieser nächsten Verwandten des Dichlordiphenyl - trichlor - äthans dieses Gebiet noch nicht abgeschlossen, und die Arbeiten gehen weiter.

Seit der Auffindung des Dichlor-diphenyl-trichlor-äthans sind eine Anzahl weiterer Insektizide gefunden worden.

$\gamma$ -Hexachlorcyclohexan, eine ebenfalls schon sehr lange bekannte Substanz (MICHAEL FARADAY hat sie 1825 erstmals als Isomerengemisch  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  dargestellt), hat als gutes Insektizid für bestimmte Anwendungen Verwendung gefunden. Sein sehr anhaftender, unangenehmer Geruch steht einer breiten Anwendung entgegen.

Hexaäthyl-tetraphosphat von der komplizierten Formel:



wurde von der IG-Farben während des Krieges als Blattlausmittel entwickelt. Heute ist es durch das von

Tabelle 5  
Diphenyl-trichlor-äthan-Gruppe (Isomere des DDT)

Nr.	Formel	Fliege	HCl- Ab- spaltung Mol. %
1		+++	0,99
2		++	0,10
3		+++	0,87
4		+	0,0

Tabelle 6  
Diphenyl-dichlor-äthan-Gruppe (symmetrisch disubstituierte Derivate)

Nr.	Formel	Fliege	1. Ameise 2. Staublaus 3. Kornkäfer 4. Prozess- spinner	HCl- Ab- spaltung Mol. %
1		-	1. - 2. + 3. - 4. -	0,45
2		+++	1. - 2. +++ 3. - 4. -	0,96
3		+++	1. ++ 2. ++++ 3. - 4. +	0,91
4		++	1. - 2. - 3. - 4. ++	0,98
5		+++	1. ++ 2. ++++ 3. - 4. ++	0,20
6		++	1. - 2. + 3. ++ 4. -	0,21
7		+++		

Tabelle 7

Diphenyl-dichlor-äthan-Gruppe (symmetrisch tetrasubstituierte Derivate)

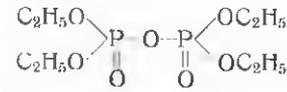
Nr.	Formel	Fliege	1. Ameise 2. Staublaus 3. Kornkäfer 4. Prozess- spinner	HCl- Ab- spaltung Mol. %
1		-	1. - 2. + 3. - 4. -	0,45
2		+++	1. - 2. ++ 3. - 4. -	0,96
3		-	1. - 2. - 3. - 4. -	0,14
4		-	1. - 2. - 3. - 4. -	0,00
5		-	1. - 2. - 3. - 4. ++	0,00
6		-	1. - 2. + 3. - 4. -	0,02

Tabelle 8

Diphenyl-trichlor-propen-Gruppe

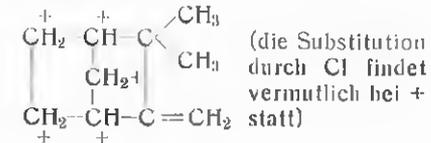
Nr.	Formel	Fliege	1. Ameise 2. Staublaus 3. Kornkäfer 4. Prozess- spinner	HCl- Ab- spaltung Mol. %
1		++	1. +++ 2. - 3. ++ 4. -	0,52
2		++	1. - 2. - 3. - 4. -	0,86
3		+ +	1. +++ 2. - 3. +++ 4. -	0,88
4		+	1. - 2. - 3. - 4. -	0,84
5		+ bis ++	1. ++ 2. - 3. + 4. -	0,17

den Amerikanern (Victor Chemical Co.) synthetisierte Tetraäthylpyrophosphat von der Formel:



überholt.

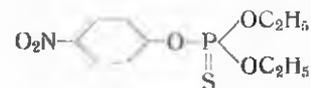
Ein chloriertes Camphen, dessen Formel nicht sicher feststeht — vermutlich kommt ihm folgende Konstitution zu:



wurde von der Hercules Powder Co. in Amerika entwickelt und hat besonders gegen bestimmte Baumwollschädlinge Anwendung gefunden.

«Velsicol 1068» oder «Chlordane», auch «Octachlor» genannt, wird von der Velsicol Company und der Julius Heyman Corporation fabriziert. Die Summenformel der Verbindung ist  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_8$ . Es soll sich um chloriertes Dicyclopentadien handeln.

Das in jeder Beziehung wirksamste Insektizid, das sogar das Dichlordiphenyl-trichlor-äthan in den meisten Fällen übertrifft, ist eine von den deutschen IG-Farben im Kriege entwickelte Phosphorverbindung. Sie ist in Deutschland unter der Bezeichnung E. 605, in Amerika, wo bereits größere Versuche gemacht worden sind, unter dem Namen «Parathion», bekannt; es handelt sich um p-Nitrophenyl-diäthyl-thiophosphorsäureester von der Formel:



Alle diese Insektizide sind anfänglich mit großem Optimismus begrüßt worden, und man prophezeite dem Dichlordiphenyl-trichlor-äthan kein langes Leben.

Einzelne dieser Insektizide haben für gewisse Zwecke eine Spezialanwendung gefunden und werden sie vermutlich auch behalten. Am

interessantesten erscheint noch E. 605, das aber überall dort ausscheidet, wo es auf möglichste Ungiftigkeit und Dauerwirkung ankommt. E. 605 ist nämlich auch für Warmblüter ein sehr giftiger Stoff und wird an Luft und Licht bald zersetzt. Er ist aus diesem Grunde gerade auf dem Gebiet der Seuchenbekämpfung nicht brauchbar.

Im großen und ganzen ist es heute bedeutend stiller um diese neuen Insektizide geworden, und das DDT-Insektizid hat (besonders in der Hygiene) seine dominierende Stellung behalten und sogar erweitert.

Meine Damen und Herren, wir stehen heute am Anfang einer neuen Entwicklung auf dem Gebiete der Schädlingsbekämpfung. Während man früher auf starke anorganische Gifte, wie Arsen oder vergängliche Inhaltsstoffe, von Pflanzen, wie Pyrethrum oder Rotenon, angewiesen war, stehen uns heute neben dem Dichlordiphenyl-trichloräthan eine Reihe synthetisch darstellbarer Stoffe zur Verfügung. Die Entwicklung scheint sich äh-

Tabelle 8 (Fortsetzung)  
Diphenyl-trichlor-propen-Gruppe

Nr.	Formel	Fliege	1. Ameise 2. Staublaus 3. Kornkäfer 4. Prozess- spinner	HCl- Ab- spaltung Mol. %
6		++	1. - 2. - 3. + 4. -	0,1
7		+	1. - 2. - 3. + (-) 4. -	0,06
8		+	1. - 2. - 3. - 4. -	0,08
9		+	1. - 2. - 3. - 4. -	0,07
10		+	1. - 2. - 3. -	0,08

Tabelle 9

Vergleich der Diphenyltri- (bzw. Di-) chloräthane mit den Diphenyldi- (bzw. Mono-) chloräthylen-Verbindungen

Nr.	Formel	Fliege	Nr.	Formel	Fliege
1 a		++	1 b		+
2 a		+++	2 b		++
3 a		+++	3 b		↑ bis ++
4 a		++	4 b		↑ bis ++
5 a		+++	5 b		- bis +
6 a		-	6 b		-
7 a		+++	7 b		++
			8 b		-

Tabelle 10  
Diphenylmonochloräthangruppe

Konstitution	Fliege		Ameise	Kornkäfer	Staublaus	Wanze	Küchenschabe
	erwachsene	Larve					
	++	-	+++	+++		++	++
	++	-	+++	+++		++	++
	++	-	+++	+++		+++	++
	++	-	++	+		+	++
	++	-	++	++		+ bis ++	++
	++ bis +++	-		+		- bis +	+
	+	--	++	+++		- bis +	- bis +
	+	--	- bis +	++		- bis +	- bis +

Tabelle 11  
Diphenyläthangruppe

Konstitution	Fliege		Ameise	Kornkäfer	Staublaus	Wanze	Küchenschabe
	erwachsene	Larve					
	++	-	+	++	+		- bis +
	++	-	+	+	++		- bis +
	++	-	- bis +	- bis +			++
	- bis +	-	++	+++	+++		++
	- bis +	--	- bis +	-	-		-
	++	++	+	++	++		+
	+	-	+++	+++	+++		-

lich wie auf dem Farbstoffgebiet anzubahnen, so daß allmählich Insektizide und andere Schädlingsbekämpfungsmittel mit einer Skala verschiedener Spezialeigenschaften zur Verfügung stehen werden.

In mancher Beziehung wird diese Entwicklung vielleicht auch eher vergleichbar sein derjenigen, welche die Arzneimittelsynthese seit einigen Jahrzehnten befolgt, und die S. FRÄNKEL in seinem Buch «Arzneimittelsynthese» (S. 9) charakterisiert:

Etwas auseinandergezogen und klarer lautet seine Darstellung: «Der Künstler sieht als sein Ziel nicht die sklavische Nachahmung der Natur an, welche die Kunst zur einfachen Reproduktion herabwürdigen würde. Er benützt vielmehr seine subjektive Anschauung vom Schönen, um Neues Schöne, welches die Natur in dieser Form nicht gerade bietet, aus sich heraus zu schaffen. Er schafft dies, wohl unter Benützung des Natürlichen, aber in einer neuen, dem Künstler eigentümlichen Art der Darstellung.

Ebenso muß der synthetische Chemiker neue Körperklassen, angeregt durch die Wirkungen in der Natur vorkommender Körper und geleitet von seinen chemischen und pharmakodynamischen Erkenntnissen, der wirksamen Gruppierungen schaffen.

Dabei darf auch seine Phantasie zum Worte kommen, gleich wie der Künstler aus der Betrachtung des ihm subjektiv schön Erscheinenden schöpft.»

Aber es ist natürlich heute vermessen, etwas voraussagen zu wollen, denn noch ist das neue Gebiet dunkel, und es wird noch Jahrzehnte geduldiger und mühsamer Kleinarbeit von Biologen und Chemikern erfordern, bis wir vielleicht einmal imstande sein werden, gewisse Zusammenhänge zwischen Konstitution und Wirksamkeit zu erkennen.

Es war sicher verfrüht, daß, nachdem kaum die insektizide Wirksamkeit von Dichlordiphenyl-tri-

chlor-äthan bekanntgeworden war und erst wenig experimentelles Material vorlag, bereits von verschiedenen Seiten Theorien über diese Zusammenhänge entwickelt worden sind. Diese mußten sich mangels geeigneter Grundlagen als unrichtig erweisen, und die weitere Entwicklung hat dies bestätigt.

Sogar der Wirkungsmechanismus von DDT bei der Vergiftung eines Insektes ist bei weitem noch nicht aufgeklärt. Es ist zwar mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, daß das Gift durch Sinnesorgane in den Insektenkörper eintritt und irgendwie den Nerven entlang wirkt, mit einfacheren Worten, daß Dichlor-diphenyl-trichlor-äthan ein Nervengift wie Pyrethrum ist. Was aber eigentlich den Tod verursacht, das ist heute noch nicht bekannt, trotzdem auf der ganzen Welt, besonders aber in Amerika und bei uns, sich zahlreiche Laboratorien um die Aufklärung be-

mühen. Das Problem wird nicht klarer dadurch, daß wir heute wissen, daß bestimmte Insekten wie die Bienen, die in ihren Stöcken eine höhere Temperatur entwickeln und vermutlich auch eine höhere Körpertemperatur als andere Insekten besitzen, bei diesen höheren Temperaturen unempfindlich gegen Dichlor-diphenyl-trichlor-äthan sind.

Das Gebiet der Schädlingsbekämpfung ist groß, und viele Probleme harren noch der Lösung. Für den Synthetiker hat sich ein neues Arbeitsgebiet aufgetan, das noch unerforscht und schwierig ist, aber doch die Hoffnung wach werden läßt, daß mit der Zeit weitere Fortschritte erreicht werden.

Daß es mir vergönnt war, auf diesem schwer verständlichen und scheinbar aussichtslosen Gebiet einen ersten Grundstein zu legen, erfüllt mich mit Dankbarkeit und Freude.

### Chronique Chronik Cronaca

#### *Vereinigung ehemaliger Chemiestudierender der Universität Basel*

Der Bericht über die Tätigkeit in den Jahren 1947 und 1948 darf mit dem erfreulichen Hinweis eingeleitet werden, daß unsere Vereinigung bereits auf ein zehnjähriges Bestehen zurückblicken kann, und es stellt sich die Frage, ob der Zweck wirklich erreicht worden ist, wie er in der Gründungsversammlung vom 4. Februar 1939 im Hörsaal der Chemischen Anstalt von den 67 Anwesenden gutgeheißen wurde, und der wie folgt lautet:

- a) den Zusammenhang der ehemaligen Chemiestudenten der Universität Basel zu wahren,
- b) die gemeinsamen Interessen zu pflegen,
- c) die Verbundenheit mit der *Alma Mater Basiliensis* aufrechtzuerhalten.

Rückblickend auf die ersten zehn Jahre, dürfen wir wohl feststellen, daß sich der größte Teil der Chemiestudierenden unserer Vereinigung angeschlossen und bei den jeweiligen Gelegenheiten die Verbundenheit mit der *Alma Mater Basiliensis*, und ganz besonders mit der Chemischen Anstalt und mit den Professoren der chemischen Disziplinen, bekundet hat. So sei erinnert an die Feier, die unter unserer offiziellen Beteiligung zu Ehren von Herrn Prof. Dr. FR. FICHTER, anlässlich seines siebenzigsten Geburtstages vom 6. Juli 1939, durchgeführt wurde. Es sei erinnert an das fünfzigjährige Doktorjubiläum von Herrn Prof. Dr. H. RUPE vom 11. November 1939, und ganz besonders an die von der Vereinigung am 24. November 1941 durchgeführte Festsitzung zu Ehren des fünfundsiebzigsten Geburtstages von Herrn Prof. RUPE. Bei jenem Anlasse durften wir ein von Kunstmaler SCHILL. in Kerns gemaltes Porträt des Gefeierten der Organisch-Chemischen Anstalt übergeben.

Die Verbundenheit unserer Vereinigung mit den Lehrkörpern der Chemischen Anstalt durften wir auch am 25. Februar 1944 zum sechzigsten Geburtstag von Herrn Prof. Dr. P. RUGGLI und wiederum am 6. Juli 1944 zum fünfundsiebzigsten Geburtstag unseres hochverehrten Prof. FICHTER zum Ausdruck bringen. Vom gleichen Geist getragen wurde auch die von der Vereinigung am 23. November 1946 im Binninger Schloß veranstaltete Feier an-

lässlich des achtzigsten Geburtstages von Herrn Prof. RUPE.

Unsere Vereinigung hat auch frühzeitig zu allen Fragen, die das Interesse des Chemikers berührten, Stellung bezogen. So haben wir im Herbst 1943 zu den in der Augustnummer der «Schweizerischen Chemiker-Zeitung und Technik-Industrie» erschienenen Ausführungen über die Frage der Titel- und Berufsbezeichnung für den Chemiker, nach reiflicher Prüfung in dieser unstrittenen Frage, unsere Auffassung umschrieben und unsere Vorschläge als Grundlage für eine weitere Diskussion dem Schweizerischen Chemikerverband zur Verfügung gestellt. Wir haben damals die in der «Chemiker-Zeitung» empfohlene Aufteilung der chemischen Berufe nach sieben Definitionen abgelehnt und die folgende Dreiteilung vorgeschlagen:

**Chemiker** = Absolvent einer Universität oder technischen Hochschule. Der Berufsbezeichnung ist gegebenenfalls noch der Titel (Dr. phil., Dr. der technischen Wissenschaften, dipl. Ing.-Chem. usw.) heizufügen.

**Chemotechniker** = (Chemietechniker) = Absolvent einer technischen Mittelschule (Technikum Winterthur usw.). Besitzt der Absolvent das reguläre Abschlußdiplom, so würde er sich dipl. Chemotechniker nennen.

**Laborant** = chemische Hilfskraft, die sich ihre Berufsausbildung in erster Linie durch Anlernung in der Praxis, eventuell ergänzt durch Berufskurse, erworben hat. Hat dieser eine Lehrabschlussprüfung im Sinne des vor kurzem in Kraft getretenen Gesetzes bestanden, so würde er sich dipl. Laborant nennen.

Die Vereinigung hat, unserer Zweckbestimmung entsprechend, die gemeinsamen Interessen zu pflegen, auch die Frage der Stellenvermittlung aufgegriffen. Wir konnten in dieser schwierigen und heiklen Angelegenheit nur bescheidene Erfolge erzielen. Wir dürfen aber mit Genugtuung erwähnen, daß unsere Bemühungen von den Basler Chemiefirmen nicht nur verstanden, sondern auch warm begrüßt worden sind.

Weiterhin wurde der wichtige Fragenkomplex über die Reorganisation des Chemiestudiums an unserer Universität bereits im Herbst 1945 aufgegriffen, von einer besonderen Studienkommission mit erschöpfender Gründlichkeit

bearbeitet und alle Aspekte, getragen von großer Verantwortung, geprüft. Die umfassenden Erhebungen und Arbeiten führten zu einem ersten Memorandum betreffend die Studienverhältnisse an der Universität Basel im Vergleich zu denen der übrigen schweizerischen Hochschulen, das am 16. Januar 1946 den verschiedenen zuständigen Stellen eingereicht worden ist. Wir durften schon vor zwei Jahren mit Genugtuung anerkennen, daß die Schlußfolgerungen des Memorandums von den interessierten Kreisen begrüßt und als richtig befunden wurden. So haben sich die Verhältnisse an der Chemischen Anstalt in dem von uns angestrebten Sinne entwickelt. Das zeigte sich auch darin, daß außer dem Ordinarius für organische Chemie (Herr Prof. Dr. T. REICHSTEIN) ein Ordinarius für die Farbstoffchemie bestimmt und Herr Prof. Dr. R. WIZINGER an das neue Farbinstitut berufen worden ist. Der damals besonders kritisierte Mangel an Assistenten konnte dank der kräftigen Unterstützung seitens der Herren Professoren behoben und die Zahl der Assistentenstellen ganz bedeutend erhöht werden.

Die Kommission (Dr. F. DOBLER, Präsident, Dr. V. KARTASCHOFF, Vizepräsident, Dr. PANIZZON, Kassier, Dr. BUESS und Dr. RATTI, Aktiare, Dr. TH. BECK, Dr. P. BERNOULLI und Dr. R. GUNST, Beisitzer) hat die Geschäfte der Vereinigung in sechs Sitzungen besprochen und erledigt, wobei die Beratungen im Schoße des Ausschusses zum Studium des Chemieunterrichtes an der Universität Basel nicht gezählt sind.

Der Mitgliederbestand hält sich im großen und ganzen auf konstanter Höhe. Mit einem kleinen Zuwachs zählen wir heute 186 eingeschriebene (oder zahlende) Mitglieder. Wir haben schon bei früheren Gelegenheiten darauf hingewiesen, daß wir großen Wert darauf legen, die im Ausland wohnenden Chemieabsolventen von Basel unserer Organisation angeschlossen zu wissen. Wir sind unseren Mitgliedern dankbar, die uns solche Adressen melden, damit wir die Beziehungen mit diesen wiederaufnehmen und pflegen können.

In den letzten zwei Jahren haben wir durch den Tod zwei Mitglieder verloren, die seit der Gründung dem Verein angehört und unseren Bestrebungen ihr aktives Interesse entgegenbrachten. Es sind dies Herr Dr. KAPPELER, der den meisten von uns als talentierter Chemielehrer an der früheren Oberen Realschule und später am Mathematisch-naturwissenschaftlichen Gymnasium die ersten Grundbegriffe der Chemie beibrachte, und noch mehr, gar manchen von uns für diese Wissenschaft begeisterte, und Herr Dr. MAX RONUS, einer der ersten Doktoranden von Herrn Prof. RUPE, der nach Ende des Ersten Weltkrieges seine Stelle in der Agfa (Berlin) aufgab, um die Leitung des Azo-Betriebes in der J. R. Geigy AG. Basel zu übernehmen, wo er zum Prokuristen befördert wurde.

Über die in der abgelaufenen Vereinsperiode stattgefundenen Veranstaltungen kann folgendes berichtet werden:

Dank persönlicher Beziehungen des Präsidenten zu Herrn Dr. JOSEPH RISI, Professor in Quebec (Kanada), der sich im Sommer 1947 in seiner alten Heimat aufhielt, konnte dieser für einen Vortrag gewonnen werden über das Thema: «Neue Prozesse auf dem Gebiete der Petroleumverarbeitung als moderne Grundlage der organischen Großindustrie Amerikas». Der am 28. August 1947 gehaltene Vortrag ist in *Chimia* 1, 239 (1947) *in extenso* erschienen.

Ein weiterer Vortragsabend vom 12. März 1948 galt dem Thema «Unfälle und Berufskrankheiten in der chemischen Industrie». In die Behandlung dieses Stoffes teilten sich als Referenten Herr Dr. A. EBERT, Chemiker, Basel, über Unfälle beim chemischen Arbeiten und Dr. med. A. JORDI, Gewerbarzt, Zürich, über Erkennung und Verhütung von Berufskrankheiten.

Zu einer Besichtigung der Tonwaren-Fabrik Laufen AG. in Laufen hat sich am 13. November 1948 eine stattliche Zahl unserer Mitglieder mit Angehörigen eingefunden.

Schließlich darf noch erwähnt werden, daß wir bei der Behandlung und Abstimmung über den Erweiterungsbau der Chemischen Anstalt im Großen Rat unseren Einfluß geltend gemacht und die maßgebenden Vertreter der Behörde von der Notwendigkeit des Bauvorhabens zu überzeugen versucht haben. Unsere Anliegen sind von unserem Mitglied, Großrat Dr. A. KLEIBER, vertreten worden.

Damit sind wir zum Schluß dieses kurzen Tätigkeitsberichtes gekommen. Der scheidende Präsident erfüllt nicht nur eine Pflicht, sondern auch ein persönliches Bedürfnis, allen Mitgliedern für ihre Treue und ganz besonders seinen Kollegen in der Kommission für ihre stets bereitwillige Unterstützung und für ihre freundschaftliche Mitarbeit zu danken. Er gibt der Hoffnung Ausdruck, daß es der neuen Kommission gelingen möge, auch im zweiten Jahrzehnt eine stetige Aufwärtsentwicklung herbeizuführen und unsere Vereinigung zu einer Institution auszubauen, die aus dem Basler Chemie- und Universitätsleben nicht mehr wegzudenken ist.

F. DOBLER

An der Generalversammlung vom 29. April 1949 wurde die Kommission mit Dr. R. GUNST, Präsident, Dr. P. BERNOULLI, Dr. H. BUESS, Dr. F. DOBLER, Dr. E. ISELIN, Dr. J. OSTERTAG und Dr. L. PANIZZON neu bestellt.

#### Photographische Konferenz in Zürich

6.—9. April 1949

In dem Bestreben, die vor dem Kriege sehr regen Beziehungen zwischen der photographischen Forschung aller Nationen wieder anzuknüpfen, hatte Prof. HAUTOT (Liège) bereits im vergangenen Jahre eine kleine Anzahl Kollegen zu einer photographischen Konferenz in Lüttich eingeladen. Dieses Jahr gelang es, dank der Initiative von Prof. JOHN EGGERT, Vorstand des Photographischen Institutes der Eidgenössischen Technischen Hochschule, und dank der Großzügigkeit des Eidgenössischen Schulrates und der schweizerischen photographischen, optischen, chemischen und graphischen Industrie, in Zürich eine sehr repräsentative photographische Konferenz zusammenzubringen mit 75 Teilnehmern aus neun Ländern (Amerika, Belgien, Deutschland, England, Frankreich, Italien, Österreich, Spanien und der Schweiz).

Im Namen der Eidgenössischen Technischen Hochschule begrüßte alt Rektor TANK die Gäste. Sodann sprach Prof. EGGERT einige einleitende Worte, erinnerte vor allen Dingen an die photographischen Kongresse der Vorkriegszeit und zeigte einen Film von dem 1931 in Dresden abgehaltenen internationalen Kongreß, hauptsächlich als *in memoriam* für die in der Zwischenzeit verstorbenen Kollegen.

Über das reich ausgestattete wissenschaftliche Programm werden wir an anderer Stelle berichten. Es wurden etwa dreißig Referate und Mitteilungen aus verschiedenen Gebieten der wissenschaftlichen und angewandten Photographie vorgetragen, so über die einschlägigen chemischen Eigenschaften der Gelatine, Einzelheiten über die Herstellung der Emulsion, neuere Anschauungen über die Entstehung des latenten Bildes, das Wesen der Körnigkeit vom physikalischen und psychologischen Standpunkt, Diskussion über alle Größen, welche für das Auflösungsvermögen der Schichten entscheidend sind, Entwickler, Entwicklungsvorgang u. a. m. Erfreulich war, daß jeweils reichlich Zeit blieb, die vorgetragene Materie eingehend zu diskutieren.

Dr. MITCHELL überbrachte im Auftrag von Prof. MOTT die Einladung zu einer kommenden Jahr in Bristol abzuhaltenden internationalen Konferenz.

F. HERZOG

*Ehrungen.* Die Universität Lüttich hat PAUL NIGGLI, Professor an der ETH und an der Universität Zürich, den Titel eines Ehrendoktors verliehen.

Die französische chemische Gesellschaft hat dem Leiter des Organisch-chemischen Instituts der Universität Bern, Prof. Dr. R. SIGNER, die LAVOISIER-Medaille verliehen in Anerkennung seiner Forschungen auf dem Gebiete der makromolekularen Stoffe (Cellulosen, Eiweiß, Kunstharze).

*Wahlen und Beförderungen.* Der Bundesrat hat als Nachfolger von Vizedirektor A. MARET, der in den Ruhestand getreten ist, Dr. jur. V. KÜHNE, Fürsprecher, zum Vizedirektor der Alkoholverwaltung gewählt.

Zu Mitgliedern der Aufsichtskommission des Technikums Winterthur wurden gewählt: Prof. Dr. K. HOFACKER, Professor an der ETH, H. PUPPIKOFER, Direktor der Maschinenfabrik Oerlikon, P. SCHILD, Direktor der Telefonverwaltung Zürich, und M. E. TRECHSEL, Direktor der Gebrüder Sulzer AG.

Dr. RAOUL VIOLLIER †

Am 6. Juni 1949 starb im Alter von 64 Jahren Dr. RAOUL VIOLLIER, Kantonschemiker von Basel, Lektor für Lebensmittelchemie und Vorsteher des Laboratoriums für angewandte Chemie der dortigen Universität. Der Verstorbene, der sich durch seinen lebhaften Geist und sein gewinnendes, von feinem Takt geleitetes Wesen auszeichnete, bearbeitete insbesondere mit vollem Erfolg den Chemismus des Verderbens von Ölen und Fetten. Diese Untersuchungen waren während des Krieges für unser Land im Hinblick auf die Vorratshaltung von größter Bedeutung. In Anerkennung seiner wissenschaftlichen Tätigkeit wurde er von der Société de Bromatologie in Madrid zum Ehrenmitglied ernannt. Dr. VIOLLIER war auch Präsident der schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie und gehörte verschiedenen Fachkommissionen an.

**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/Calssier: W. Burri, Spitalstraße 15, Luzern  
Sekretär/Secrétaire: Dr. Franz Moser, Hausen-Brugg  
Geschäftsstelle und Stellenvermittlung/Bureau

et Service de Placement: Rechtsanwalt E. A. Dünkelberg, Seefeldstraße 8, Zürich 8, Telefon 32 90 69

Beitritts-Anmeldungen und Adressen-Änderungen sind an den Sekretär zu richten. Jahresbeitrag Fr. 15.—, Studenten Fr. 8.—, Firmenmitglieder mindestens Fr. 25.—. Abonnementsbestellungen von Nichtmitgliedern auf die *Chimia* sind an die Administration, H. R. Sauerländer & Co. in Aarau, erbeten.

Les demandes d'admission et avis de changement d'adresse sont à envoyer au Secrétaire. Cotisation annuelle fr. 15.—, étudiants fr. 8.—, membres collectifs au moins fr. 25.—. Les demandes d'abonnement à *Chimia*, pour les non-membres, sont à adresser à l'Administration, H. R. Sauerländer & Co. à Aarau.

**Protokoll über die Generalversammlung 1949**

Samstag, den 30. April 1949

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Bern

Geschäftliche Sitzung

Der Präsident, Herr Prof. Dr. H. MOHLER, eröffnete die Sitzung um 14 Uhr und führte aus: Nachdem sich Herr Dir. Dr. PAUL MÜLLER, NOBEL-Preisträger für Medizin, in verdankenswerter Weise bereit erklärt hatte, seinen NOBEL-Vortrag in unserem Verband zu wiederholen, wurde die diesjährige Generalversammlung wieder einmal nach Bern verlegt, um möglichst vielen Mitgliedern die Teilnahme zu ermöglichen. Die Vorbereitung der Generalversammlung erfolgte vor allem in Verbindung mit den Herren Prof. Dr. W. FEITKNECHT, Dr. M. LÜTHI und Rechtsanwalt E. A. DÜNKELBERG. Ihnen sowie unserem verehrten Referenten, Herrn Dir. Dr. PAUL MÜLLER, gebührt unser besonderer Dank.

Die Generalversammlung wurde bereits am 15. März in der *Chimia* angekündigt. In der Nummer vom 15. April, die schon vor diesem Datum versandt wurde, erfolgte eine zweite Anzeige in deutscher und in französischer Sprache unter Bekanntgabe der Traktandenliste. Außerdem erhielten alle Mitglieder mit Datum vom 8. April eine persönliche Einladung mit der Rechnungsaufstellung für Verband und *Chimia* zugestellt. Die statutarischen Bestimmungen für die Einladung zur Generalversammlung sind somit erfüllt und die Generalversammlung ist beschlußfähig. Sie gilt hiermit als eröffnet. Namens des Vorstandes heiße ich Sie herzlich willkommen. Es sind 22 Mitglieder anwesend. Der Bestand erhöhte sich während der Versammlung auf 40.

Als Stimmzähler werden gewählt die Herren P.-D. Dr. A. BÜRGIN und Prof. Dr. A. STIEGER.

Die in der *Chimia* mitgeteilte Traktandenliste wird genehmigt.

**1. Bericht des Präsidenten**

Protokoll über die Generalversammlung 1948. Das Protokoll wurde in *Chimia* Nr. 5 vom 15. Mai 1948 veröffentlicht. Schriftliche Einwände sind nicht erfolgt. Nachdem auch an der Generalversammlung keine Einwände erfolgten, gilt es als genehmigt.

Geschäfte aus dem Vorjahr. Der Vorstand übernahm von der Generalversammlung 1948 nachfolgende Geschäfte. 1. Er wurde beauftragt zu prüfen, ob und in welchem Umfang die Rechnung zu publizieren sei. In der Sitzung vom 30. Mai beschloß er, die Rechnungen für Verband und *Chimia* mit der Einladung zur Generalversammlung zu publizieren. Die Mitglieder erhielten die Rechnungsaufstellung für 1948 mit der Einladung zur Generalversammlung zugestellt. 2. Die Generalversammlung übertrug dem Vorstand auf Grund der Referate der Herren Ing. H. HARRY und Dr. A. FERRERO die Aufgabe, eine Chemiker-Kammer zu schaffen und sie dem Zweckverband wissenschaftlicher und technischer Berufe einzugliedern. Diese Frage wird unter Traktandum 6 behandelt werden. 3. Der Vorstand wurde ermächtigt, eine Geschäftsstelle zu schaffen und sie nebenamtlich einem Rechtsanwalt zu übertragen. Die Eröffnung der Geschäftsstelle erfolgte am 1. Oktober 1948, und es wurde Herr Rechtsanwalt E. A. DÜNKELBERG, Seefeldstraße 8, Zürich 8, damit beauftragt. Ihm liegt auch die Stellenvermittlung ob. Der bezügliche Beschluß des Vorstandes wurde in *Chimia* Nr. 10 vom 15. Oktober publiziert.

Konstituierung des Vorstandes. In der Sitzung vom 30. Mai beschloß der Vorstand, die bisherige Chargenverteilung beizubehalten. Gemäß Beschluß der Generalversammlung 1948 übernahm Herr R. MEIER bis zur Schaffung der Geschäftsstelle die Stellenvermittlung. Herr

Dr. P. LANZ steht dem Präsidenten zur Bearbeitung grundsätzlicher Fragen zur Verfügung, ebenso Herr Dr. M. LÜTHI, der den Präsidenten auch in seinen Arbeiten für die Chimia unterstützt.

**Sitzungen und Besprechungen.** Der Vorstand hielt im Berichtsjahr zwei Sitzungen ab, am 28. Februar zur Vorbesprechung der Traktanden für die Generalversammlung 1948 und am 30. Mai zur Konstituierung. Die wichtigsten Beschlüsse dieser Sitzung wurden in Chimia Nr. 7 vom 15. Juli publiziert. Am 27. November nahmen Präsident, Vizepräsident und Leiter der Geschäftsstelle an einer Besprechung in Bern mit dem Präsidenten der Titelschutzkommission, Herrn Ing. H. HÄRRY, teil, und am 10. Dezember hatte der Präsident in Bern eine Besprechung mit Herrn Dir. SCHWANDER vom BIGA. In beiden Fällen stand die Chemiker-Kammer zur Diskussion.

**Mitgliederbestand.** Im Berichtsjahr verzeichnete der Verband 112 Eintritte und 14 Austritte, so daß der Stand am 31. Dezember 1948 782 betrug, gegenüber 684 im Vorjahr. Leider verloren wir durch den Tod die Herren HENRI PELET, Dr. KURT SCHWARZENBERG und R. STÜSSI. Die Versammlung ehrt die Verstorbenen durch Erheben von den Sitzen.

Vom 1. Januar 1949 bis 31. März 1949 sind weitere 48 Neueintritte zu verzeichnen, womit der Mitgliederbestand auf 830 angestiegen ist.

Einzelnen Mitgliedern unseres Verbandes wurden im Berichtsjahr große Ehrungen zuteil: Herr Dir. Dr. PAUL MÜLLER erhielt den NOBEL-Preis für Medizin zugesprochen, Herr Prof. Dr. T. REICHSTEIN wurde mit dem MARCEL-BENOIST-Preis ausgezeichnet, während Herr Prof. Dr. H. PALLMANN vom Bundesrat zum Präsidenten des Schweizerischen Schulates ernannt wurde. Der Verband gab seiner großen Freude an diesen Ehrungen durch in der Chimia publizierte Glückwunschsadressen zum Ausdruck.

**Zeitschriftenfonds.** Die Basler IG (Firmen Ciba, Sandoz, Geigy) überwies uns wieder einen Beitrag. Die Firma Sauerländer schrieb uns einen Betrag gut und besorgte auch im Berichtsjahr die Administration kostenlos. Sämtliche Beträge wurden dem Zeitschriftenfonds zugewiesen. Einzelheiten ergeben sich aus den Berichten des Kassiers. Der Schweizerische Chemiker-Verband ist den erwähnten Firmen für ihre wertvolle Unterstützung zu großem Dank verpflichtet.

**Beziehungen zu anderen Gesellschaften.** Der Präsident nahm an der Jahresversammlung der Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie in Sitten teil. Am 30. April wohnte er in Zürich einer Konferenz zwischen Delegationen des SIA und des Schweizerischen Techniker-Verbandes zur Diskussion der Berufsordnung bei und wirkte am 19. Juni an einer vom BIGA in Olten veranstalteten Konferenz mit interessierten Fachverbänden zur Diskussion des Entwurfes für ein neues Laboranten-Prüfungsreglement mit. An letzterer vertrat er erneut den Standpunkt, daß der Laborant als Gehilfe des ausgebildeten Chemikers zu betrachten sei. Teils wegen Kollision mit eigenen Veranstaltungen, teils wegen Zeitmangels war es uns leider nicht möglich, den freundlichen Einladungen zum 1. Kongreß der italienischen chemischen Stände, zum internationalen Kongreß für Industrielle Chemie sowie zur Generalversammlung des Schweizerischen Techniker-Verbandes Folge zu geben. Den einladenden Organisationen übermittelten wir unsere Wünsche für eine erfolgreiche Tagung auf schriftlichem Wege.

**Werkbesichtigung.** Am 29. Mai fand eine von Herrn Dr. M. LÜTHI in verdankenswerter Weise organisierte Besichtigung der Cellulosefabrik Attisholz statt, an welcher über 60 Mitglieder teilnahmen. Über diese Exkursion erschien ein Bericht in Chimia Nr. 7 vom 15. Juli.

**Korrespondenzen.** Die Arbeitslast, die schon im letzten Berichtsjahr kaum zu bewältigen war, erfuhr im Jahre 1948 eine weitere Steigerung. Sie war nur durch tatkräftige Unterstützung seitens der Herren im Vorstand, Frau VON KRAEWEL, Herrn HEINZ SAUERLÄNDER und seinen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen sowie Herrn SCHÜRMMANN der Firma Mosse zu bewältigen. Seit der Eröffnung der Geschäftsstelle trat eine gewisse Entlastung ein. Es ist mir ein großes Bedürfnis, allen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen für die große Unterstützung verbindlichst zu danken.

Herr Dr. FERRERO spricht dem Präsidenten den Dank der Generalversammlung für die im Berichtsjahr geleistete Arbeit aus. Hierauf wird der Bericht ohne Diskussion genehmigt.

## 2. Bericht des Kassiers und der Revisoren

Betriebsrechnung des Verbandes und der Chimia sowie die Bilanz wurden den Mitgliedern mit der Einladung zur Generalversammlung zugestellt. Der Bericht der Revisoren wird von Herrn Dr. JAAG verlesen mit dem Antrag der Déchargeerteilung an den Kassier. Ferner stellt er den Antrag, die Entschädigung des Kassiers auf mindestens Fr. 700.— zu erhöhen. Der Präsident beantragt, die Entschädigung ab 1. Januar 1949 mit Einschluß der Arbeit für die Chimia auf Fr. 1000.— jährlich festzusetzen, welchem Antrag Herr Dr. JAAG zustimmt.

Der Bericht des Kassiers und der Herren Revisoren wird unter Verdankung der geleisteten Arbeit genehmigt und dem Kassier Décharge für das Jahr 1948 erteilt. Die Entschädigung des Kassiers wird im Sinne des Antrages JAAG-MOHLER mit Wirkung ab 1. Januar 1949 auf Fr. 1000.— festgesetzt.

## 3. Jahresbeitrag

Der Vorstand schlägt vor, an den bisherigen Jahresbeiträgen festzuhalten, d. h. für

ordentliche Mitglieder Fr. 15.—,  
Firmenmitglieder mindestens Fr. 25.—,  
studierende Mitglieder Fr. 8.—.

Der Antrag wird von der Generalversammlung zum Beschluß erhoben.

## 4. Bericht über die Geschäftsstelle und die Stellenvermittlung

Bis Ende Februar wurde die Stellenvermittlung von Herrn Dr. E. SCHEURER und ab 1. März bis 30. September von Herrn R. MEIER besorgt. Am 1. Oktober wurde die Stellenvermittlung in die neu geschaffene Geschäftsstelle eingegliedert. Nach dem Bericht von Herrn Rechtsanwalt E. A. DÜNKELBERG betrug die Zahl der Stellensuchenden am Anfang des Berichtsjahres 62 Chemiker und Chemikerinnen, reduzierte sich vorübergehend auf 37 und stieg auf Ende des Jahres wieder auf 51 Stellensuchende an. Versandt wurden 21 Stellenbulletins mit insgesamt 181 Stellen. Die Geschäftsstelle intervenierte mit Erfolg in einer Eingabe an das BIGA in der Frage der Zulassung ausländischer Chemiker.

Die Generalversammlung stimmte dem Bericht unter bestem Dank für die geleistete Arbeit zu.

## 5. Chimia

Der Präsident der Redaktionskommission, Herr Prof. MOHLER, führte aus: Die Gestaltung der Chimia hat im zweiten Jahr zwei Änderungen erfahren. Die Schweizerische Gesellschaft für chemische Industrie erklärte sich auf unsere Anfrage hin bereit, unter der Rubrik «Wirtschaft» regelmäßig über die Aspekte der schweizerischen Chemiewirtschaft und ihre Zusammenhänge zu berichten. Die Patentrubrik wurde im Einvernehmen mit Redaktions-

kommission und Vorstand in der Weise umgestaltet, daß anstelle der bisherigen teilweisen Wiedergabe von Patentlisten Übersichtsreferate von Mitarbeitern des Patentamtes publiziert werden. Der Vorstand ist den Herren des Sekretariates der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie und des Patentamtes für ihre Mitarbeit zu großem Dank verpflichtet.

Die Redaktionskommission hielt am 28. Februar in Genf eine Sitzung ab. Zu unserer großen Freude hat sich Herr Prof. Dr. H. PALLMANN, Präsident des Schweizerischen Schulrates, bereit erklärt, weiterhin in der Redaktionskommission der *Chimia* mitzuarbeiten.

Die Herren der Redaktionskommission unterstützen den Präsidenten in wirksamer Weise, teils durch persönliche wissenschaftliche Beiträge oder durch Vermittlung von Arbeiten, teils durch die Begutachtung eingesandter Arbeiten und Anträge. Herr Dr. SCHWEIZER bearbeitete wieder die Rubrik «Referate», ausgenommen den analytischen Teil, der in den Händen von Herrn Dr. H. FORSTER liegt; z. T. bearbeitete er auch die Rubrik «Wirtschaft», Herr Dr. M. LÜTHI legte wiederum das Inhaltsverzeichnis an und besorgte ab Juli anstelle von Herrn R. MEIER die Berechnung der Zeilenhonorare. Schwierigkeiten bereitete es dem Präsidenten, Buchbesprechungen innert nützlicher Frist zu erhalten, so daß er wiederholt selbst in die Lücke springen mußte. Herr HEINZ SAUERLÄNDER und seine Mitarbeiter und Mitarbeiterinnen trugen ebenfalls wesentlich zur Entlastung des Präsidenten bei. Für diese Unterstützung spreche ich den Herren und Damen den verbindlichsten Dank aus.

Trotz der vielen Hilfe lastete auf dem Redaktionspräsidenten eine ungeheure Arbeitslast, die vor allem auf die viele Kleinarbeit, die die Redaktion einer Zeitschrift mit sich bringt, zurückzuführen ist. Eine wirksame Entlastung des Präsidenten durch eine Hilfskraft, die ihm wöchentlich stundenweise zur Verfügung steht, ist unerlässlich geworden.

Der Bericht wird ohne Diskussion genehmigt.

### 6. Chemiker-Kammer

Der Präsident führte einleitend aus: Anlässlich der Generalversammlung 1948 in Genf unterbreitete uns Herr Ing. H. HÄRRY, Präsident der Titelschutzkommission, den Entwurf einer Ordnung wissenschaftlicher und technischer Berufe, der nicht nur von der von Herrn HÄRRY präsidierten Kommission, sondern auch von den Zentralvorständen verschiedener Berufsverbände als eine brauchbare Basis für die anzustrebende Ordnung auf dem Gebiete des Ingenieur-, Architekten-, Chemiker- und Technikerberufes angesehen wurde, und es war zu erwarten, daß die beiden maßgebenden Verbände, die am Entwurf mitgearbeitet hatten, der Schweizerische Ingenieur- und Architekten-Verein und der Schweizerische Techniker-Verband, ihm zustimmen würden. Unter dieser Voraussetzung beschloß unsere Generalversammlung in Genf einstimmig, den Vorstand zu beauftragen, eine eigene Kammer zu schaffen und sie der geplanten Dachorganisation einzugliedern.

Während der Schweizerische Techniker-Verband während der Generalversammlung 1948 dem Entwurf zustimmte, aber gleichzeitig den Untertitel «Vereinigung von Technikern, Ingenieuren und Architekten» für seinen Verband einführte, lehnte ihn die Delegiertenversammlung des Schweizerischen Ingenieur- und Architektenvereins am 23. Oktober mit 68 gegen 20 Stimmen, bei 15 Stimmenthalten, ab. Nachher wurde folgende Resolution gefaßt: «Die Delegiertenversammlung des SIA begrüßt und anerkennt die verdienstvollen Anstrengungen zur Schaffung einer wirksamen und verbindlichen Ordnung, die dem gegenwärtigen Mißbrauch von Titeln und Berufsbezeichnungen in der Technik und Baukunst klare Normen ent-

gegensetzt. Sie sieht in einer mit anderen interessierten Berufsverbänden vereinbarten Ordnung die für schweizerische Verhältnisse mögliche Lösung. Mit Rücksicht auf die von beiden schweizerischen Technischen Hochschulen und von einigen Sektionen des SIA zum gegenwärtig vorliegenden Ordnungsentwurf vorgebrachten Abänderungsbegehren wird das CC beauftragt zu versuchen, in neuen Verhandlungen mit den interessierten Berufsverbänden berechnete Änderungen im Ordnungsentwurf vorzunehmen und über das Resultat der Verhandlungen Bericht zu erstatten.»

Für die Ablehnung wurden vor allem zwei Gründe angeführt: Man glaubte, den Technikern zu weit entgegengekommen zu sein, andererseits würde der Entwurf, wie schon aus der Resolution hervorgeht, die Einwände der beiden Technischen Hochschulen ungenügend berücksichtigen.

Es ist in Erinnerung zu rufen, daß der Chemiker-Verband deshalb so rasch entschlossen war, an der geplanten Dachorganisation mitzuarbeiten, weil unser Vizepräsident, Herr Dr. FERRERO, unabhängig von den Bestrebungen des SIA und des Techniker-Verbandes, die Schaffung einer Chemiker-Kammer beantragt hatte. Trotzdem standen wir durch die Rückweisung der Ordnung vor einer völlig neuen Situation, da wir bei der Realisierung der Ordnung auf weitgehend durchgearbeitete Vorlagen hätten greifen können, während wir nun den Weg selbst suchen müssen, denn bis zum Vorliegen eines neuen Ordnungsentwurfes dürften mehrere Jahre vergehen.

Der Vorstand kam mit nur einer Gegenstimme zur Auffassung, daß der Beschluß der letztjährigen Generalversammlung, eine schweizerische Chemiker-Kammer zu schaffen, wegen des vorläufigen Scheiterns der Bemühungen um eine Dachorganisation wissenschaftlicher und technischer Berufe nicht hinfällig geworden sei und der vom Schweizerischen Chemiker-Verband eingeschlagene Weg weiter verfolgt werden sollte. Von Herrn Rechtsanwalt DÜNKELBERG wurden drei Entwürfe ausgearbeitet, die den Weg zur Schaffung einer Schweizerischen Chemiker-Kammer zeigen.

Durch eine Schweizerische Chemiker-Kammer würde unser Verband in besserem Maße als bisher in der Lage sein, als eigentlicher Berufsverband in Erscheinung zu treten. Daß er diese Funktion nicht voll erfüllt, erhellt aus folgenden Tatsachen: Trotzdem wir Absolventen von Techniken in unseren Verband aufgenommen haben, wurde in Basel ein Verband von Technikern-Chemikern gegründet. Offenbar sind die Technikern-Chemiker der Ansicht, der Schweizerische Chemiker-Verband vertrete ihre Interessen nur ungenügend. Andererseits gehören die meisten Chemiker von Basel und Umgebung, es sind dies vorwiegend Hochschulchemiker und es dürften gegen 800 sein, mehrheitlich unserem Verband nicht an. Es ist also auch für einen Hochschulchemiker keine Selbstverständlichkeit (und vielleicht auch keine Notwendigkeit) unserem Verband anzugehören, im Gegensatz zu den Ärzten, Ingenieuren, Architekten, Rechtsanwälten u. a., die ohne Mitgliedschaft im Berufsverband außerhalb ihres Standes stehen würden.

In einer großen Sektion des SIA wurde behauptet (ich stütze mich auf die Schweizerische Bauzeitung), daß auch im Chemiker-Verband die Gefahr des Dominierens der Techniker bestehe. Unser Verband erfüllt somit seine Aufgaben als Berufsverband in doppelter Hinsicht nur ungenügend.

Wenn wir auf der einen Seite heute noch kein reiner Berufsverband sind, werden wir auf der anderen Seite vom Conseil de la Chimie Suisse als Berufsverband betrachtet und es ist uns daher verunmöglicht, diesem Ver-

band der Schweizerischen Chemischen Gesellschaften beizutreten. In diesem unklaren Verhältnis darf ein Verband, der in bezug auf den Mitgliederbestand der Tausendergrenze zustrebt, nicht weiter verharren. Die im Verband der Schweizerischen Chemischen Gesellschaften vereinigten Organisationen erfüllen ihre Aufgabe vollauf, besonders auch in wissenschaftlicher Hinsicht, und es besteht daher durchaus kein Anlaß, unsern Verband zu einem Konkurrenzunternehmen gegenüber diesen Verbänden zu gestalten. Was hingegen in der Schweiz fehlt, ist ein Berufsverband im engeren Sinne für Chemiker, der nicht nur die Standesinteressen vertritt, sondern auch die Fortbildung des Chemikers fördert. Letzterem Zweck dient die *Chimia*. Eine bessere Wahrung der Standesinteressen als bisher erreichen wir durch die Schaffung einer schweizerischen Chemiker-Kammer.

Unser Ziel sollte sein, die Interessen und Ziele der schweizerischen Chemiker in ihrer Gesamtheit zu fördern und den Zusammenhalt von Hochschulchemikern und Technikumschemikern zu stärken, andererseits darf es nicht Aufgabe des Schweizerischen Chemiker-Verbandes sein — und als Hochschuldozent dürfte ich dazu zuallerletzt die Hand bieten —, die von Hochschulen und Techniken angestrebten Ausscheidungen ihrer Interessensphären und Bildungsziele zu verwischen. Dies würde durch die Schaffung von einer Kammer mit Sektionen für Hochschulchemiker und Technikumschemiker verhindert. Die Sektionen würden für gemeinsame Fragen gemeinsam tagen, während verschiedenartig gelagerte Probleme getrennt behandelt würden gemäß dem im Entwurf von Herrn HARRY vertretenen Prinzip.

Man kann sich fragen, ob es nicht zweckmäßiger wäre, mit der Schaffung der Chemiker-Kammer zuzuwarten, bis ein neuer Entwurf der Titelschutzkommission vorliegt. Abgesehen davon, daß dies noch Jahre dauern würde, verbliebe der Chemiker-Verband in der Zwischenzeit in der skizzierten unklaren Stellung; andererseits stärken wir durch ein selbständiges Vorgehen unsere Position gegenüber den in der Titelschutzkommission maßgebend vertretenen Berufsverbänden.

Anschließend referierte Herr Rechtsanwalt DÜNKELBERG über die von ihm in Verbindung mit dem Vorstand ausgearbeiteten Entwürfe zur Schaffung einer Schweizerischen Chemiker-Kammer mit Sektionen für Hochschulchemiker und Technikumschemiker. Nach gewalteter Diskussion erhielt der Vorstand von der Generalversammlung einstimmig die Kompetenz, je eine Spezialkommission für Hochschulchemiker bzw. Technikumschemiker zur Mitarbeit an

den vorliegenden Entwürfen zu berufen, wobei auch außerhalb des Verbandes stehende Persönlichkeiten zu berücksichtigen sind.

### 7. Verschiedenes

Auf Anfrage des Vorsitzenden stellt die Generalversammlung es dem Vorstand anheim, die nächste Generalversammlung in Basel oder Zürich durchzuführen, wenn möglich in Verbindung mit einer Werkbesichtigung. Die Herren Dr. AMMANN und Dr. SEEBACH regen an, in vermehrtem Maße wissenschaftliche Tagungen zur Fortbildung des Chemikers durchzuführen. Von Herrn P.-D. Dr. BÜRGIN wird auf ein Reglement des BIGA für die Durchführung von höheren Fachprüfungen im Drogistenberufe hingewiesen, das in bezug auf das Prüfungsfach Chemie viel zu weitgehende Anforderungen enthält. Der Präsident ist bereit, sich in dieser Angelegenheit mit dem BIGA in Verbindung zu setzen.

Nachdem keine weiteren Traktanden vorgebracht wurden, schließt der Präsident die Generalversammlung um 16.30 Uhr mit dem herzlichen Dank für Unterstützung und Mitarbeit.

### Vortrag

Um 17 Uhr wiederholte Herr Direktor Dr. PAUL MÜLLER, Basel, NOBEL-Preisträger für Medizin, vor der durch Mitglieder der Naturforschenden Gesellschaft, der Biochemischen Gesellschaft und der Chemischen Gesellschaft erweiterten Generalversammlung seinen mit großem Beifall aufgenommenen NOBEL-Vortrag «Über das Dichlor-diphenyl-trichlor-äthan und neuere Kontaktinsektizide.» (Der Vortrag erscheint in der *Chimia*, S. 159.)

Der Präsident:

Prof. Dr. H. MOHLER

Der Leiter der Geschäftsstelle:

Rechtsanwalt E. A. DÜNKELBERG

### Neue Mitglieder

Girard Défago, chimiste, Val d'Illicz VS  
Rohr Otto, stud. chem., Ahornweg 18, Aarau  
Sibler Peter, dipl. Chem., Tannenstr. 16, Neuwelt bei Basel  
Tanner Hans, dipl. Chem. TW, Feldbergstr. 116, Basel

*Begründete Einsprachen sind laut Art. 9 der Statuten innert 2 Wochen an den Präsidenten des SChV zu richten.*

## Assemblées, Congrès    Versammlungen, Kongresse    Riunioni, Congressi

### Photographische Konferenz

6.—9. April 1949 in Zürich

#### J. POURADIER (Vincennes), *Contributions à l'étude de la structure de la Gélatine*

Das Medium, in welchem die Halogensilberkörner einer photographischen Schicht dispergiert sind, sollte folgenden Bedingungen genügen:

1. Es soll die Halogensilberkörner in Suspension halten und jede Zusammenballung verhindern. Es muß also während des ganzen Fabrikationsganges steif oder viskos genug sein, um ein Absitzen zu verhindern.
2. Es soll chemisch beständig sein, um die Lagerfähigkeit des unbelichteten Materials und der fertigen Bilder nicht zu beeinträchtigen.
3. Es soll nichts enthalten, was die photographischen Eigenschaften der Schicht ungünstig beeinflusst.

4. Es soll quellbar sein, um den verschiedenen Lösungen den Zutritt zu den Silberkörnern zu gestatten.

Das ursprünglich verwendete Kollodium erfüllte die drei ersten Bedingungen gut, war aber nicht durchlässig genug für die Lösungen und mußte aus diesem Grunde aufgegeben werden. Gelatine erfüllt auch die vierte Bedingung und steigert überdies die Lichtempfindlichkeit des Halogensilbers beträchtlich. Nur Gelatine ermöglicht die Herstellung hochempfindlicher Schichten. Andere Proteine, wie z. B. Eiweiß und synthetische Bindemittel, können die Gelatine in der Photographie nicht ersetzen.

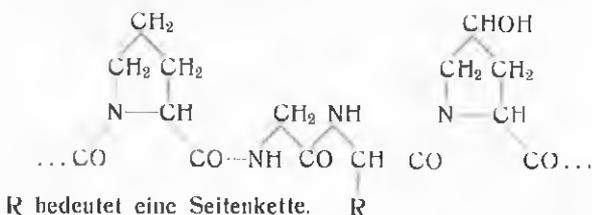
Gelatine ist bereits seit viertausend Jahren bekannt, wie ein Grabfries aus der Gegend von Theben beweist. Lucretius und Plinius der Ältere erwähnen die Verwendung von Hautleim. Von der Zusammensetzung und Struktur der Gelatine wußte man bis vor etwa dreißig Jahren kaum etwas.

Die Untersuchung der Gelatine wird dadurch sehr erschwert, daß die Gelatine als Abbauprodukt natürlicher Proteine alles andere als einheitlich ist. Auch die Fraktionen, welche man durch Ultrazentrifugieren daraus isolieren kann, sind durchaus nicht einheitlich in ihrer Molekularmasse.

Im Jahre 1920 erhielt DAKIN durch Hydrolyse von Gelatine mit Säuren, Alkalien und Bakterieneinwirkung folgende Aminosäuren: Glykokoll (25,5 %), Alanin (8,7 %), Asparaginsäure (3,4 %), Glutaminsäure (5,8 %), Arginin (6,2—7,8 %), Lysin (5,9 %), Hystidin (0,3—0,5 %), Prolin (19,4 %), Hydroxyprolin (14,4 %), Leucin (7,1 %), Phenylalanin (1,2 %), Serin (0,4 %), daneben etwas Ammoniak.

Leider wird bei einem derartigen Abbau ein großer Teil der zu untersuchenden Substanz zerstört, und überdies ist die Trennung und Reindarstellung der Aminosäuren schwierig und mit Verlusten verbunden. Neuerdings hat man Untersuchungsmethoden, welche ohne chemischen Eingriff auskommen. So kann man Phenylalanin und das in der obigen Aufstellung nicht enthaltene Tyrosin nach ROUSSLOT durch Infrarotspektroskopie bestimmen. Andererseits gibt das Röntgendiagramm Auskunft über die Struktur der Polypeptidkette (FRILLAT, HERMANN, MEYER und MARK).

Da die Länge pro Aminosäurerest 2,9 Å beträgt, die Ketten als Ganzes genommen aber kürzer sind, als der Zahl der aneinandergereihten Aminosäurereste entspricht, muß man annehmen, sie seien gefältelt, etwa in der Art der nachstehenden Formel.



In Wasser von weniger als 40 °C quillt Gelatine und bildet ein Gel, welches mehr als 90 % Wasser enthalten kann. Bei 40 °C schmilzt dieses Gel und ergibt eine molekular-disperse Lösung von Gelatine. Ein Gelatinesol, welches mehr als 1 % feste Substanz enthält, erstarrt bei 30 °C unter Gelbildung. Im Bereich zwischen 30 und 40 °C kann Gelatine als Gel oder Sol vorliegen.

KNAGGS, MANNING und SCHRIVVER haben festgestellt, daß

auch weitgehend gereinigte Gelatine an kaltes Wasser einen wasserlöslichen Anteil abgibt, welchen man durch Stickstoffbestimmung nachweisen kann. Dieser lösliche Anteil hat die gleiche Kettenlänge wie das Ausgangsprodukt. Setzt man unter Vermeidung jeder Erwärmung Gelatinesol dem Ultraschall aus, so vermindert sich die Viskosität beträchtlich, und zwar ohne entsprechende Verkürzung der Polypeptidketten. Die Gelatine hat ohne Verkleinerung der mittleren Molekülmasse die Fähigkeit zur Gelbildung verloren.

Der isoelektrische Punkt der Gelatine liegt bei pH 4,7. Hier haben manche Eigenschaften der Gelatine ihr Maximum, andere ihr Minimum. So liegt beispielsweise das Minimum der Viskosität bei pH 4,7, bei niedrigerem pH sind die basischen Gruppen der Seitenketten neutralisiert, bei höherem pH die sauren Gruppen der Seitenketten. Beim isoelektrischen Punkt aber sind gleichviele basische und saure Gruppen frei. Wie sich das auf die Fältelung der Polypeptidketten auswirken muß, zeigte der Vortragende an einem Modell.

Neuerdings werden im Laboratorium von Kodak-Pathé Molekularmassen von Gelatine nach einer äußerst eleganten Methode durch Messung der Oberflächenspannung mittels des Tensiometers von DOONON und ABRIBAT bestimmt. Hier einige Resultate:

	Mittlere Molekularmasse
<b>1. Hautgelatinen</b>	
Aschenfreie Gelatine im Laboratorium Kodak (Rochester) gereinigt. Isoelektrischer Punkt 4,7	34 000
Gelatine der Compagnie Centrale Rousselot. Isoelektrischer Punkt 4,7. Gehalt von an heiß denaturierbaren Proteinen 0,1 %	55 000
Gelatine DS 115. Aschengehalt 0,2 %. Heiß denaturierbare Proteine 0,2 %. Isoelektrischer Punkt 4,7	30 000
<b>2. Knochengelatinen</b>	
Gelatine der Compagnie Centrale Rousselot. Isoelektrischer Punkt 4,7	27 000
Gelatine der Compagnie Centrale Rousselot. Isoelektrischer Punkt 7,6	24 000

(Fortsetzung folgt)

E. HERZOG

Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

*Anorganische Strukturchemie.* Von Prof. Dr. WALTER HÜCKEL. 1033 Seiten. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1948. Geheftet Fr. 99.70.

Die Vorstellungen über den Bau anorganischer Verbindungen haben in den letzten Jahrzehnten grundlegende Veränderungen erfahren dank der Verwendung physikalischer Methoden zur Strukturermittlung. Da unter diesen die röntgenographische Kristallstrukturbestimmung an erster Stelle steht, ist es verständlich, daß es vorab Kristallographen waren, die diese Probleme vor allem bearbeiteten und die auch erste Versuche einer zusammenfassenden Darstellung wagten. Dabei waren rein geometrische Gesichtspunkte Grundlage der Systematik. Dies und die Verwendung spezifisch kristallographischer Begriffe ist wohl dafür verantwortlich, daß in Kreisen der Chemiker eine so hervorragend geschlossene Darstellung der Strukturprobleme, wie sie NIGGLIS Stereochemie ist, nicht den erhofften Anklang fand.

In deutscher Sprache fehlte bis jetzt eine Darstellung der Struktur anorganischer Verbindungen, wie sie der Chemiker sieht, während für die Interessenten englischer Zunge kürzlich WELLS eine sehr schöne Zusammenfassung gegeben hat. Man nimmt deshalb das Buch von W. HÜCKEL mit größter Erwartung zur Hand, ist doch der Autor durch seine Lehrbücher, vor allem aber durch seine theoretische organische Chemie bestens bekanntgeworden. Es scheint von besonderem Interesse zu verfolgen, wie weit sich das von der organischen Chemie herkommende Gedankengut in einer anorganischen Strukturlehre auswirkt. In dem über tausend Seiten starken Werk ist ein sehr großes Tatsachenmaterial verarbeitet. Es ist nach einem bestimmten Plan aufgebaut, den der Autor im Vorwort erläutert. Das Werk gliedert sich in die drei Bücher: Stöchiometrie und Systematik, Atombar und chemische Bindung, Struktur und Konstitution.

Im ersten Buch werden auf breiter historischer Grund-

lage die Grundprobleme der Chemie erörtert, dann folgt die Skizzierung des Versuchs einer Systematik der anorganischen Chemie. Als Grundlage für eine Einteilung der anorganischen Verbindungen wird die Bindungsart der Atome vorgeschlagen. Obschon die heute bei bestimmten Verbindungsklassen vielfach verwendete weitere Unterteilung nach Bindungsart durchaus zweckmäßig erscheint, ist es wohl nicht möglich, dieses Prinzip als Grundlage einer allgemeinen Systematik zu wählen, weil bei der weitaus größten Zahl von Verbindungen keine Bindungsart in reiner Form vorliegt und die Ansichten verschiedener Autoren, welche Bindungsart in einer bestimmten Verbindung überwiegt, noch sehr auseinandergehen. Man vermißt in diesem Kapitel Vorschläge über die Einteilung der Verbindungen höherer Ordnung.

Die anschließende Diskussion über die Wertigkeit ist stark historisch belastet. Es ist zu bedauern, daß sich der Autor noch immer nicht von dem Begriff der Wertigkeit, wie er sich seinerzeit im Zusammenhang mit den altern klassischen Strukturformeln entwickelte, trennen kann. Läßt man ihm fallen und verwendet nur die für das Verständnis sehr vieler Umsetzungen der anorganischen Chemie grundlegende elektrochemische oder stöchiometrische Wertigkeit neben dem sich aus der Elektronentheorie der Bindung ergebenden Bindungswert, so werden Diskussionen über die in Verbindungen wie unterphosphoriger Säure und ähnliche vorliegende Wertigkeiten gegenstandslos.

Im dritten, fast 140 Seiten umfassenden Kapitel des ersten Buches wird die Koordinationslehre der Komplexverbindungen behandelt. Es ist verständlich, daß der Chemiker zu zeigen wünscht, wie weit die anorganische Strukturlehre auf Grund chemischer Methoden gekommen ist. Da eine endgültige Festlegung der Struktur der Komplexverbindungen nur röntgenographisch erfolgen kann, wird hier vieles vorweggenommen, was zweckmäßiger erst nach Erörterung der allgemeinen Kristallchemie behandelt worden wäre.

Im ersten Kapitel des zweiten Buches wird in leicht lesbarer Form das periodische System und der Bau der Atome behandelt. Es folgt dann ein Kapitel über die Methoden zur Erforschung der chemischen Bindung und schließlich eines über «Die chemische Bindung». Allerdings wird in diesem nur die homöopolare Bindung in ihren verschiedenen Formen besprochen, während die übrigen in andern Abschnitten, z. T. schon im ersten Buch, mehr beiläufig zur Sprache kommen. Man vermißt eine zusammenfassende und kritische Stellungnahme zu den heutigen Anschauungen über die verschiedenen chemischen Bindungsarten und zu den zur Beurteilung der Übergangsformen herangezogenen Kriterien.

In dem mehr als die Hälfte des Werkes umfassenden dritten Buch «Struktur und Konstitution» werden zuerst anorganische Moleküle und Flüchtigkeit besprochen. Besonders die Halogenverbindungen geben Anlaß zu Erörterungen über die Frage Molekül und Kristall. Weitere Abschnitte dieses Kapitels befassen sich mit den Borwasserstoffen, den Metallcarbonylen, Nitrosylen, den metallorganischen Verbindungen und der Flüchtigkeit der Elemente.

Das Kapitel Kristallchemie ist mit rund 200 Seiten das umfangreichste des ganzen Werkes. Relativ kurz werden die wichtigsten Gittertypen binärer Verbindungen behandelt und anschließend gezeigt, wie sich häufig ternäre darauf zurückführen lassen. Da die Koordinationslehre der Komplexverbindungen schon ausführlich im ersten Buch behandelt wurde, findet die Frage «komplexe Ionen im Gitter» hier nur eine ganz kurze Erwähnung. Da aber erst die Gittertheorie die Grundlage für das Verständnis der gesamten Komplexchemie abgibt, ist zu bedauern, daß ihre eingehendere Behandlung nicht im Zusammenhang mit den Verbindungen höherer Ordnung ganz allgemein erfolgt. Man vermißt nämlich das nähere Eintreten auf jene an-

organischen Verbindungen höherer Ordnung, die nicht den Komplexverbindungen zuzuzählen sind und die in der Weise zustande kommen, daß Ionen verschiedener Art, einfache und zusammengesetzte, in bestimmter Weise zu einem Gitter zusammentreten, wie bei vielen sogenannten Doppelverbindungen, z. B. den als Schulbeispiel viel untersuchten Apatiten oder den nur beiläufig erwähnten Oxy- und Hydroxysalzen.

Gitterkräfte und Gitterabstände finden nicht ganz die ihnen zukommende Behandlung, und es wird wenig auf ihre Bedeutung zur Beurteilung der Bindungsverhältnisse eingegangen. Dagegen werden Morphotropie, Polymorphie und Isomorphie sehr eingehend diskutiert. Ein besonderes Kapitel ist den Silikaten und Gläsern gewidmet.

Im Kapitel «Metallische Stoffe, Legierungen» kommen zuerst die intermetallischen Phasen und die Substitutionsmischkristalle zur Sprache. Es folgen Ausführungen über metallische Phasen durch Einlagerung, d. h. vor allem über Nitride und Carbide, ferner über nichtstöchiometrische Oxyde und Sulfide, während z. B. die Hydride nur ganz kurz Erwähnung finden. Die Problematik der Zuordnung vieler dieser Verbindungen zu einer bestimmten Bindungsart wird in diesem Abschnitt besonders augenfällig. Die Ausführungen über die Gültigkeit des Gesetzes der konstanten und multiplen Proportionen vermögen den Fragenkomplex nicht in seiner vollen Tragweite zu beleuchten. Denn es stimmt nicht, daß dieses Gesetz bei salzartigen Verbindungen streng gilt, auch bei vorwiegend heteropolaren Verbindungen höherer Ordnung treten ganz ähnliche Abweichungen davon auf wie bei metallischen und halbmolekularen.

Der tiefere Sinn einer Strukturlehre ist es, die Grundlage zum Verständnis des Reaktionsvermögens der Stoffe abzugeben. Es ist einer der bezeichnenden Unterschiede zwischen anorganischer und organischer Chemie, daß bei ersterer bis dahin nur wenig aus der Konstitution über das chemische Verhalten abgeleitet werden kann. HÜCKEL behandelt im Kapitel «Die chemische Reaktion in der anorganischen Chemie» einige solcher Beziehungen. Man erkennt aber aus diesen Ausführungen nur wenige solcher Zusammenhänge, viel weniger, als sich heute aus dem vorliegenden Tatsachenmaterial ableiten ließen. Im Abschnitt «Reaktionen mit festen Stoffen» werden Umsetzungen von Graphit und Siloxen als einzige Beispiele, bei denen sich solche Beziehungen zwischen Struktur und chemischem Verhalten ergeben, etwas ausführlicher besprochen. Über aktive Oxyde und Hydroxyde wird wohl das wesentliche Tatsachenmaterial mitgeteilt, es fehlt aber ein näheres Eingehen auf die Zusammenhänge zwischen Struktur und spezifischem Verhalten.

Das Buch schließt mit historisch gehaltenen Betrachtungen über Forschungsrichtungen in der Chemie.

Aus dem Gesagten folgt, daß das Ziel des Werkes, nämlich «der anorganischen Chemie das zu geben, was die organische Chemie seit langem als Grundlage ihrer Systematik besitzt: eine Struktur- und Konstitutionslehre in geschlossener Darstellung», nicht ganz erreicht wurde. Die großen Schwierigkeiten, denen eine solche geschlossene anorganische Strukturchemie bis heute begegneten, sind nur historisch zu verstehen und zu diesem Verständnis sind historische Betrachtungen zweifellos von hohem Interesse. Dem Bedürfnis der meisten Leser würde jedoch eine klare und knappe, von jeder historischen Belastung freie Darstellung viel mehr entsprochen haben. Das gesammelte sehr umfangreiche Tatsachenmaterial hat nicht durchwegs eine gedankliche Verarbeitung erfahren, wie sie zu einer geschlossenen Darstellung eines so umfangreichen Gebietes erforderlich ist. Bei der riesigen Fülle vorliegender Strukturuntersuchungen kann eine Vollständigkeit nicht erwartet werden. Die Stoffauswahl ist im allgemeinen glücklich ge-

troffen; immerhin kommen — wie schon erwähnt — gewisse Verbindungsklassen unbedingt zu kurz.

Trotz der gemachten Einwendungen wird jeder, der sich mit Fragen der Struktur anorganischer Verbindungen befaßt, das Werk mit großem Gewinn zur Hand nehmen. Ein reichhaltiger Literaturnachweis erleichtert den Zugang zu den Originalarbeiten. Ein ausführliches Sachregister und ein Register der Elemente und Verbindungen gestatten, das Buch als Nachschlagewerk zu benutzen.

W. FEITKNECHT

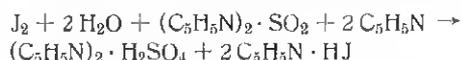
*Organic Syntheses*. An Annual Publication of Satisfactory Methods for the Preparation of Organic Chemicals. Vol. 28. Editorial Board: H. R. SNYDER, Editor-in-Chief; etc. 121 pages. 2 figures. John Wiley and Sons, Inc., New-York 1948. \$ 2.50.

Tous les chimistes organiciens connaissent les volumes annuels d'Organic Syntheses dans lesquels sont décrites les préparations de produits organiques qui peuvent intéresser le chimiste qui s'occupe de recherches. Le présent volume contient la description des meilleures méthodes d'obtention de 37 corps et se termine par une Table collective des matières des volumes 20 à 28. L'éloge de cette publication n'est plus à faire. Comme dans les volumes précédents, chaque opération est présentée avec une précision telle que n'importe quel chimiste au courant du travail de laboratoire pourra répéter avec un bon résultat les manipulations décrites.

E. CHERBULIEZ

*Aquametry*. Anwendung des KARL-FISCHER-Reagens zu quantitativen Analysen, die sich auf Wasserbestimmungen stützen. Von JOHN MITCHELL jr. und DONALD MILTON SMITH. 444 Seiten, 51 Abbildungen. Verlag Interscience Publishers, Inc., New York 1948. Gebunden \$ 8.—.

Im Jahre 1935 beschrieb KARL FISCHER eine Methode zur Wasserbestimmung in  $\text{SO}_2$ , die sich bald als überaus brauchbar erwies für Wasserbestimmungen in den verschiedensten Stoffen. Das Verfahren, für das die Verfasser den Namen «Aquametry» vorschlugen, beruht auf folgender Reaktion:



Titriert wird mit einer Lösung von Jod in Pyridin-Methanol. Der Endpunkt kann visuell, elektrometrisch, potentiometrisch usw. bestimmt werden. Das Pyridin dient zur Neutralisation der entstehenden Säuren, die sonst mit zunehmender Konzentration die Reaktion in umgekehrtem Sinne begünstigen würden. Als Standard wird eine wässrige Methanollösung verwendet. Während die meisten Stoffe mit dem KARL-FISCHER-Reagens nicht reagieren, setzen sich andere, wie z. B. Ascorbinsäure, Hydrazine, Alkalicarbonate, Sulfite usw., stöchiometrisch um. Zum Teil können solche aktiven Verbindungen unwirksam gemacht (ein Essigsäure-Überschuß schaltet z. B. den Einfluß von Aminen und Hydrazinen aus) oder rechnerisch berücksichtigt werden. Es ist klar, daß nach diesem Verfahren nicht nur Wasser, sondern auch alkoholisches Hydroxyl, Amino-Alkohole, Amine, Anhydride, Carbonyle usw. bestimmt werden können. Die Verfasser haben in ihrem Buch die rasch anwachsende Literatur über die auf dem KARL-FISCHER-Reagens beruhenden Methoden bis anfangs 1947 kritisch gesichtet. Die damit möglichen Umsetzungen wurden ausführlich — und was besonders wertvoll ist — auch diejenigen Methoden, die durch «Aquametry» ersetzt werden können, beschrieben. Der Referent zögert nicht, dieses Buch jedem analytisch Interessierten gelegentlich zu empfehlen.

H. FORSTER

*Organic Reagents Used in Gravimetric and Volumetric Analysis*. Von JOHN F. FLAGG. 300 Seiten. Verlag Interscience Publishers, Inc., New York 1948. Gebunden \$ 6.—.

Das Buch zerfällt in einen theoretischen und einen praktischen Teil. Im ersten Teil werden Trennungsmethoden, im zweiten Teil die Verwendung organischer Reagenzien in der Gravimetrie und Volumetrie der meisten Kationen und einiger Anionen unter Berücksichtigung moderner Anschauungen beschrieben. Eine Tabelle über die günstigsten Trocknungstemperaturen für die Niederschläge sowie Umrechnungsfaktoren und eine solche über die zu verwendenden Reagenzien vervollständigen das Werk. Das Buch eignet sich besonders für fortgeschrittene Studierende, aber auch für Industrie- und Forschungschemiker.

H. FORSTER

*Rationelle Metallanalyse*. Von A. COHEN. 416 Seiten, 29 Figuren und 54 Tabellen. Verlag Birkhäuser, Basel 1948. Gebunden Fr. 46.—.

Das vorliegende Buch, das ausgewählte Analysemethoden für Al-, Pb-, Cu-, Mg-, Zn- und Sn-Legierungen behandelt, ist das Resultat einer langjährigen Laboratoriumspraxis in einem Metallumschmelzwerk.

Entsprechend der in einem solchen Betrieb anfallenden mannigfachen und sehr verschiedenen Metalle und Legierungen, bedient sich der Autor in der Hauptsache der klassischen gravimetrischen Bestimmungsverfahren.

Der in der modernen Metallhütten- und Verarbeitungsindustrie stehende Chemiker hat sich dieser alten, unständlichen und zeitraubenden Methoden entledigt und arbeitet heute in der Hauptsache unter Einsatz der Emissionsspektralanalyse, Spektralphotometrie (Kolorimetrie), Polarographie und Hochvakuum-Verdampfungsmethode. Würde die Aluminiumindustrie (beispielsweise) heute nach den vom Autor empfohlenen Methoden arbeiten, so wäre ein untragbarer Aufwand für die zu bewältigende analytische Kontrollarbeit notwendig.

Kapitel 37 (Silicium) darf nicht unwidersprochen bleiben. Der Autor ist der irrigen Auffassung, das Silicium in Aluminiumlegierungen liege als  $\text{Si} + \text{SiO}_2$  vor (Seite 169/172). Sämtliches analytisch als  $\text{SiO}_2$  gefundene Silicium ist im Al und seinen Legierungen als Si vorhanden, wenn auch in verschiedenen Zustandsformen, nämlich: 1. Gelöstes oder Mischkristallsilicium. 2. Graphitisches Silicium. 3. Kolloidales Silicium (aus Mischkristallsilicium entstanden durch natürliche oder künstliche Alterung). Die vom Autor beim Lösen der Probe in Säure erhaltene Kieselsäure stammt vom Mischkristallsilicium und je nachdem z. T. auch vom kolloidalen Si je nach Dispersitätsgrad.

Es würde zu weit führen, auf die Einzelheiten einzutreten; es sei diesbezüglich auf folgende Literaturstellen verwiesen: PRETTNER, Chem.-Ztg. (Köthen) **51**, 261 (1927); KÖSTER und MÜLLER, Z. Metallkde. **19**, 52 (1927), URECH, Z. anorg. allg. Chem. **214**, 111 (1933). Entgegen der Behauptung von A. COHEN ist einwandfrei nachgewiesen worden, daß beim Lösen von Aluminium und Al-Si-Legierungen in Salzsäure oder Schwefelsäure Si-Verluste auftreten. Es sei auf folgende Publikationen hingewiesen: WÖHLER und BUFF, Liebigs Ann. Chem. **103**, 218 (1857); A. WIEGNER, Dissertation ETH, 1930; CALLENDAR, Analyst **58**, 81 (1933); URECH, l. c.

Als genaueste gravimetrische Bestimmungsmethode von Silicium in Aluminium und Al-Si-Legierungen ist heute noch die REGELSBERGER-Methode anzusprechen, und zwar durch zweimaliges Eindampfen mit Schwefelsäure in der Platinschale. Die Methode wird jedoch nur noch in Ausnahmefällen (Schiedsanalysen) angewandt, da die Bestimmung des Siliciums spektralanalytisch und bei höheren Gehalten spektralphotometrisch ausgeführt wird.

Zu den übrigen Kapiteln, wie Blei-, Kupfer-, Magnesium-, Zink- und Zinnlegierungen, in denen der Autor zweifellos über große Erfahrung verfügt, sei nur bemerkt, daß auch hier in vielen Fällen die komplizierten gravimetrischen

Trennungsv erfahren durch die viel rationelleren physikalisch-chemischen Methoden abgelöst werden können. Voraussetzung ist natürlich, daß die notwendigen Einrichtungen vorhanden sind.

P. URECH

*Die Bierhefe und ihre Verwertung.* Von HANS VOGEL. 274 Seiten, 36 Tabellen, 9 Abbildungen im Text und auf 2 Kunstdrucktafeln. Verlag Wepf & Co., Basel 1949. Gebunden Fr. 35.—

Die erste Auflage dieses Buches erschien im Jahre 1939 unter dem Titel «Die Technik der Bierhefeverwertung» in der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge des Ferdinand-Enke-Verlages. Die vorliegende Neuausgabe kann in dieser erweiterten Form wohl als umfassende Monographie bezeichnet werden. Sie gliedert sich in zwei Hauptteile. Im ersten Teil wird die Chemie und Physiologie der Bierhefe beschrieben, der zweite Teil behandelt die Technik der Hefe verwertung, die Bierhefe in Ernährung und Heilkunde sowie die Untersuchung der Hefe und Hefepreparate. Es wird durch ein umfangreiches Literatur- und Patentverzeichnis (338 Zitate und etwa 270 Patente) vervollständigt. Die Darstellung ist sehr klar, und man spürt auf Schritt und Tritt, daß der Verfasser über große eigene praktische Erfahrung und gründliche theoretische Kenntnisse verfügt.

H. FORSTER

*High Polymers. Vol. VI: Mechanical Behavior of High Polymers.* Von TURNER ALFREY jr. 581 Seiten mit 246 Abbildungen (meistens Kurven). Verlag Interscience Publishers, Inc., New York und London 1948. Gebunden \$ 9.50.

Seit 1940 wird unter der Leitung von H. MARK, C. S. MARVEL, H. W. MELVILLE und G. S. WHITBY eine Reihe von erstklassig ausgestatteten Monographien über die Chemie, Physik und Technologie der Hochpolymeren herausgegeben. Bisher sind erschienen: I. Collected Papers of WALLACE HUME CAROTHERS on High Polymeric Substances (H. MARK und G. STAFFORD WHITBY), II. Physical Chemistry of High Polymeric Systems (H. MARK), III. High Polymeric Reactions, Their Theory and Practice (H. MARK und R. RAFF), IV. Natural and Synthetic High Polymers (K. H. MEYER), V. Cellulose and Cellulose Derivatives (EMIL OTT). Der vorliegende sechste Band behandelt in ausführlicher Weise das mechanische Verhalten (Verhalten gegen Druck und Zug, Viskosität und Elastizität, Zerreißfestigkeit) der Hochpolymeren, welches namentlich den Verbraucher von Textilfasern, Kautschuken, Filmen und einigen Kunststoffen interessiert. Die Zusammenhänge zwischen mechanischem Verhalten und molekularer Struktur werden ausführlich besprochen, so daß auch der Chemiker auf seine Rechnung kommt. Eingeteilt ist das Buch in eine Einleitung (92 Seiten), amorphe Kettenmoleküle (thermoplastische Substanzen, wie die meisten formbaren Kunststoffe und der nicht vulkanisierte Kautschuk), dreidimensional vernetzte Polymere (namentlich gehärtete Kunstharze und vulkanisierter Kautschuk), kristallisierte Hochpolymere (wie Textilfasern und einige thermoplastische Preßmassen), Gemische von Hochpolymeren mit niedermolekularen Materialien (zum Beispiel Weichmachungsmitteln) und ein Schlußkapitel über die Zerreißfestigkeit. Am Ende jedes Kapitels befinden sich ausführliche Literaturzusammenstellungen.

CH. SCHWEIZER

*High Polymers. Vol. VII: Phenoplasts, Their Structure, Properties, and Chemical Technology.* Von T. S. CARSWELL. 279 Seiten mit 85 Abbildungen. Verlag Interscience Publishers, Inc., New York und London 1947. Gebunden \$ 5.50.

In diesem Band wird die Fabrikation von Kunstharzen aus Phenol und Aldehyden nur kurz für den Nichtspezialisten dargestellt. Diesen wird auch die Entwicklung der Verwendung von Phenoplasten zur Herstellung streckfesterer Isolierbestandteile für die elektrische

Industrie interessieren, indem die ursprünglichen Füllmaterialien Holzmehl, Glimmer und Asbest durch langfaserige Produkte, wie Baumwollflocken und mazerierte Leinwand, ersetzt wurden. Nachdem Textilien und Papier bereits seit längerer Zeit durch Imprägnieren mit diesen Harzen widerstandsfähig gegen Feuchtigkeit und Chemikalien gemacht wurden, erkannte man, daß diese Eigenschaft auch für die Anstrichtechnik von Bedeutung ist. Andere große Absatzgebiete für Phenolharze bestehen heute in der Verwendung als Bindemittel für Sperrholz, Glasfasern und Schleifscheiben, sowie als Bremsbeläge. In einem besonders Kapitel wird auch die Verwendung als Ionenaustauscher besprochen. Der Hauptzweck dieses Buches ist aber die eingehende Erörterung der Struktur und der Eigenschaften dieser Kunstharze allein oder in Verbindung mit ihren Füllmaterialien. Es wird namentlich auf die Literatur der letzten zehn Jahre eingegangen. Patente wurden nur berücksichtigt, wenn sie von grundlegender Bedeutung waren oder wichtige Angaben enthielten, die in der anderen Literatur nicht zu finden sind. Diese Richtlinie wurde wegen der ungeheuren Anzahl von Patenten eingehalten, die zwar für die Fabrikation und Verwendung von Phenoplasten von großer Bedeutung, für die Theorie dagegen weniger wichtig sind. Trotz den vielen Veröffentlichungen der letzten Jahre ist die physikalische und chemische Struktur dieser Harze noch nicht abschließend abgeklärt. Der Verfasser ruft deshalb zur weiteren Bearbeitung dieses Gebietes auf, in welches dieses aus der reichen Erfahrung der amerikanischen Phenoplastindustrie schöpfende Buch eine ausgezeichnete und schön ausgestattete Einleitung bildet.

CH. SCHWEIZER

*Anleitung zum physiologisch-chemischen Praktikum.* Von KARL LOHMANN. 203 Seiten mit 13 Abbildungen. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstraße, Berlin 1948. Halbleinen DM 7.—

Ausgehend von dem elementaren und zugleich anschaulichen Versuch, ein Kohlehydrat durch langsames trockenes Erhitzen in Kohle und Wasser zu zersetzen, führt dieser kurze Lehrgang über die wichtigsten Naturstoffe bis zu den Untersuchungsmethoden des klinischen Laboratoriums, welche unter geringem Aufwand an Geräten und Chemikalien ausgeführt werden können. Unter Berücksichtigung einer für das physiologisch-chemische Praktikum zur Verfügung stehenden beschränkten Stundenzahl konnte den quantitativen Methoden nicht der ihnen gebührende Platz eingeräumt werden. Der Verfasser regt deshalb an, auch aus der Stärke der qualitativen Reaktionen quantitative Rückschlüsse zu ziehen. Um den Text möglichst wenig zu belasten, sind ergänzende Angaben über die Zusammensetzung der Reagenzien neben Bemerkungen, die sich etwas eingehender mit der Chemie der Naturstoffe und der physiologisch-chemischen Arbeitsweise befassen, in zahlreichen Fußnoten enthalten. Leider fehlt dem Büchlein ein alphabetisches Inhaltsverzeichnis.

CH. SCHWEIZER

*Die Geschichte der Natur. Zwölf Vorlesungen.* Von C. F. VON WEIZSÄCKER. 170 Seiten. Verlag S. Hirzel, Zürich 1948. Kartoniert Fr. 10.—, gebunden Fr. 12.50.

Die hier in Buchform vorliegenden Vorlesungen wurden in Göttingen im Sommersemester 1946 gehalten und behandeln folgende Themen: Rückgang in der Geschichte der Erde. Die räumliche Struktur des Kosmos. Die zeitliche Struktur des Kosmos. Unendlichkeit. Sternsysteme. Sterne. Die Erde. Das Leben. Die Seele. Der Mensch, äußere Geschichte. Der Mensch, innere Geschichte. Wenn man diese Themen liest, würde man glauben, eines der vielen Bücher vor sich zu haben, das von der Wissenschaft zur Philosophie führen möchte und das man nach dem Lesen unbefriedigt weglagt, weil es das Problem wohl aufzeigt, aber keinen neuen Weg weist. Doch das Buch von v. WEIZSÄCKER

ist anderer Art, es zeigt einen Weg. «Zu allen Zeiten gibt es Menschen, die nur den eigenen Vorteil kennen. Für sie stellt sich die Frage nicht, die uns hier bewegt, denn sinnvoll ist ihnen, was ihnen nützt. Die Menschheit hat aber immer nur Bestand gehabt, weil es andere gab, die eine Aufforderung empfanden, nach dem Sinn des Ganzen zu fragen und aus der Verantwortung für das Ganze zu handeln.» Letztere werden das Buch mit großem Gewinn lesen. Aber «die Frage nach der Sache selbst beginnt mit der Erkenntnis, daß wir vor dem Nichts stehen». Diesem Nihilismus gegenüber, «Die wissenschaftliche und technische Welt der Neuzeit ist das Ergebnis des Wagnisses des Menschen, das Erkenntnis ohne Liebe heißt.» Es wirkt befreiend dieses Buch von v. WEIZSÄCKER. H. MOHLER

*Rapport et discussions sur les isotopes*. Institut international de chimie Solvay. Septième conseil de chimie tenu à l'Université de Bruxelles, du 22 au 27 septembre 1947. 411 pages et 35 figures. Editeur : R. STROOPS, Bruxelles 1948. Broché fr. b. 400.—, relié fr. b. 450.—.

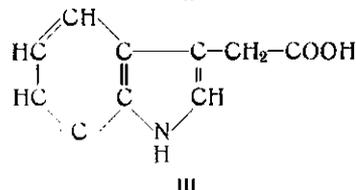
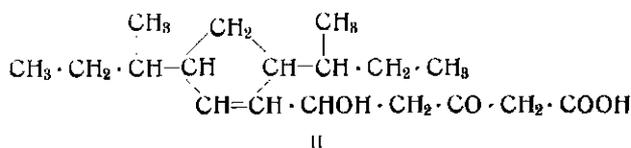
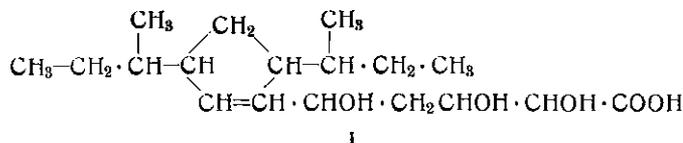
*Analytical Chemistry and Chemical Analysis 1948*. International Congress on Analytical Chemistry, Utrecht, 1948. *Analytica Chimica Acta* 2, 417—854 (1948). Elsevier Publishing Company, Inc., Amsterdam 1948. Broschiert fl. 11.90.

*Scientific and Technical Abbreviations, Signs and Symbols*. Von O. T. ZIMMERMANN und I. LAVINE. 476 Seiten. Verlag Industrial Research Service, Dover, New Hampshire 1948. Gebunden \$ 8.25.

### Extraits Referate Relazioni

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

631.5... *Die Phytohormone und ihre Anwendung*. R. C. LINARES, *Rev. Ciencia apl.* 2, 257—65 (1948). — Zahlreiche Forschungen der letzten Jahre haben gezeigt, daß auch im Pflanzenreich gewisse Substanzen vorkommen, die in kleinsten Mengen ähnlich wie die Hormone im Tierkörper wirken. Man kennt bereits eine ganze Anzahl von pflanzlichen Hormonen, welche je nach der Konzentration und dem Pflanzenteil, auf welche man sie einwirken läßt, ganz bestimmte Wirkungen ausüben. In diesem Bericht werden die in der Pflanze vorkommenden Streckungshormone Auxin A (I) und Auxin B (II) beschrieben. Es wird auch



das Heteroauxin (III), die  $\beta$ -Indolessigsäure, erwähnt, welches z. B. aus Harn isoliert und auch leicht synthetisch erhalten werden kann. Praktisch werden diese das Streckungswachstum anregenden Wirkstoffe für die Bewurzelung von Stecklingen verwendet. Die Frage der Anregung des Keimens von Samen ist noch nicht eindeutig abgeklärt. Auxinähnliche Substanzen, wie 2,4-Dichlorphenoxy-Essigsäure (2,4-D) und 2-Methyl-4-phenoxy-Essigsäure dienen als selektive Unkrautvertilgungsmittel. Sie verhindern auch das frühzeitige Abfallen von Früchten, indem sie das vorzeitige Absterben des Stiels verhindern. Endlich können sie auch zur künstlichen Befruchtung von Blüten dienen. CH. SCHWEIZER

631.5... *Notizie preliminari sull'azione fitodinamica dell'acido difenililacetico sulla pianta del tabacco*. F. BERTOSI e R. CIPERI, *Experientia* 4, 28—9 (1948). — Si è potuto dimostrare che l'acido difenililacetico può essere considerato come una sostanza auxinosimile che, come tale, mentre ad alte concentrazioni inibisce lo sviluppo dei vegetali, a diluizioni molto spinte agisce in senso fitodinamico positivo. Questa sostanza ha indotto nella pianta di tabacco uno sviluppo di molto superiore al normale. CH. SCHWEIZER

664.8.03... *Chemische Mittel gegen Lebensmittelveränderungen*. FR. KIERMEIER, *Angew. Chem.* 61, 19—23 (1949). — Neben den physikalischen (s. *Chimia* 3, 48, 1949) werden in den USA auch die chemischen Konservierungsverfahren nicht vernachlässigt. Der Begriff der chemischen Konservierung wurde dahin erweitert, als damit nicht nur mikrobiologische Veränderungen, sondern auch chemische, physikalische und biologische unterdrückt werden sollen. Von den chemischen Veränderungen steht die Oxydation fetthaltiger Produkte im Vordergrund, welche durch Zusatz oxydationshemmender Mittel verzögert werden kann. Auch mit pflanzlichen Geweben und Säften wurden ähnliche Versuche zur Unterbindung der Oxydation von Vitaminen und der Verfärbung gemacht. Schutzstoffe gegen andere chemische Veränderungen, wie Neutralisierungsmittel, haben nur für einzelne Nahrungsmittel Bedeutung, finden aber im allgemeinen eher Ablehnung. Gegen physikalische Veränderungen werden Stabilisatoren für Emulsionen und Suspensionen, Weich- und Festigungsmittel (z. B. Ca-Salze gegen das Weichwerden von Obst und Gemüse beim Eindosen und Gefrieren), sowie Schutzmittel für den Wasserhaushalt (sowohl Wasserverlust als auch Wasseraufnahme) vorgeschlagen. Bei den biologischen Veränderungen spielt das Verhindern des Auskeimens der Kartoffeln (z. B. durch  $\alpha$ -Naphthalin-essigsäure-methylester) eine große Rolle. Gegen das Verschimmeln und Fadenziehen von Brot und das oberflächliche Verschimmeln von Käse haben sich Fettsäuren, namentlich Propionsäure und ihre Salze («Ropals»), bewährt. Phenylierte und chlorierte Phenole («Dowicid») haben den schätzenswerten Vorteil, daß man sie den Lebensmitteln nicht direkt zusetzen muß, sondern daß sie langsam und fortdauernd genügend Dämpfe mit deutlich pilztötender Wirkung entwickeln; sie beeinträchtigen aber den Geruch der damit behandelten Lebensmittel. Auch Antibiotika könnten in Betracht kommen. Es ist auch möglich, die Lebensmittel lediglich durch konservierende Überzüge zu schützen. CH. SCHWEIZER

665.1 . . . *Das Solexol-Verfahren.* H. J. PASSINO, Ind. Eng. Chem. 41, 280—7 (1949). — Die Entfernung der freien Fettsäuren aus Fetten und Ölen, welche bisher durch Neutralisation oder durch Destillation mit Wasserdampf erfolgte, kann auch durch Extraktion mit Lösungsmitteln vorgenommen werden. Die besten Resultate wurden bisher mit flüssigem Propan erzielt, das in der Nähe seines kritischen Druckes gehalten wird. Es muß also bei etwa 42 Atmosphären gearbeitet werden. Das Solexol-Verfahren beruht nun darauf, daß sich das Propan bei niedriger Temperatur mit den Glyceriden in allen Verhältnissen mischt, während sein Lösungsvermögen mit steigender Temperatur abnimmt, wobei zuerst die höchst molekularen Anteile aus-

geschieden werden. Die leichtesten Anteile fallen erst aus, wenn die kritische Temperatur des Propanes (97 °C) wieder erreicht ist. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, außer den freien Fettsäuren auch Farbstoffe, Sterole und Lecithine zu entfernen und reine Fraktionen von Fetten zu erhalten. Da die Temperatur von 100 ° bei diesem Verfahren nie überschritten wird, werden sowohl die Vitamine geschont als auch ein Abbau oder eine Polymerisation verhindert. Raffinationsverluste werden also praktisch vermieden. Die Verwendung des Verfahrens zum Raffinieren und Fraktionieren von Maifisch-, Sardinen-, Sojabohnen-, Leinsamen-, Talgölen und Fischtran wird näher besprochen.  
CH. SCHWEIZER

**Economie    Wirtschaft    Economia**

**Schweizerische chemische Industrie**

Die Exporte der chemischen Industrie in den Monaten April und Mai 1949 zeigen folgendes Bild:

Warengruppe	April 1949	Mai 1949
	Exportwerte in 1000 Franken	
a) Apotheker- und Drogeriewaren	17 783	17 264
b) Chemikalien*	7 532	5 874
c) Farbwaren	15 373	16 051
d) Technische Fette, Öle usw.	1 066	1 021
<b>Total</b>	<b>41 754</b>	<b>40 210</b>
<b>zum Vergleich 1948*</b>	<b>46 533</b>	<b>43 721</b>

\* ohne Zollpositionen 1084—7

Wie in unserem letzten Bericht ausgeführt, sah sich die Schweiz infolge der unhaltbaren Situation im Waren- und Zahlungsverkehr mit Westdeutschland und der unnachgiebigen Haltung der zuständigen Instanzen gezwungen, die Zahlungsabkommen mit der Bizone und der französischen Zone auf den 10. Mai 1949 zu kündigen. Trotz der Weiterführung der Verhandlungen konnte bis heute eine Einigung zwischen den beiden Delegationen nicht gefunden werden, so daß zwischen der Schweiz und Westdeutschland ein vertragsloser Zustand besteht.

Während eines Monats bestand ein solcher vertragsloser Zustand auch zwischen unserem Land und Frankreich. Am 4. Juni 1949 konnte dann endlich, nach äußerst schwierigen und hartnäckigen Verhandlungen, die sich im ganzen mehr als ein halbes Jahr hinzogen, ein neues Handelsabkommen unterzeichnet werden. Der neue Vertrag konnte nur auf der Grundlage gegenseitiger Kompromisse abgeschlossen werden. Eine allgemeine Reduktion der schweizerischen Ausfuhrkontingente war angesichts der Devisenlage in Frankreich unerläßlich. Die Gesamtexportliste erfuhr, auf den Monatsdurchschnitt bezogen, im Vergleich zum letzten Abkommen eine Reduktion von 25,6 auf 23,8 Millionen Schweizerfranken. Immerhin ist festzustellen, daß dieser bedauerlichen Tatsache eine Reihe von Verbesserungen zugunsten der Schweiz gegenüberstehen, namentlich was die traditionellen Exporte anbelangt.

Nach ebenfalls langwierigen Verhandlungen kam es am 7. Mai 1949 in Madrid zum Abschluß eines neuen Waren- und Zahlungsabkommens mit Spanien. Während seit 1947 die spanischen Überpreise — das zentrale Problem im Verkehr mit Spanien — durch ein von der Schweiz überwachtcs Prämien- und Kompensationsverfahren ausgeglichen wurden, versucht Spanien seit Ende 1948, das Überpreisproblem durch eine nach Waren- und Dienstleistungskategorien differenzierte Abwertung selber zu lösen. Durch dieses neue spanische Kurssystem werden die spanischen Exporte nach der Schweiz nur um durchschnittlich 8 %

verbilligt, die spanischen Importe aus der Schweiz dagegen um durchschnittlich 45 % verteuert. Der Grund dafür liegt darin, daß Spanien bei der Festsetzung der Kurse keine besonderen Rücksichten auf die bilateralen Verhältnisse nimmt und in erster Linie Fertigfabrikate belastet. Unsere Behörden haben dieses neue spanische System nicht anerkannt, sahen aber vorderhand auch von einer Opposition gegen die autonome spanische Inkraftsetzung ab. Infolge des völligen Ungenügens des spanischen Systems sieht sich unser Land jedoch gezwungen, ebenfalls auf autonomer Basis ein Prämiensystem weiterzuführen. Dieses System wiederum wird von Spanien nicht anerkannt, jedoch stillschweigend geduldet. Dieses Nebeneinander zweier Preisüberbrückungssysteme hat zur Folge, daß der schweizerische Export verhältnismäßig stark belastet wird. Schweizerischerseits ist deshalb vorgesehen, für die Prämienhebung ein Maximum festzusetzen, das beim Kursverhältnis von 725 Pesetas je 100 Franken liegt — ein Verhältnis, das nach den praktischen Erfahrungen für die Exporteure tragbar sein sollte. Sofern der neue spanische Kurs zusammen mit der schweizerischen Prämie von 30 % zu einem ungünstigeren Verhältnis als 725 Pesetas je 100 Franken führt, wird die schweizerische Prämie soweit reduziert, daß das vorerwähnte Verhältnis nicht überschritten wird.

Die Liste der schweizerischen Exporte hat nur eine verhältnismäßig geringe Erhöhung erfahren; für den Chemie-Sektor sind Ausfuhren im Betrage von rund 30 Millionen Franken vorgesehen, was dem Volumen im früheren Abkommen ziemlich genau entspricht. Dagegen hat die Liste, namentlich auch für unseren Sektor, einige für die Schweiz meist vorteilhafte Änderungen in der Zusammensetzung erfahren.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß am 30. Juni 1949 der Bundesratsbeschluß vom 28. März 1947 betreffend außerordentliche Maßnahmen auf dem Gebiete des gewerblichen Rechtsschutzes außer Kraft tritt, nachdem nach allgemeiner Ansicht die Voraussetzungen für den Erlaß eines neuen Vollmachtenbeschlusses, der seine Geltungsdauer verlängern würde, nicht gegeben sind. Das wird zur Folge haben, daß vom 1. Juli 1949 an wieder die Vorschriften des Patentgesetzes und der dazugehörigen Vollziehungsverordnung maßgebend sein werden. Insbesondere werden für neue chemische Stoffe, deren Herstellung Gegenstand eines Patentgesuches ist, wieder in Art. 26, Abs. 6, PG vorgeschriebenen Stoffproben eingereicht werden müssen, und zwar für alle am 1. Juli 1949 anhängigen Patentgesuche, nicht nur für solche, die ab diesem Datum eingereicht werden.

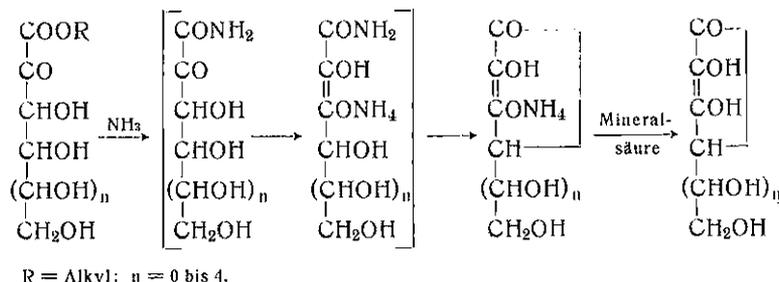
Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

**Nouveaux brevets suisses    Neue Schweizer Patente    Nuovi brevetti svizzeri**

c) Vitamin C

*F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel:*

**HP 256 514** (12. 5. 47). Saccharosonsäuren, insbesondere Ascorbinsäure. Nach folgendem Reaktionsschema:

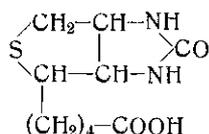


R = Alkyl; n = 0 bis 4.

d) Biotin, Methionin

*F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel:*

**HP 254 947** (2. 2. 45). Sterisch einheitliche, racemische Substanz mit Biotinwirkung der Formel



Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 2-( $\omega$ -Methoxy-butyl)-thiophan-3,4-dicarbonsäure-ester, Überführung des erhaltenen Dihydrazids mit Natriumnitrit in das Säureazid, Erwärmen desselben mit Alkohol, Behandlung des gebildeten, durch Chromatographie gereinigten 3,4-Diurethans mit Bromwasserstoffsäure, Umsetzung des erhaltenen 2-( $\omega$ -Brom-butyl)-3,4-diamino-thiophandihydrobromids mit Phosgen, Einwirkung von Kaliumcyanid und hierauf eines Verseifungsmittels auf das Reaktionsprodukt und Ansäuern.

**HP 257 881** (1. 8. 47). dl-2'-Keto-3,4-imidazolido-tetrahydrofuran-2-n-valeriansäure, die dem  $\beta$ -Biotin analoge Sauerstoffverbindung; ähnliche Wirkung wie Biotin selbst. Durch Bromieren von 1,3-Diacetyl-4-methyl-imidazol-(2)-5- $\epsilon$ -keto-capronsäure-äthylester, z. B. mit Bromsuccinimid, Ersatz des Broms im erhaltenen 4-Brommethyl-Derivat durch  $\text{CH}_2\text{COO}$ -, Hydrierung und Verseifung zur 4-Oxymethyl-imidazolidon-(2)-5- $\epsilon$ -keto-capronsäure und Hydrierung dieser Verbindung zur Herbeiführung des Ringschlusses.

**HP 257 881** (1. 8. 47). dl-2'-Keto-3,4-imidazolido-tetrahydrofuran-2-n-valeriansäure, die dem  $\beta$ -Biotin analoge Sauerstoffverbindung; ähnliche Wirkung wie Biotin selbst. Durch Bromieren von 1,3-Diacetyl-4-methyl-imidazol-(2)-5- $\epsilon$ -keto-capronsäure-äthylester, z. B. mit Bromsuccinimid, Ersatz des Broms im erhaltenen 4-Brommethyl-Derivat durch  $\text{CH}_2\text{COO}$ -, Hydrierung und Verseifung zur 4-Oxymethyl-imidazolidon-(2)-5- $\epsilon$ -keto-capronsäure und Hydrierung dieser Verbindung zur Herbeiführung des Ringschlusses.

*Merck & Co. Inc. Rahway (USA):*

**HP 257 403** (8. 10. 46). d,l-Methionin. Durch Einwirkung eines Ammoniumsalzes der Kohlensäure und eines Cyanids auf  $\beta$ -Methylmercapto-propionaldehyd und Hydrolyse des entstandenen 5-( $\beta$ -Methylmercapto-äthyl)-hydantoin.

2. Verbindungen der Cyclopentanopolyhydrophenanthren-Reihe

*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

**ZP 253 415 zum HP 227 455** (16. 1. 41). In 17-Stellung substituierte Androstanolon-Derivate mit einer Ketogruppe in 3-Stellung. Durch Einwirkung von metallorganischen Verbindungen auf 3-Enolate oder 3-Acetale von Androstanolonen und Hydrolyse der erhaltenen Verbindungen.

**ZP 255 306 zum HP 242 833** (12. 6. 41).  $\Delta^{20,22}$ -3,21-Dioxy-nor-cholensäure-lacton (14-Desoxy-digitoxigenin). Durch Einführung eines sauerstoffhaltigen Rests, der mit einer Carboxylgruppe zu lactonisieren vermag, in 21-Stel-

lung eines  $\Delta^{20,22}$ -Nor-cholensäureesters, der in 3-Stellung einen zur Oxygruppe hydrolysierbaren Rest aufweist, durch Oxydation z. B. mittels Selenioxyd oder einem Bleitetraacylat, Lactonisierung und Hydrolyse des 3ständigen Substituenten.

**ZP 257 628/9 zum HP 244 342** (14. 3. 40).

3-Keto-D-homo-androstan bzw. -androsten ( $\Delta^4$ ), welches in 17a-Stellung außer durch eine Oxygruppe durch einen Äthynyl- bzw. Methylrest substituiert ist. Durch Anlagerung einer Acetylen- bzw. Methylmetallverbindung an 3,17a-Diketo-D-homo-androstan bzw. -androsten unter vorübergehendem Schutz der 3-Keto-Gruppe und Hydrolyse der erhaltenen Organometallverbindung.

*N. V. Organon, Oss (Niederlande):*

**ZP 254 992—5 und 255 307 zum HP 244 341** (5. 10. 42).

$\Delta^4$ -3,20-Diketo-21-oxy-pregnene, die gegebenenfalls noch weitere Doppelbindungen, Ketogruppen oder Substituenten enthalten. Durch Umsetzung entsprechender Ätiocholensäurehalogenide, die in 3-Stellung eine geschützte Oxygruppe aufweisen, mit Diazomethan, Freisetzung der 3-Oxygruppe, Oxydation derselben zur Ketogruppe, Überführung der Diazoketogruppe mittels Säuren in eine veresterte Ketogruppe, Einführung einer Doppelbindung durch Halogenierung und Halogenwasserstoffabspaltung und Verseifung der Estergruppe.

**HP 256 509** (7. 10. 42). Dehydrocorticosteron. Durch Umwandlung der 21-Methylgruppe von Pregnan-3-ol-11,12-dion durch Oxydation in eine veresterte Carbinolgruppe, hierauf der 3-Oxygruppe ebenfalls durch Oxydation in eine Ketogruppe, Einführung einer Doppelbindung in  $\alpha$ -Stellung zu dieser Ketogruppe durch Halogenierung und nachfolgende Halogenwasserstoffabspaltung und Hydrolyse der erhaltenen Verbindung.

*F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel:*

**ZP 252 484/5 zum HP 246 555** (4. 1. 46). Basische Ester von Ketogallensäuren der Formel

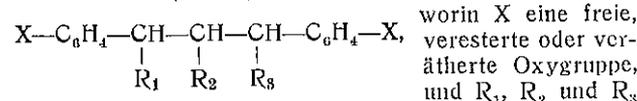


worin R—COO— den Rest einer Ketogallensäure und R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> Alkylgruppen (die auch unter sich verbunden sein können) bedeuten. Durch Einwirkung eines Alkalisalzes einer Ketogallensäure auf das Halogenid eines basischen Alkohols oder des Halogenids einer Ketogallensäure auf den basischen Alkohol oder des Alkohols auf die Säure in Gegenwart eines Veresterungskatalysators.

3. Östrogen wirksame Stoffe, welche nicht der Cyclopentanopolyhydrophenanthren-Reihe angehören

*Schieffelin & Co., New York:*

**HP 255 355** (2. 2. 46). Verbindungen der Formel



Alkylgruppen bedeuten. Durch Kondensation eines Ketons der Formel X—C<sub>n</sub>H<sub>4</sub>—CO—CH<sub>2</sub>—R<sub>2</sub> mit einem Aldehyd der Formel OHC—C<sub>n</sub>H<sub>4</sub>—X, Umsetzung des erhaltenen

$X-C_6H_4-CO-CR_0=CH-C_6H_4-X$  mit  $R_3MgBr$  zum  $X-C_6H_4-CO-CHR_2-CHR_3-C_6H_4-X$ , Behandlung dieser Verbindung mit  $R_1MgBr$  und Beseitigung der Doppelbindung im erhaltenen  $X-C_6H_4-C-CH-CH-C_6H_4-X$  durch Hydrierung.

$$\begin{array}{c} \parallel \quad | \quad | \\ R_1 \quad R_2 \quad R_3 \end{array}$$

#### A. Gegen Bakterien und andere Parasiten wirksame Stoffe

##### a) Sulfonamide

*J. R. Geigy AG., Basel:*

**ZP 253 167 zum HP 219 520** (12. 11. 43). 4-Amino-benzol-sulfon-( $\alpha, \beta$ -dimethyl-crotonyl)-amid; besonders wirksam gegen Staphylokokken. Durch Umsetzung von Dimethyl-crotonsäure oder einem Derivat derselben mit einem Benzolsulfonamid, das in p-Stellung einen zur Aminogruppe reduzierbaren Rest aufweist, und Reduktion dieses Rests.

**ZP 253 168—72 zum HP 219 520** (14. 9. 43). p-Amino-benzolsulfon-( $\alpha, \alpha$ -dimethyl- $\alpha$ -benzyl-acetyl)-amide, die allenfalls im Benzylrest substituiert sind. Durch Umsetzung von entsprechend substituierten Essigsäuren oder ihrer Derivate mit Benzolsulfonamiden, welche in p-Stellung einen in die Aminogruppe überführbaren Rest aufweisen, oder durch Umsetzung der entsprechenden Acetamide mit den Sulfohalogeniden und Überführung des p-ständigen Rests in die Aminogruppe.

**ZP 253 173 zum HP 222 076** (5. 11. 43). 4-Amino-benzol-sulfon-N<sub>1</sub>-5'-tertiärbutyl-furancarbonsäure-(2')-amid. Durch Umsetzung der entsprechenden Furancarbonsäure oder eines Derivates derselben mit einem Benzolsulfonamid, das in p-Stellung einen zur Aminogruppe verseifbaren Rest aufweist, oder durch Umsetzung des entsprechenden Furancarbonsäureamides mit einem Benzolsulfohalogenid, und Verseifung des p-ständigen Rests zur Aminogruppe.

**ZP 253 174 zum HP 239 850** (16. 3. 44). Acylierte Sulfonamide der Formel  $R_1-CO-NH-SO_2-R_2$ , worin  $R_1$  und  $R_2$  gleiche oder verschiedene Kohlenwasserstoff- oder heterozyklische Reste bedeuten. Durch Hydrolyse von Verbindungen der Formel  $R_1-C=N-SO_2-R_2$

$$\begin{array}{c} | \\ R_3 \end{array}$$

( $R_3 =$  ein über ein Heteroatom gebundenes Radikal, z. B.  $NH_2-$ ).

**ZP 255 000/1 und 256 780 zum HP 222 076** (6. 5. 43). p-Amino-benzolsulfon-acylamide, deren Acylreste substituierten Zimtsäuren oder Hydrozimtsäuren entsprechen; entwicklungs-hemmende Wirkung auf Tuberkelbazillen. Durch Umsetzung von Sulfonamiden der Benzolreihe, die in p-Stellung eine stickstoffhaltige Gruppe aufweisen, mit den genannten Säuren oder ihren Derivaten und allenfalls Überführung des p-ständigen Substituenten in die Aminogruppe.

*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

**HP 252 020** (5. 3. 42). Sulfanilamido-pyrimidine. Durch Umsetzung eines Mols eines 2-, 4- oder 6-Amino-pyrimidins, dessen Aminogruppe durch zwei gleiche, in p-Stellung eine Aminogruppe oder einen in eine solche überführbaren Rest tragende Benzolsulfonylreste substituiert ist, mit einem Mol des entsprechenden Aminopyrimidins mit freier Aminogruppe, wobei zwei Mol Sulfanilamido-pyrimidin erhalten werden.

**ZP 252 959 zum HP 244 469** (12. 12. 41). p-Amino-benzol-sulfonyl-laurylguanidin. Aus den entsprechenden in p-Stellung einen durch Hydrolyse in die Aminogruppe überführbaren Rest aufweisenden Verbindungen durch Hydrolyse.

**ZP 252 960 zum HP 245 836** (14. 4. 43). Wasserlösliche, sowohl parenteral als auch rektal wirksame Sulfanilamid-Derivate. Durch Umsetzung von chemotherapeutisch aktiven, in der Sulfonamidgruppe durch einen heterozyklischen Rest mit mehreren Heteroatomen substituierten Sulfanilamiden mit Glyoxylsäure.

**HP 253 118/9** (12. 12. 41). p-Amino-benzolsulfonyl-allylguanidin. Durch Einwirkung von Allylguanidin auf ein Benzosulfonamid, das in p-Stellung eine Aminogruppe oder einen in diese überführbaren Rest trägt, oder durch Umsetzung von Allylamin mit einem S-substituierten Benzolsulfonyl-pseudo-thioharnstoff und gegebenenfalls Überführung des p-ständigen Rests in die Aminogruppe.

*American Cyanamid Company, New York:*

**HP 252 651** (7. 1. 46). 2-Sulfanilamido-pyrazin. Durch Erhitzen eines Gemisches von Sulfanilamid, eines Halogenpyrazins und eines säurebindenden Mittels (ohne Lösungsmittel).

**HP 256 697** (12. 11. 45). Sulfanilylguanidin. Durch Erhitzen eines Acylsulfanilylcyanamids zusammen mit Ammoniak und Hydrolyse des entstandenen Reaktionsproduktes.

##### b) Penicillin

*F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel:*

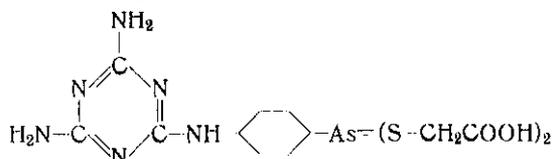
**HP 253 836** (7. 1. 46). Herstellung von reinem Penicillin-Natriumsalz aus unreinem Penicillin-Erdalkalisalz. Die Verunreinigungen werden aus dem Erdalkalisalz mittels Adsorption an Aluminiumoxyd entfernt, worauf das Salz in das freie Penicillin und dieses in das Natriumsalz übergeführt wird.

##### c) Gegen Trypanosomen und Spirochäten wirksame Stoffe

*Dr. Ernst A. H. Friedheim, New York:*

**ZP 254 164 zum HP 245 837** (16. 11. 46). Triazin-Abkömmlinge, die eine durch ein 3wertiges Arsenradikal substituierte Aminophenylgruppe enthalten. Durch Kondensation von Cyanurchlorid mit entsprechenden Aminobenzolen in Gegenwart von Säure.

**HP 254 946** (22. 12. 44). Thioglykolsäureabkömmling einer p-[2,4-Diamino-1,3,5-triazinyl-(6)]-amino-phenyl-arsenverbindung der Formel



Durch Umsetzung von p-[2,4-Diamino-1,3,5-triazinyl-(6)]-amino-phenyl-arsindichlorid mit 2 Mol eines Alkalisalzes der Thioglykolsäure.

*F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel:*

**HP 255 570** (23. 4. 47). 2-Carboxymethylmercapto-benzolstibinsäure,  $HOOC \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot SbO_3H_2$ ; bei Injektion weniger Reizerscheinungen als die bisher therapeutisch verwendeten Stibinsäuren. Durch Diazotieren von S-(2-Amino-phenyl)-thioglykolsäure und Umsetzen der erhaltenen Diazoverbindung mit einem Salz der antimonigen Säure.

##### d) Gegen Malariaerreger wirksame Stoffe

*Imperial Chemical Industries Limited, London:*

**HP 253 590** (22. 12. 45). 4-(p-Chlor-anilino)-2-( $\gamma$ -di-n-butylamino-propylamino)-6-methyl-pyrimidin. Durch Umsetzung von p-Chlor-anilin mit dem entsprechend substituierten 4-Halogen-pyrimidin.

**HP 254 671** (22. 12. 45). 2-(p-Chlor-anilino)-4-( $\gamma$ -dimethyl-amino-propylamino)-chinazolin. Durch Einwirkung von  $\gamma$ -Dimethylamino-propylamin auf ein 2-(p-Chlor-anilino)-chinazolin, welches in 4-Stellung einen reaktionsfähigen Substituenten aufweist.

**HP 254 800** (8. 10. 46) und **HP 256 511** (21. 1. 47).  $N_1$ -p-Chlor-phenyl- $N_5$ -isopropyl-biguanid. Durch Einwirkung von Isopropylidicyandiamid auf p-Chlor-anilin oder durch Umsetzung von Isopropylguanidin mit p-Chlor-phenylthioharnstoff in Gegenwart eines Schwefelungsmittels.

**HP 258 456** (16. 11. 46). 2-[5'(6')-Chlor-benzimidazolyl-(2')-amino]-4-( $\beta$ -diäthylamino-äthylamino)-6-methyl-pyrimidin. Durch Umsetzung von Diäthylaminoäthylamin mit einem entsprechend substituierten, in 4-Stellung einen reaktionsfähigen Rest aufweisenden Pyrimidin-Derivat.

e) Verschiedene Antiparasitika

*J. R. Geigy AG, Basel:*

**ZP 253 186** und **253 190—2** zum **HP 248 345** (21. 12. 44). Ester der Formel  $Ar_1-X-CO-O-CHR-Ar_2$ , worin  $Ar_1$  und  $Ar_2$  gegebenenfalls substituierte Benzolkerne und X und R aliphatische oder alizyklische Reste (X allenfalls ungesättigt) bedeuten; Wurmmittel, auch gegen gewisse Arthropoden wirksam. Durch Umsetzung der entsprechenden Säuren oder ihrer Derivate mit den entsprechenden Alkoholen oder ihren reaktionsfähigen Estern.

**HP 258 140** (12. 6. 46).  $\alpha, \alpha$ -Di-(aminophenyl)- $\beta, \beta, \beta$ -trichlor-äthane. Durch Reduktion der entsprechenden Dinitroverbindungen, welche aus  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl- $\beta, \beta, \beta$ -trichlor-äthan durch Nitrierung erhältlich sind.

*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

**HP 253 354** (4. 1. 44). Basische Ester von disubstituierten Dithiocarbaminsäureestern; gegen Hautkrankheiten. Durch Umsetzung von disubstituierten Dithiocarbaminsäuren oder ihren Salzen mit tertiären oder quaternären Mono- oder Di-(halogenalkyl)-aminen und gegebenenfalls Quaternarisierung der erhaltenen Verbindungen.

*Cilag Aktiengesellschaft, Schaffhausen:*

**HP 254 803** (7. 11. 46). 4-Carboxymethylamino-4'-aminodiphenylsulfone, die in  $\alpha$ -Stellung zur Carboxylgruppe durch einen Alkyl- oder Arylrest substituiert sein können; gegen Otitis-Stämme wirksam. Durch Umsetzung von 4,4'-Diamino-diphenylsulfon mit einer Monohalogenessigsäure.

*Dr. A. Wander AG., Bern:*

**HP 256 345** (7. 12. 46). Quaternäre Ammoniumbasen von Aminen der Formel  $R-CO-C_nH_n-O-CH_2-CH_2-Am$ , worin R einen höheren aliphatischen oder araliphatischen Rest, bestehend aus einer allenfalls durch Heteroatome unterbrochenen Kette, und Am den Rest eines sekundären Amins bedeutet; gegen Bakterien und Darmparasiten wirksam. Durch Behandlung einer anstelle von Am ein Halogen aufweisenden Verbindung der obigen Formel mit einem sekundären Amin und Quaternarisierung.

*May & Baker Limited, Dagenham (Großbritannien):*

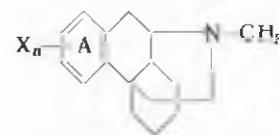
**HP 256 696** (4. 10. 45). 2-Oxy-4,4'-diamidino-stilben-dichlorhydrat. Durch Behandlung von 2-Oxy-4,4'-dicyanostilben in wasserfreiem Alkohol mit Chlorwasserstoff und Einwirkung von Ammoniak auf den erhaltenen Iminoäther.

5. Auf das Nervensystem wirkende Mittel

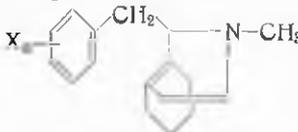
- a) Hypnotika, Sedativa, Spasmolytika, Analgetika, Lokalanästhetika

*F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel:*

**HP 252 755** (2. 10. 46). Im Kern A substituierte Derivate des N-Methyl-piperido-octahydrophenanthrens der Formel



Analgetika. Durch Überführung von 1,3-Dioxy-5,6,7,8-tetrahydroisochinolin mit Phosphoroxchlorid in das 1,3-Dichlor-Derivat, Hydrierung, Umwandlung des erhaltenen Tetrahydroisochinolins mit einem Methylhalogenid in das Halogenmethylat, Umsetzung desselben mit einem Benzylmagnesiumhalogenid zur Verbindung der Formel



Hydrierung dieser Verbindung und Ringschluß durch Erwärmen mit Phosphorsäure.

**HP 254 106** (30. 1. 47). Piperido-octahydro-phenanthren-Abkömmlinge der obigen Formel, welche im Kern A durch mindestens eine Hydroxyl- oder Aminogruppe bzw. ein funktionelles Derivat eines dieser Radikale substituiert sind; morphinähnliche Wirkung. Durch Nitrierung und Reduktion der Nitrogruppen zu Aminogruppen; aus den Aminoverbindungen werden durch Diazotieren und Verkochen die Oxyverbindungen erhalten.

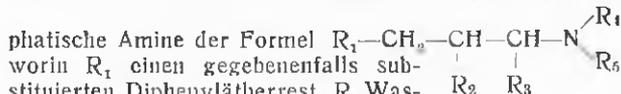
**ZP 252 958** und **253 175** zum **HP 242 946** (12. 4. 46). Piperidin-Abkömmlinge, welche in 2- und 4- oder in 2- und 6-Stellung substituierte Phenyläthyl-Reste enthalten; Spasmolytika und Analeptika. Durch Kondensation von 2,4- oder 2,6-Dimethyl-pyridin mit einem entsprechend substituierten Benzaldehyd und Hydrierung und gegebenenfalls außerdem Substituierung am Stickstoff.

**HP 256 347** (12. 6. 47). 1,3,3-Trimethyl-2,4-dioxo-piperidin; Antiepileptikum ohne schlafmachende Wirkung. Durch Einwirkung eines Ameisensäureesters auf einen  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl-acetessigester, Überführung der entstandenen Oxy-methylenverbindung mittels Ammoniak in die Aminomethylenverbindung, Ringschluß zum 2,4-Dioxo-3,3-dimethyl-tetrahydropyridin, Methylierung und Hydrierung.

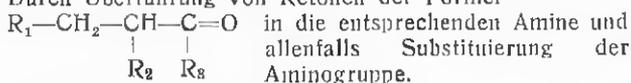
**HP 258 143** (16. 6. 47). 1-Alkyl-4-aryl-(oder -cycloalkyl)-4-acyloxy-piperidine, die gegebenenfalls außerdem noch in 5-Stellung alkyliert sein können; analgetische und spasmolytische Wirkung. Durch Anlagerung einer Aryllithiumverbindung an ein entsprechend substituiertes Piperidon-(4) und direkte Acylierung der lithiumorganischen Verbindung (4-Aryl-Verbindung) oder Hydrolyse derselben, Hydrierung des Arylrestes und Acylierung (4-Cycloalkyl-Verbindung).

*J. R. Geigy AG., Basel:*

**ZP 253 185** und **255 637** zum **HP 245 838** (8. 5. 45). Araliphatische Amine der Formel



worin  $R_1$  einen gegebenenfalls substituierten Diphenylätherrest,  $R_2$  Wasserstoff oder einen gesättigten oder ungesättigten Alkylrest,  $R_3$  einen gesättigten oder ungesättigten Alkyl- oder Cycloalkylrest oder zusammen mit  $R_2$  einen Alkylrest und  $R_4$  und  $R_5$  Wasserstoff oder einen gesättigten oder ungesättigten Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkylrest oder zusammen mit dem Stickstoff einen heterozyklischen Ring bedeuten; Analgetika. Durch Überführung von Ketonen der Formel



**HP 255 568** (18. 9. 46). 9,10-Dihydro-anthrazene, welche in 9-Stellung durch einen  $\beta$ -Dimethylamino-äthyl-, -n-propyl- oder -isopropyl-Rest substituiert sind; Spasmolytika mit Antihistamin-Wirkung. Durch Einwirkung von

reaktionsfähigen Estern der entsprechenden basischen Alkohole auf Alkalimetallverbindungen des 9,10-Dihydroanthracens.

**HP 255 569** (8. 5. 45). 1-(4'-Methoxy-phenyl)-2-methyl-3-methylamino-pentan; Analgetikum. Durch Umsetzung der 3-Amino-Verbindung mit Formaldehyd unter Reduktion.

**ZP 258 207 zum HP 252 237** (8. 5. 45). 1-[4'-(4''-Methoxy-phenoxy)-phenyl]-2-methyl-3-methylamino-pentan; Analgetikum. Durch Erhitzen des entsprechenden Pentanon-(3) mit Methylformamid und Hydrolyse der entstandenen Formylamino-Verbindung.

*Cilag Aktiengesellschaft, Schaffhausen:*

**ZP 253 656/7 zum HP 248 343** (15. 10. 45). Carbonsäure- $\beta$ -phenoxy- bzw. - $\beta$ -morpholino-äthylester; schlafbringende und sedative Wirkung. Durch Umsetzung einer den Carbonsäurerest abgebenden Verbindung mit  $\beta$ -Phenoxy-äthanol bzw.  $\beta$ -Morpholino-äthanol.

*Servita Gyógyszergyár és Vegyipari R.T., Budapest, Dr. Gyözö Bruckner, Dr. Gábor Fodor, Dr. József Kiss, Szeged:*

**HP 253 591** (29. 1. 47). 1-Phenyl-3-methyl-6,7-diäthoxy-isochinolin; wirksam gegen krampfartige Zustände der glatten Muskulatur. Durch Umsetzung von 1,2-Diäthoxybenzol mit einer den Propionylrest abgebenden Verbindung in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  oder dgl., Einwirkung eines Alkylnitrits auf das erhaltene 3,4-Diäthoxy-phenyl-äthylketon, Reduktion des gebildeten 3,4-Diäthoxy-phenyl- $\alpha$ -isonitroso-äthyl-ketons zum  $\alpha$ -3,4-Diäthoxy-phenyl- $\beta$ -amino-propanol, Benzoylierung desselben und Behandlung des Benzoylamino-Derivates mit einem wasserentziehenden Mittel.

*Dr. A. Wander AG., Bern:*

**HP 256 121** (7. 12. 46). Basische Ester von  $\alpha, \alpha$ -Diarylpropionsäuren; Spasmolytika, bei gleicher neurotroper Wirkung gesteigerte myotrope Wirkung gegenüber den entsprechenden basischen Estern der Diphenylelessigsäure. Durch Einwirkung eines Dialkylaminoalkohols auf ein  $\alpha, \alpha$ -Diarylpropionsäurechlorid.

*Aktiebolaget Astra, Apotekarnes Kemiska Fabriker, Södertälje (Schweden):*

**HP 257 878** (29. 7. 44). 1-(N-Diäthyl-aminoacetyl)-xylylid-2,6; Lokalanästhetikum mit geringer Toxizität. Durch Behandlung von vizinalem m-Xylidin mit einer das Radikal einer Halogenessigsäure abgebenden Verbindung und Umsetzung des erhaltenen Halogenessigsäure-xylylids mit Diäthylamin.

*Knoll AG. Chemische Fabriken, Ludwigshafen a. Rh.:*

**HP 258 452** (11. 12. 42). 6-Isoamylamino-2-methyl-heptan; Spasmolytikum. Durch Kondensation von 2-Methylheptanon-(6) mit Isoamylamin und Reduktion des entstandenen Kondensationsproduktes.

#### b) Analeptika

*J. R. Geigy AG., Basel:*

**ZP 253 176-84 zum HP 244 952 und ZP 257 635 zum HP 251 249** (18. 12. 42). N-Acyl- $\alpha$ -alkylamino-n-propionsäure-(bzw. -n-buttersäure)-dimethylamide. Durch Alkylierung der entsprechenden  $\alpha$ -Amino-Derivate oder durch Behandlung der entsprechend substituierten Propion- bzw. Buttersäuren oder ihren Derivaten mit Dimethylamin.

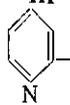
**HP 254 949** (7. 6. 44). Acylierte aliphatische Aminocarbonsäure-amide mit gesättigten Substituenten an der Aminogruppe. Durch Hydrierung der entsprechenden am Amino-Stickstoff ungesättigte Substituenten tragenden Verbindungen.

c) Auf das vegetative Nervensystem wirkende Mittel

*Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:*

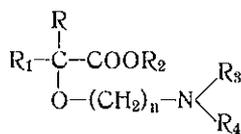
**HP 257 879** (14. 2. 46). N-Dimethylamino-phenothiazin; Antihistaminwirkung. Durch Einwirkung eines Dimethylaminoäthylhalogenids auf Phenothiazin.

**HP 258 138** (21. 6. 44). Alkylendiamine der Formel  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NR}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  worin R Benzyl, p-Alkoxybenzyl oder Furfuryl bedeutet; Antihistaminwirkung. Durch Umsetzung eines sekundären Amins der Formel  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NHR}$  mit einem Amin der Formel  $\text{X}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , worin X einen reaktionsfähigen Rest bedeutet.

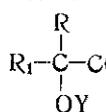


*F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel:*

**HP 254 107** (24. 3. 47). Basische Äther der Formel



worin R eine allenfalls substituierte Phenylgruppe,  $\text{R}_1$  Wasserstoff oder eine Kohlenwasserstoffgruppe,  $\text{R}_2$  eine Dialkylamino-alkyl-Gruppe,  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  niedere Alkylgruppen und n 1 bis 4 bedeutet; besitzen Antiacetylcholin- oder Antihistaminwirkung oder beides. Durch Umsetzung von Alkylamino-alkyl-halogeniden mit Alkalimetallsalzen von Estern bzw. Säuren der Formel



worin von den Resten X und Y der eine Wasserstoff, der andere eine Dialkylaminoalkyl-Gruppe bedeutet.

*J. R. Geigy AG., Basel:*

**HP 256 700** (31. 5. 46). N-Phenyl-N-(p-methoxy-benzyl)-N',N'-dimethyl-äthylendiamin-hydrochlorid; Antihistaminwirkung. Durch Umsetzen von N-(p-Methoxy-benzyl)-anilin mit Dimethylaminoäthylchlorid bei über 100 °C in einer überschüssiges Anilinderivat enthaltenden Schmelze oder in einem organischen Lösungsmittel, Behandlung des Reaktionsproduktes mit heißem Wasser, Abtrennen des unveränderten Anilinderivats und Abkühlung der erhaltenen wässrigen Lösung, wobei der Endstoff in chemisch reiner Form auskristallisiert.

#### 6. Auf die Kreislauforgane wirkende Mittel

*F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel:*

**HP 256 965** (12. 6. 46). Wasserlösliches Präparat mit Thrombokinasewirkung. Durch Umsetzung von Lecithin mit Trypsin.

**HP 257 246** (27. 5. 47). Desgluco-hellebrin; an der Katze gleich stark, aber anhaltender wirksam als Hellebrin selbst. Durch enzymatische Abspaltung von 1 Mol Glucose aus Hellebrin.

*Harold Max Rabinowitz, New York:*

**HP 258 455** (13. 6. 46). Blutdrucksenkendes Mittel. Durch Umsetzung von Hippursäure mit Urobilinogen.

#### 7. Verschiedenes

*Latovo AG., Zürich:*

**HP 252 922** (17. 10. 46). Verdauungsenzympräparate aus Magenschleimhaut. Man unterwirft die Schleimhaut einer

Kathepsin- und allenfalls anschließend einer Pepsinverdauung.

*Cunha Reis, Limitada, Lissabon:*

HP 253 653/4 zum HP 247 342 (12. 11. 45). Calciumbromid-lactat bzw. -acetat. Durch Umsetzung von äquimolekularen Mengen Bromwasserstoffsäure und Milch- bzw. Essigsäure mit einer Calciumverbindung.

*Aktiebolaget Pharmacia, Stockholm:*

HP 251 105 (5. 7. 44). Als Bestandteile von Plasmaersatzlösungen geeignete Polysaccharide. Durch partielle Hydrolyse von Dextran, Lävulan oder Galactan.

*Nordisk Insulinlaboratorium, Gentofte (Dänemark):*

HP 255 252 (4. 1. 46). Zink-Protamin-Insulin durch Umsetzung eines Zinksalzes und eines Protamins bzw. Protaminspaltproduktes mit Insulin in wässriger Lösung in Gegenwart eines Phenols. Man erzielt ein kristallines Produkt, wenn man die Umsetzung bei einem pH zwischen 6 und 8 durchführt und das Verhältnis von Protein zu Insulin so wählt, daß ungefähr isophane Bedingungen (vgl. Schweiz. Med. Wschr. 68, 37, 1938) vorliegen.

*F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel:*

HP 255 837 (11. 7. 47). 2-Thio-5-(3',4'-dimethyl-benzyl)-uracil; antithyreotoxische Wirkung. Durch Kondensation eines 3,4-Dimethyl-benzyl-essigesters mit einem Ameisensäureester in Gegenwart eines Alkalialkoholates zum Oxymethylderivat und Kondensation desselben mit Thioharnstoff.

*Dr. Michael Malis, Wien:*

HP 258 142 (28. 5. 47). Metalloleose. Durch Erhitzen von Öl- bzw. Fettdispersionen von Metall-, insbesondere Goldchlorid in einem Ultraschallfeld, wodurch die kolloidale Verteilung des aus dem Chlorid in Freiheit gesetzten Metalls gefördert wird.

*Knoll AG. Chemische Fabriken, Ludwigshafen a. Rh.:*

HP 258 453 (4. 7. 42). 2-Buten-(3')-yl-chinolin-4-carbonsäure; Harnsäure treibendes Mittel von geringer Toxizität. Durch Einwirkung von Hexen-(1)-on-(5) auf Isatin in Gegenwart von Alkalien.

#### 8. Arzneimittel, über deren spezifische Wirkung keine Angaben vorliegen

*J. R. Geigy AG., Basel:*

HP 252 530 (16. 8. 46). 2-Amino-4-n-butylamino-1,3,5-triazin. Durch Reduktion von 2-Amino-4-n-butylamino-6-halogen-1,3,5-triazin in Gegenwart eines Schwermetallkatalysators.

HP 254 538 (16. 8. 46). Substituierte 2,4-Diamino-1,3,5-triazine, worin die eine Aminogruppe einen unverzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest, einen Benzyl-, Phenyl-äthyl- oder Cycloalkylrest und außerdem allenfalls eine Äthylgruppe trägt. Durch Umsetzung eines entsprechend substituierten Biguanids mit Ameisensäure, einem Salz oder funktionellen Derivat derselben.

*Sandoz AG. Basel:*

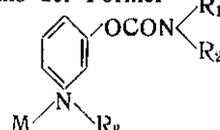
HP 252 921 (30. 4. 43). d-Lysergsäuredialkylamide. Durch Umsetzung des Azids der d- bzw. der d1-Lysergsäure oder der d- bzw. d1-Isolysergsäure mit einem Dialkylamin und Isolierung des gewünschten Stoffes aus dem entstandenen Gemisch von d- bzw. d1-Lysergsäuredialkylamid und d- bzw. d1-Isolysergsäuredialkylamid.

*Galactina und Biomalz AG., Belg.:*

HP 250 375 (24. 8. 46). 5-Methyl-5-(1',2'-dibrom-2'-phenyl-äthyl)-hydantoin. Durch Bromierung von 5-Methyl-5-styryl-hydantoin.

*F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel:*

HP 252 486 zum HP 246 834 (26. 7. 45). Salze von N,N-disubstituierten Carbaminsäureestern des N-Alkyl-3-oxy-pyridiniums der Formel



worin  $R_1$  und  $R_2$  Alkyl-, Aryl- oder Aralkylreste,  $R_3$  einen Alkylrest und M Halogen oder einen Alkylsulfatrest bedeuten. Durch Einwirkung eines disubstituierten Carbaminsäurechlorids auf 3-Oxy-pyridin oder durch Behandlung des 3-Oxy-Pyridins mit Phosgen und Umsetzung des entstandenen Chlorameisensäureesters mit einem sekundären Amin und Quaternarisierung der auf einem dieser Wege erhaltenen Pyridinverbindung.

*Aktiengesellschaft vormals B. Siegfried, Zofingen:*

HP 252 756 (23. 3. 43). 1,4-Diamino-benzol-galactosid, in Wasser sehr leicht löslich. Durch Umsetzung von Paraphenyldiamin mit 2 Mol Galactose.

#### Nahrungs- und Genußmittel

*Prof. Dr. Hans Pallmann, Zollikon, und Dr. Hans Deuel, Zürich:*

HP 257 107 (26. 2. 46). Wasserlösliche Methylenpektine von hohem Molekulargewicht; Verdickungs- und Gelierungsmittel. Durch Kondensation von Pektinen mit niedrigem Molekulargewicht mit Formaldehyd.

*Unipektin AG., Zürich:*

HP 257 707 (29. 7. 44). Gelierung von Milch. Durch Bildung von Calciumpektat in der Milch, entweder durch Zugabe eines Alkalipektates, wobei das unlösliche Calciumpektat ohne weiteres durch doppelte Umsetzung mit den Calciumsalzen der Milch entsteht, oder durch Zugabe von Pektin zusammen mit Pektase.

#### Desinfektionsmittel

*Frl. Dr. Elisabeth Pfanner, Herrliberg:*

HP 253 474 (31. 12. 43). 5-Chlor-8-oxy-chinaldin. Durch Einwirkung von Crotonaldehyd (oder Acetaldehyd, Paraldehyd, Acetal, Aldol) auf 4-Chlor-2-amino-phenol in Gegenwart von Säure.

*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

HP 257 579 (4. 8. 44). p-Äthylmercurithio-phenyl-trimethyl-ammoniummethosulfat. Durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf p-Äthylmercurithio-dimethyl-anilin.

#### Riechstoffe

*Firmenich & Cie., Genf:*

HP 254 799 (2. 9. 46).  $\beta$ -Methyl-cyclopentadecanon (racemisches Muscon). Durch intramolekulare Kondensation von 1,12-Diacetyl-dodecan (erhältlich z. B. durch Umwandlung von Sebacinsäureester über 1,10-Dioxy-decan in 1,10-Dibromdecan, Kondensation des letzteren mit Acetessigester und Ketonspaltung oder durch gemeinsame Elektrolyse von  $\omega$ -Acetyl-valeriansäure und  $\omega$ -Acetyl-pelargonsäure), Wasserabspaltung aus dem erhaltenen Kondensationsprodukt und Hydrierung.

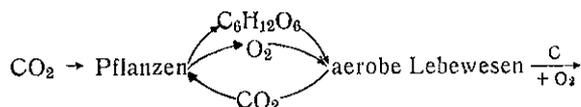
W. HEMMELER

## Zur Entstehung des atmosphärischen Sauerstoffs\*

Von ERNST SCHUMACHER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

Die Bildung der Sauerstoffatmosphäre wird gewöhnlich mit der sauerstoffliefernden Photosynthese der Pflanzen in Beziehung gebracht. Der Kreislauf des Kohlenstoffs zwischen Tieren und Pflanzen ist



nämlich nach zwei Seiten nicht völlig geschlossen: Einerseits wird durch die Inkohlungs- und Bituminierungsprozesse abgestorbener Pflanzen und Tiere dauernd daraus Kohlenstoff entzogen, andererseits muß natürlich dieser Betrag an Kohlenstoff durch eine außerhalb der Biosphäre liegende  $\text{CO}_2$ -Quelle (vulkanische Gase, Bicarbonate im Meer und Süßwasser) wieder ersetzt werden. Jedenfalls steht fest, daß die gesamte Menge des Kohlenstoffs organischen Ursprungs, der sich heute in der Lithosphäre vorfindet, einmal als  $\text{CO}_2$  ein Bestandteil der Luft war. Daraus folgt, daß eine äquivalente Menge Sauerstoff in der Atmosphäre zurückgeblieben sein muß. Die Gesamtmenge des gasförmigen Sauerstoffs (einschließlich des im Meer gelösten Anteils) beträgt  $0,24 \text{ kg/cm}^2$  Erdoberfläche. Daraus ergibt sich  $0,24 \cdot 5 \cdot 10^{18} = 1,2 \cdot 10^{18} \text{ kg O}_2$ . Demgegenüber hat V. M. GOLDSCHMIDT die Menge des in der Lithosphäre vorhandenen Kohlenstoffs organischen Ursprungs abzuschätzen versucht. Er hat unter Berücksichtigung der Lager an produktiver Kohle, der Erdölvorkommen und des C-Gehaltes der bituminösen Sedimentgesteine die Zahl  $4,5 \div 9 \cdot 10^{17} \text{ kg C}$  gefunden. Das stöchiometrische Äquivalent für den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre entspricht der unteren Grenze dieser Schätzung.

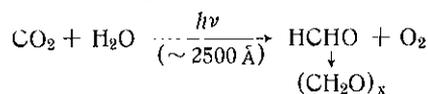
Man bekommt also der Größenordnung nach durchaus die von dieser biochemischen  $\text{O}_2$ -Bildungstheorie geforderte Beziehung zwischen C-Gehalt und Sauerstoffmenge. Die gute Übereinstimmung kann aber nur zufälliger Art sein; denn es gibt auf der Erdoberfläche auch irreversible Sauerstoffverbräuche, der bei der vorangehenden Bilanz vernachlässigt worden ist. Die Umwandlung der magmatischen Urgesteine, wie sie seit Bestehen einer festen Erdkruste durch Verwitterung vor sich geht, hat nämlich sehr große Sauerstoffmengen aufgenommen. So war z. B. allein

für die teilweise Aufoxydation des II-wertigen Eisens im verwitterten Urgestein erheblich mehr Sauerstoff nötig, als heute die Atmosphäre enthält<sup>1</sup>; dies kann man aus dem Verhältnis von  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  im Magmagestein zu demjenigen im Sedimentgestein recht genau abschätzen. Diese geologischen Oxydationsprozesse gehen auch heute noch ständig weiter, da durch die Sedimentationsvorgänge immer wieder neues  $\text{Fe}^{\text{II}}$  an die Oberfläche gelangt.

Nun ist es außerdem unwahrscheinlich, daß die ursprüngliche Erdatmosphäre überhaupt Sauerstoff enthielt<sup>2</sup>; denn die Gase, die bei der Auskristallisation des Magmas aus diesem frei wurden, werden im wesentlichen dieselbe Zusammensetzung gehabt haben wie die Gase, die bei Vulkanausbrüchen ausgestoßen werden, da diese ja gleichen Ursprungs sind. Bei Vulkangasanalysen wird aber meistens kein oder nur äußerst wenig Sauerstoff gefunden. Indessen sind stets größere Mengen reduzierend wirkender Gase (vor allem  $\text{SO}_2$ ) vorhanden, die wohl im Laufe der Erdentwicklung auch noch erhebliche Mengen Sauerstoff gebunden haben.

Die biochemische Hypothese der Sauerstoffbildung wird damit unhaltbar; denn sie sichert nicht einmal die Voraussetzungen, die nötig waren für das Gedeihen des ersten pflanzlichen Lebens. Die Annahme einer primär anaeroben Vegetation<sup>3</sup> fordert die Anwesenheit genügender Mengen energiereicher Kohlenstoffverbindungen oder verlangt ganz andere Stoffwechselgrundlagen, als sie die heutigen Lebewesen zeigen; sie ist deshalb wohl kaum ernstlich vertretbar.

Die Umschau nach anderen Sauerstoffquellen führt zunächst auf die photochemische Formaldehydsynthese. Es ist bekannt, daß im Liter Regenwasser durchschnittlich etwa  $0,1\text{--}1 \gamma$   $\text{CH}_2\text{O}$  gelöst sind. Für diese haben DHAR und RAM<sup>4</sup> die photochemische Entstehung eindeutig nachgewiesen; GROTH und SUESS<sup>5</sup> konnten diese Reaktion auch experimentell verifizieren. Die Bruttogleichung sieht folgendermaßen aus:



<sup>1</sup> J. H. J. POOLE, Proc. Roy. Dublin Soc. **22**, 348 (1941).

<sup>2</sup> SCHWINNER, Lehrbuch d. physik. Geologie **1**, 199 (1936).

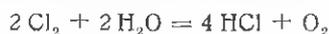
<sup>3</sup> Handb. d. Naturwiss. **1**, 435 (1933).

<sup>4</sup> Nature (London) **132**, 819 (1933).

<sup>5</sup> Naturwiss. **26**, 77 (1938).

\* Nach einem Vortrag, gehalten im Chemischen Kolloquium der Universität Zürich am 15. Februar 1949.

Pro Molekül Formaldehyd wird also ein Molekül  $O_2$  gebildet. Gleichzeitig macht diese Reaktion auch die Anwesenheit gewisser organischer Verbindungen, die zur Entstehung der Lebewesen unbedingt nötig waren, verständlich. Eine Überschlagsrechnung zeigt aber, daß die Evolution der Sauerstoffatmosphäre durch diese Reaktion nicht wesentlich beeinflusst werden konnte. Dasselbe gilt für eine zweite Sauerstoffquelle: Das Chlor der vulkanischen Gase reagierte möglicherweise mit Wasser nach der Gleichung



unter Sauerstoffbildung<sup>6</sup>, wenn höhere Temperatur herrschte, oder im Sonnenlicht, wo  $HClO$  instabil ist.

Schon wiederholt wurde deshalb die Ansicht geäußert, daß die Hauptmenge des Sauerstoffs durch Dissoziation des Wassers entstanden sei. Der hierbei entstehende Wasserstoff ist genügend leicht, um das Gravitationsfeld der Erde überwinden zu können und ins Weltall zu entweichen; der Sauerstoff bleibt in der Atmosphäre zurück. Das klingt zunächst sehr hypothetisch. Doch wurde durch eine Arbeit von J. H. J. POOLE<sup>7</sup> und besonders durch die Rechnungen von HARTECK und JENSEN<sup>8</sup> gezeigt, daß dieser Hypothese ein hoher Grad von Wahrscheinlichkeit inneohnt.

Die Dissoziation des Wassers kann auf zwei Wegen vor sich gehen: Anfänglich mag bei den hohen Temperaturen der glutflüssigen Magmamasse Wasserdampf thermisch dissoziiert worden sein (auch die vulkanischen Gase enthalten etwas Wasserstoff) (vgl. dazu<sup>9</sup>). Die photochemische Dissoziation des Wassers in den oberen Atmosphärenschichten ist aber jedenfalls viel bedeutungsvoller.

In der Ionosphäre (vgl. Abb.) müssen nämlich UV-Strahlen von sehr kurzer Wellenlänge ( $< 1000 \text{ \AA}$ ) wirksam sein, da zur Dissoziation der zweiatomigen Gase in Atome und der nachfolgenden Ionisierung Energien von etwa 14 eV nötig sind. Da das Wasser Absorptionsbanden im SCHUMANN- Ultraviolett bei 1770 und 1540  $\text{\AA}$  besitzt, wobei am kurzwelligen Ende dieser Banden bereits Dissoziation eingetreten ist, kann der Wasserdampf schon in der E-Schicht in  $OH$  und  $H$  gespalten werden. Auch das  $OH$ -Radikal wird dort durch diese kurzwelligen Strahlen weiter in Atome dissoziiert.

Es ist somit festgestellt, daß in die Ionosphäre hinaufgelangender Wasserdampf photochemisch in Atome dissoziiert wird. Nun weiß man aber auf Grund statistischer Überlegungen, daß Wasserstoffatome relativ leicht aus dem Schwerefeld der Erde entweichen können.

<sup>6</sup> Handb. d. Naturwiss. **V**, 1118 (1933).

<sup>7</sup> J. H. J. POOLE, Proc. Roy. Dublin Soc. **22**, 345—65 (1941).

<sup>8</sup> P. HARTECK und H. JENSEN, Z. Naturforsch. **3a**, 591 (1948).

<sup>9</sup> W. KUHN, Naturwiss. **30**, 689 (1942).

J. JEANS<sup>10</sup> hat folgende Formel aufgestellt für die Zeit, die nötig ist für das Entweichen irgendeiner Komponente aus einer isothermen äußeren Atmosphärenschicht:

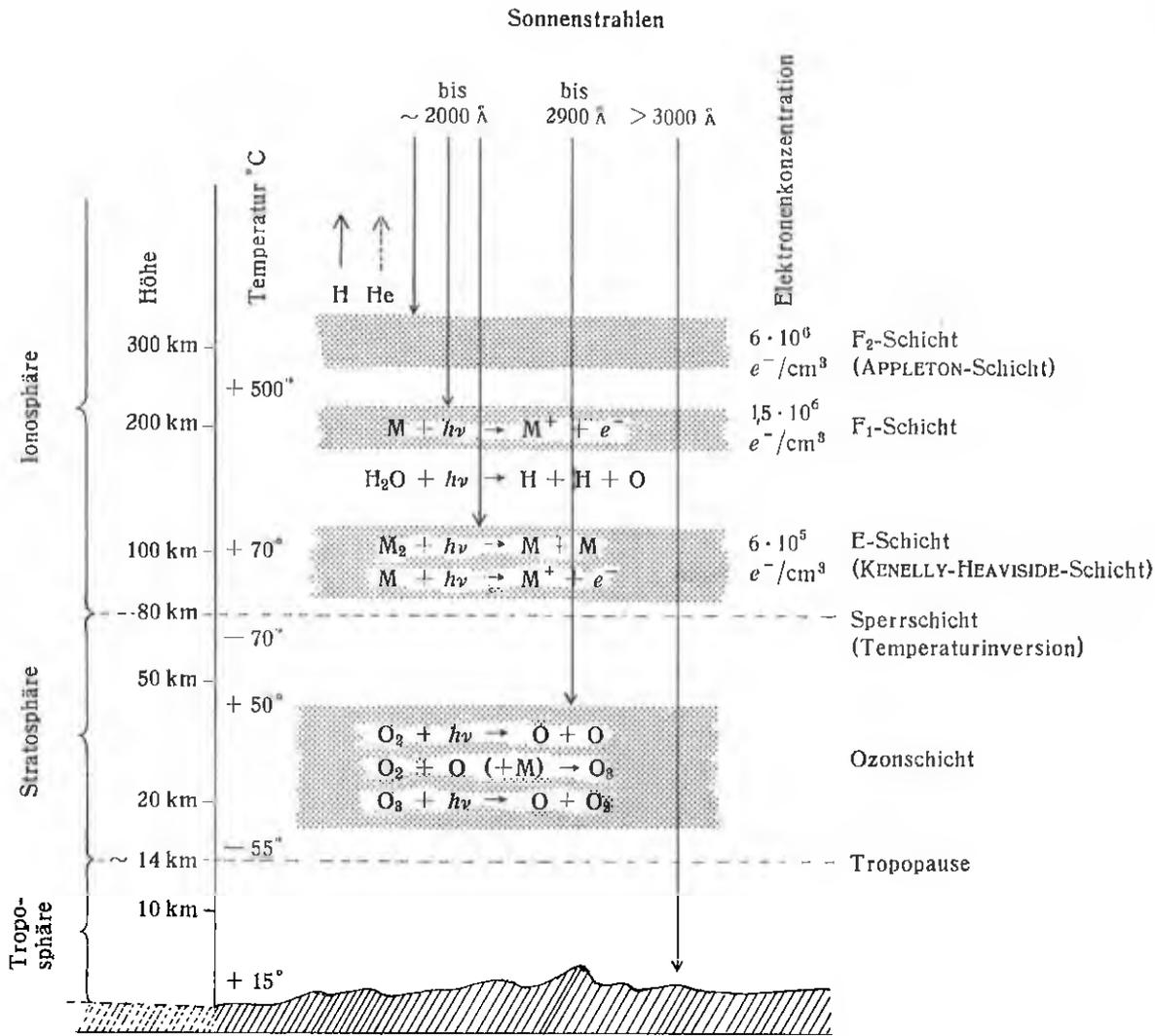
$$t = \frac{1,45 \sqrt{3 \frac{kT}{m}}}{g \left(1 + \frac{mgr_o}{kT}\right)} e^{\frac{mgr_o}{kT}};$$

$t$  = Entweichungszeit in s;  $k$  = BOLTZMANNsche Konstante;  $T$  = absolute Temperatur;  $m$  = Masse eines Gasteilchens der betreffenden Komponente;  $g$  = Gravitationsbeschleunigung;  $r_o$  = Radius des Planeten.

Daraus folgt, daß das Entweichen des gesamten atomaren Wasserstoffs aus der Ionosphäre nur etwa 10 Tage erfordert, wenn man eine Temperatur von 500 °C voraussetzt, wie sie die heutige Ionosphärenforschung annimmt. Für molekularen Wasserstoff sehen die Verhältnisse bedeutend ungünstiger aus: Bei der gleichen Temperatur dauert dort das Entweichen 120 Jahre. Da die Entweichungszeit exponentiell von der Masse der Gasteilchen und der Temperatur abhängt, ist sie sehr empfindlich gegenüber einer Variation dieser beiden Größen. So dauert das Entweichen atomaren Wasserstoffs bei Zimmertemperatur 40 000 Jahre. Das Verschwinden des Wasserstoffs in so großen Mengen, wie sie nötig sind als Äquivalent für den Sauerstoff in der Atmosphäre, scheint also nur plausibel, wenn der Wasserstoff atomar vorliegt in der E-Schicht. Dies muß aber auf Grund der dort stattfindenden photochemischen Reaktionen als sicher angenommen werden. Außerdem zeigt das Spektrum des Nachthimmelleuchtens, daß in der Ionosphäre fast nur Stickstoff und Sauerstoff vorkommen (kürzlich wurde auch die  $H\alpha$ -Linie entdeckt). Diese Gase besitzen aber kein Rotations-schwingungsspektrum im Infraroten, so daß die bei den photochemischen Reaktionen umgesetzte Energie sich nur in kinetische Energie der Gaspartikel umsetzen kann und nicht ausstrahlt wird. Deshalb ist die hohe Temperatur von 500 °C in der oberen Ionosphäre ohne weiteres wahrscheinlich.

Das Entweichen von Wasserstoff in den Weltraum ist also evident und wird durch Berücksichtigung folgender Tatsache noch wahrscheinlicher: Aus der Menge an Endprodukten radioaktiver Zerfallsreihen kann man abschätzen, wie viel Helium durch Sedimentation in die Atmosphäre gelangt sein muß. Dagegen wird in der Luft zu wenig Helium gefunden. Da dieses aber nicht irgendwie chemisch gebunden werden konnte, bleibt nur der Schluß, daß ein Teil desselben im Laufe der Erdgeschichte ins Weltall entwichen ist. Nun ist die Entweichungszeit für Helium bei 1000 ° abs. 10<sup>9</sup>mal größer als für Wasserstoffatome (bei tieferen Temperaturen noch mehr). Wenn

<sup>10</sup> J. JEANS, Dynamical Theory of Gases, 4<sup>th</sup> ed., p. 342; vgl. auch FOWLER, Statistical Mechanics, p. 396 (1929).



Aufbau der Atmosphäre

also trotzdem ein beträchtlicher Teil des He verschwunden ist, so ist das Entweichen von atomarem Wasserstoff als sicher anzusehen.

Der atomare Sauerstoff, der als Äquivalent für den wegdiffundierten Wasserstoff in der Ionosphäre zurückbleibt, kann natürlich nicht entweichen. Er gelangt durch Konvektion und Diffusion in tiefere Atmosphärenschichten, wo er zu molekularem Sauerstoff rekombiniert, und stellt schließlich für die Oxydationsvorgänge an der Erdoberfläche zur Verfügung.

Es ist nun gelungen, die Menge des Sauerstoffs, die auf diese Weise seit Bestehen der Erde gebildet worden ist, recht genau abzuschätzen. Im Prinzip lassen sich dazu zwei Wege gehen. Der erste besteht darin, zu berechnen, wie viel Wasserstoff in der Zeiteinheit aus der äußeren Atmosphäre entweicht. Da man aber die chemische Zusammensetzung der Ionosphäre nur sehr roh kennt und auch die dort herrschende Temperatur nicht genau angeben kann, wird das Resultat

um mehrere Zehnerpotenzen unsicher<sup>7</sup>. Der zweite Weg ist derjenige, den HARTECK und JENSEN<sup>8</sup> wählen. Sie stellen zunächst fest, daß der zeitbestimmende Faktor für die Sauerstoffproduktion nicht das Entweichen des Wasserstoffs aus der Ionosphäre, sondern die Nachlieferung des Wasserdampfes dort hinauf darstellt. Deshalb berechnen sie den Diffusionsstrom des Wasserdampfes in die E-Schicht. Durch die Anwendung zweier glücklicher Kunstgriffe kann das mit den heutigen Kenntnissen schon sehr genau geschehen. Einmal ist nämlich der Molenbruch des Wasserdampfes in der Tropopause festgelegt. Durch die Konvektionsvorgänge in der Troposphäre wird ständig Wasserdampf an die Tropopause nachgeliefert. Dort herrscht aber ein Temperaturminimum von -55 °C, wodurch die Anwesenheit zweier Phasen des Wassers sichergestellt wird. Nach Untersuchungen REGENERS besteht bei der Tropopause ein Gleichgewicht zwischen unterkühlten Wassertröpfchen und Wasserdampf. Da kein Staub vorhanden

ist, stehen keine Kondensations- und Kristallisationskeime zur Verfügung, weshalb unterkühltes Wasser weitgehend beständig ist. Daneben ist mit einer beträchtlichen Übersättigung des Wasserdampfes zu rechnen. Der Grad der Übersättigung ist nicht genau bekannt, was aber das Ergebnis höchstens um den Faktor 2 unsicher macht. HARTECK und JENSEN setzen 50 % Übersättigung voraus. Mit Hilfe der CLAUDIUS-CLAPEYRONschen Gleichung läßt sich dann der Wasserdampfpartialdruck bei  $-55^\circ\text{C}$  über unterkühltem Wasser berechnen. Man erhält 0,03 mm Hg und, wenn die Übersättigung berücksichtigt wird, 0,045 mm Hg. Damit ist der Molenbruch des Wasserdampfes bei der Tropopause bekannt. Beim Weitertransport desselben durch die Stratosphäre können zwei Erscheinungen mitwirken: Im Gebiet des Temperaturanstiegs (von Tropopause bis Ende Ozonschicht, also von 15–50 km Höhe) ist vor allem Diffusion wirksam; oberhalb der Ozonschicht, wo die Temperatur wieder abfällt, wird turbulente Konvektion den Molenbruch des Wasserdampfes bis zur Sperrschicht hinauf weitgehend konstanthalten. Da man die Dicke der Diffusionsschicht nicht genau angeben kann, kommt dadurch eine weitere Unsicherheit in das Ergebnis. Aber auch diese ist sehr gering, wie die Rechnung zeigen wird.

Es besteht also nun die Aufgabe, den Strom des Wasserdampfes von der Tropopause in die E-Schicht zu berechnen. HARTECK und JENSEN haben dies folgendermaßen gelöst: Sobald die Gleichgewichtsverteilung des Wasserdampfes durch die photochemischen Reaktionen, die seine Konzentration heruntersetzen, gestört wird, tritt ein Partialdruckgefälle nach steigender Höhe ein. Daraus folgt sofort ein Diffusionsstrom, der nach dem ersten FICKSchen Gesetz durch folgende Differentialgleichung angegeben wird:

$$J_D = -qD \frac{d\gamma}{dh}$$

$J_D$  = Diffusionsstrom in  $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ;  $q$  = atmosphärische Dichte in  $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ;  $D$  = Diffusionskonstante von Wasserdampf in Luft  $0,3 \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ ;  $\gamma$  = Molenbruch des Wasserdampfes (man wählt besser dieses Konzentrationsmaß, da dann die Rechnung stark vereinfacht wird);  $h$  = Höhe. Der tatsächliche Transport wird aber noch vergrößert dadurch, daß Wasserdampf leichter ist als Luft. Die zusätzliche Kraft, die auf das einzelne Wassermolekül vom Auftrieb in der Luft herrührt, beträgt

$$k_G = (m_L - m_W) g;$$

$m_L$  = Teilchenmasse eines «mittleren Luftmoleküls» vom Molekulargewicht 28,8;  $m_W$  = Masse eines Wassermoleküls;  $g$  = Erdbeschleunigung. Diese Kraft vergrößert die vertikale Geschwindigkeit der Wassermoleküle gegenüber der Diffusion um den Betrag:

$$+ D \frac{m_L - m_W}{kT} g;$$

$k$  = BOLTZMANNsche Konstante;  $T$  = absolute Temperatur. Daraus entsteht ein zusätzlicher Strom von der Größe

$$J_G = qD \frac{(m_L - m_W)g}{kT} \gamma = qD \frac{\gamma}{q},$$

wenn  $q = \frac{kT}{(m_L - m_W)g}$  gesetzt wird.

Die Differentialgleichung für den Gesamtstrom bekommt also folgende Gestalt:

$$J = J_D + J_G = qD \left( \gamma - \frac{d\gamma}{dh} \right).$$

Man sieht sofort, daß der Strom verschwindet, wenn

$\frac{d\gamma}{dh} = \gamma$  ist. Das ergibt aber bei der Integration

$$\gamma = \gamma_0 e^{h/q},$$

also barometrische Verteilung. Da  $J = 0$  Gleichgewichtsverteilung in der Atmosphäre bedeutet, ist dies auch zu erwarten. Die Konstante  $q$  erhält dadurch eine anschauliche Bedeutung:  $q$  ist diejenige Höhe, bei der im Gleichgewicht  $\gamma$  von  $\gamma_0$  auf das  $e$ -fache angewachsen ist. Es ergibt sich  $q = 20 \text{ km}$ . Die Aufstellung dieser Differentialgleichung für den Wasserdampftransport setzt eine isotherme Atmosphäre voraus, was nicht genau zutrifft. Da aber  $q \sim 1/T$ ,  $D \sim T^{3/2}$ , bleibt nur eine geringe Temperaturabhängigkeit des Ausdrucks übrig. Bei der Integration der Differentialgleichung hat man zuerst folgendes zu bedenken:  $J$  ist natürlich von  $h$  unabhängig, da im stationären Zustand in einem betrachteten Zylinder unten ebensoviel Wasserdampf einströmt, wie oben weggeht. Außerdem ist auch das Produkt  $q \cdot D$  vom Druck und damit von  $h$  unabhängig, da  $q \sim p$  und  $D \sim 1/p$ . Schließlich muß als untere Grenzbedingung berücksichtigt werden, daß  $\gamma = \gamma_0$  bei der Höhe  $h = 0$ , bei der Tropopause. Die Integration ergibt:

$$\gamma = k(h) \cdot e^{h/q}$$

und Variation der Konstanten:  $k(h) = \frac{Jq}{qD} e^{-h/q} + C$ ,

also  $\gamma = \frac{Jq}{qD} + C \cdot e^{h/q}$ ;

$C$  wird bestimmt durch Einsetzen der Grenzbedingung  $\gamma(0) = \gamma_0$ :

$$\gamma(h) - \frac{Jq}{qD} = \left( \gamma_0 - \frac{Jq}{qD} \right) e^{h/q}.$$

Dazu kommt jetzt noch eine zweite Grenzbedingung: bei der E-Schicht wird nämlich aller Wasserdampf zersetzt; dort ist also  $\gamma = 0$ . Wenn man für die Höhe der Diffusionsschicht  $h_0$  einsetzt, ergibt sich

$$J = \frac{qD}{q} \gamma_0 \frac{e^{h_0/q}}{e^{h_0/q} - 1} = \gamma_0 \frac{qD}{q} \frac{1}{1 - e^{-h_0/q}}.$$

Der Strom  $J$  erscheint hier als Ausdruck lauter bestimmbarer Größen;  $\gamma_0$ , der Molenbruch des Wasserdampfs bei der Tropopause, beträgt 0,045/76 (76:

Luftdruck in 16 km Höhe  $1/10$ -Atm.);  $\frac{qD}{a} = \frac{4 \cdot 10^{-5} \cdot 0,3}{20 \cdot 10^5}$

$= 6 \cdot 10^{-12}$  Mole/cm<sup>2</sup>s; nicht genau bekannt ist, wie schon erwähnt,  $h_0$ , die Dicke der Diffusionsschicht. Es zeigt sich nun aber, daß der letzte Faktor des obigen Ausdrucks sich nur wenig ändert bei verschiedenen Werten von  $h_0$ ; so kann  $h_0$  von 15 bis  $\infty$  km wachsen, wobei  $1/(1 - e^{-h_0/a})$  nur von 2 nach 1 geht. Als wahrscheinlichsten Wert für  $h_0$  nehmen HARTECK und JENSEN 20 km an: dafür erhält der Faktor den Wert 1,6. Diese Zahl ist also höchstens um etwa 20 % unsicher. Man bekommt schließlich

$$J = 1,6 \cdot 6 \cdot 10^{-4} \cdot 6 \cdot 10^{-12} \text{ Mole/cm}^2\text{s}$$

und im Jahr  $J = 2 \cdot 10^{-7}$  Mole/cm<sup>2</sup> Erdoberfläche.

Dieses Endergebnis ist nur etwa um zwei Potenzen in 2 unsicher. In  $10^7$  Jahren werden somit 2 Mole Wasserdampf pro cm<sup>2</sup> Erdoberfläche photochemisch dissoziiert; dies entspricht einer Wasserschicht von 36 cm Höhe. Seit Bestehen der Erde ( $3 \cdot 10^9$  Jahre) ist also auf diese Weise eine 100 m hohe Wasserschicht verschwunden. Gleichzeitig ist eine äquivalente Menge Sauerstoff in die Atmosphäre gelangt. In  $10^7$  Jahren wird rund ein Sechstel des heutigen Sauerstoffgehaltes der Atmosphäre gebildet. In  $3 \cdot 10^9$  Jahren ist der Sauerstoff der Lufthülle etwa 50mal regeneriert worden. Gegenüber dieser Zahl kann die O<sub>2</sub>-Produktion der pflanzlichen Photosynthese und auch diejenige aller andern O<sub>2</sub>-Quellen vernachlässigt werden. Die heutige Sauerstoffatmosphäre ist also nach HARTECK und JENSEN als ein stationärer Zustand zu verstehen, der sich zwischen der photochemischen Wasserspaltung in der Ionosphäre und den Oxydationsprozessen an der Erdoberfläche kinetisch eingespielt hat.

Es sind nun vor allem zwei Einwände gegen dieses Ergebnis möglich. Den ersten diskutieren die Autoren selber. Er handelt davon, ob der durch Photodissoziation gebildete Wasserstoff vor dem Entweichen aus der Atmosphäre nicht Gelegenheit hat, wieder zu Wasser zurückzuverbrennen. Auf Grund kinetischer Überlegungen kommt man zur Verneinung dieser Möglichkeit. Zunächst ist nämlich die Bildung von H<sub>2</sub>-Molekülen notwendig. Diese kann aber nur im Dreierstoß zwischen zwei H-Atomen und einer weiteren Partikel erfolgen und ist deshalb bei den geringen Drucken in der Ionosphäre außerordentlich selten. Für ein H-Atom besteht im Jahr nur einmal die Chance, rekombinieren zu können. Seit Bestehen der Erde könnte dies aber wohl einen bemerkenswerten Effekt ergeben haben. Sobald nämlich H<sub>2</sub> gebildet ist, kann durch Reaktion mit OH-Radikalen Wasser entstehen. Nun sind aber auch in der unteren

Ionosphäre noch UV-Strahlen wirksam, die jedes so gebildete Wassermolekül wieder spalten würden. Wenn aber H<sub>2</sub>-Moleküle aus der E-Schicht bis in die untere Stratosphäre gelangen, ohne daß sie vorher durch Stoß mit O-Atomen in OH-Radikale übergeführt worden sind, können sie durch die Einwirkung aktivierter, sich im naszierenden Zustand befindenden Ozonmoleküle zu Wasser verbrannt werden. HARTECK und JENSEN haben berechnet, daß im Jahr auf diese Weise höchstens  $1/2 \cdot 10^{-7}$  Mole H<sub>2</sub>/cm<sup>2</sup> umgesetzt werden können. Nun braucht aber dieser Wasserstoff nicht aus der E-Schicht zu stammen, sondern kann, was viel wahrscheinlicher ist, von der Erdoberfläche in die Ozonschicht hinaufgelangt sein; denn durch Verwesungs- und Gärungsprozesse wird an der Erdoberfläche ständig H<sub>2</sub> produziert, für den sich ein Diffusionsstrom in die Ozonschicht ausbildet, da er ja dort nach der oben geschilderten Reaktion verbrannt wird. Auf alle Fälle wird durch diese Überlegungen gezeigt, daß in der Ionosphäre gebildete H-Atome keine Möglichkeit haben, zu Wasser zurückzuverbrennen.

Der zweite Einwand betrifft die Frage, ob der Wasserdampftransport und somit die O<sub>2</sub>-Produktion über die ganze Erdentwicklung konstant angenommen werden kann. Wenn nämlich die Erdoberfläche in früheren Zeiten wärmer gewesen ist, so ist dadurch  $\gamma_0$  bedeutend größer gewesen. Daraus scheint zunächst eine größere O<sub>2</sub>-Produktion zu folgen. Es ist aber leicht einzusehen (vgl. POOLE I. c.), daß für die O<sub>2</sub>-Produktion ein Optimum existieren muß. Dieses ist dann erreicht, wenn gerade aller in die E-Schicht gelangender Wasserdampf dort verarbeitet werden kann; d. h. die Entweichungsgeschwindigkeit der H-Atome ins Weltall gerade noch ausreicht, damit keine Stauung auftritt. Wenn nun der Molenbruch des Wasserdampfes in der Ionosphäre größer wird, sinkt dort die Temperatur immer mehr ab, da Wasserdampf nach dem KIRCHHOFFSchen Gesetz mit Hilfe seines Infrarotspektrums thermische Energie ausstrahlen kann. Bei einem bestimmten Wasserdampfmolenbruch wird also die Temperatur für das genügend rasche Entweichen des Wasserstoffs zu gering sein und dementsprechend nur noch eine kleinere Sauerstoffmenge produziert werden können. Man muß also annehmen, daß in den ersten Zeiten der Erdentwicklung die O<sub>2</sub>-Produktion sicher geringer war als heute. Andererseits wurden aber die Stadien mit deutlich erhöhter Oberflächentemperatur in der Erdgeschichte relativ schnell durchlaufen, so daß sie, auf das ganze Erdalter gesehen, das HARTECK-JENSENSche Ergebnis kaum wesentlich beeinflussen können.

Für die Entstehung der Sauerstoffatmosphäre wird damit zum erstenmal eine befriedigende und auch den quantitativen Verhältnissen durchaus gerecht werdende Theorie angegeben.

**Photographische Konferenz**

6.—9. April 1949 in Zürich

(Schluß von *Chimia* 3, 174)

H. AMMANN (Fribourg), *Beitrag zur Reifung photographischer Emulsionen*

Die Emulsion enthält das Halogensilber in Form von kleinen Kriställchen fein verteilt. Das Halogensilber ist zunächst nur wenig lichtempfindlich. Durch Erwärmen der Emulsion nimmt die Empfindlichkeit zu, der Vorgang wird als Reifung bezeichnet. Die Empfindlichkeitssteigerung beruht auf zwei prinzipiell verschiedenen Vorgängen: 1. Die physikalische Reifung ist durch die Teilchenvergrößerung des Halogensilbers gekennzeichnet. Der Fortschritt der physikalischen Reifung ist an der zunehmenden Trübung der Emulsion zu erkennen. 2. Die chemische Reifung führt zur Einlagerung gewisser «Verunreinigungen» in das Kristallgitter des Halogensilbers (Silbersulfidkeime, spurenweise Reduktion des Halogensilbers zu Silber). Die chemische Reifung erfolgt ohne Änderung der Teilchengestalt.

Wir wissen, daß einerseits eine enge Beziehung zwischen der Korngröße des Halogensilbers und seiner Lichtempfindlichkeit besteht, andererseits aber auch zwischen der Korngröße einer photographischen Emulsion und deren Trübung.

In der Kolloid-Zeitschrift (Bd. 110, Heft 2 und 3, 1948) ist eine neue Methode zur Charakterisierung photographischer Emulsionen auf Grund der Trübungsmessung beschrieben. Diese eignet sich auch zur Prüfung photographischer Gelatine. Dafür werden acht Chlorsilberemulsionen angesetzt, welche sich nur in der Gelatinekonzentration (0,5–10 % Gelatine) unterscheiden, im übrigen aber vollständig gleich zusammengesetzt sind. Zur Fällung dient eine Mischung von Chlornatrium und Cadmiumchlorid. Reifungstemperatur 77 °C. Alle Reifungsbedingungen sind genau vorgeschrieben. Von jeder dieser acht Probeemulsionen werden nach 1, 2, 4, 8, 16 und 32 Minuten je 5 cm<sup>3</sup> Proben entnommen, mit 145 cm<sup>3</sup> Wasser verdünnt. Diese dienen zur Trübungsmessung. Die Auswertung der Resultate erfolgt graphisch. Man trägt die Trübung (Ordinate) gegen die Zeit (Abszisse) auf, beides logarithmisch. Andererseits kann man auch die Trübung gegen die Gelatinekonzentration auftragen. Vereinigt man beides in einem räumlichen Koordinatensystem, so erhält man Trübungsflächen, welche für die einzelnen Gelatintypen äußerst charakteristisch sind. Inerte Gelatinen ergeben äußerst einfache Trübungsflächen, hochaktive Gelatinen kompliziertere Formen, indem die darin enthaltenen «Reifungskörper» zu charakteristischen Faltenbildungen (Trübungsminima) Anlaß geben.

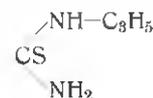
Durch Vergleich der gewonnenen Trübungskurven lassen sich folgende allgemein gültige Regeln aufstellen:

1. Der Gelatinecharakter kommt bei hoher Gelatinekonzentration besonders stark zur Geltung; mit abnehmender Gelatinekonzentration nimmt deren Einfluß auf den Trübungsverlauf ab. Er verschwindet zwischen 0,5 und 1 % Gelatinekonzentration praktisch vollständig.
2. Die bei manchen Gelatinen beobachteten Trübungsminima sind nur bei photographisch aktiven Gelatinen (mit Reifungskörpern) zu finden; inerte Gelatinen zeigen keine Minima.

3. Die Trübungsminima verschieben sich bei zunehmender Reifungsdauer in der Richtung nach den geringeren Gelatinekonzentrationen, am schnellsten bei rasch reifenden Gelatinen.

Aktive Gelatinen enthalten kleinste Mengen von chemischen Verbindungen mit labil gebundenem Schwefel. Entfernt man diese durch Auswaschen, Adsorption an Kohle oder Oxydationsmittel, so wird die Gelatine inert. Vollkommen inerte Gelatine gibt Emulsionen, die nur noch physikalisches, aber kein chemisches Reifungsvermögen besitzen. Dieses läßt sich durch die quantitative Trübungsmessung zeigen.

Andererseits läßt sich inerte Gelatine durch Thiosaminzusatz aktivieren. Thiosamin ist Allylthioharnstoff.



Auch dieses läßt sich durch die Trübungsmethode verfolgen.

L. FALLA (Liège), *Influence des facteurs de la préparation des émulsions ammoniacales sur le pouvoir résolvant*

Der Vortragende untersuchte den Einfluß der verschiedenen bei der Herstellung der Emulsionen herrschenden Bedingungen, wie Temperatur, Geschwindigkeit der Fällung, Halogenionenüberschuß während der Reifung, Mitverwendung von Jodkalium usw., auf das Auflösungsvermögen.

W. MEIDINGER (Weida), *Zusammenhänge zwischen Empfindlichkeit, Masse des latenten Bildes und Korneigenschaften der Emulsion.* (Verlesen von EGGERT. *In-extenso*-Veröffentlichung erfolgt in einigen Monaten in «Science et industries photographiques», Paris.)

Die Empfindlichkeit einer photographischen Emulsion wird charakterisiert durch den reziproken Wert der Quantenzahl, welche pro Quadratzentimeter Schicht zur Entwicklung einer bestimmten Dichte (0,1 über dem Schleier) aufzustrahlen sind. Diese Zahl kann aufgefaßt werden als Produkt von fünf Faktoren:

- $q$  = Quantenausbeute bei der Entstehung der Ag-Atome des latenten Bildes  
 $A$  = Absorption der Schicht  
 $O$  = «Oberflächenfaktor», d. h. der Bruchteil, welchen die AgBr-Atome einer einmolekularen Oberflächenschicht von der Gesamtzahl der AgBr-Atome ausmachen  
 $Z$  = Kornfaktor, d. h. die Anzahl der AgBr-Körner, welche für die Dichte 0,1 entwickelt werden müssen  
 $n$  = Anzahl der Ag-Atome an der Oberfläche eines Kornes, die zur Entwicklung desselben notwendig sind. Dieser Quotient, zweckmäßig «Entwickelbarkeit» genannt, ist offenbar ein Maß für den chemischen Reifungsgrad, im Gegensatz zum physikalischen Reifungsgrad, welcher durch die Korngröße charakterisiert ist, welche in  $Z$  steckt

Die Grundlage zu dieser Betrachtungsweise bildet die Tatsache, daß das einzelne Korn der Emulsion stets als Ganzes entwickelt wird. Die Bedeutung der Korngröße für die Empfindlichkeit wird dabei in entsprechender Weise in

Rechnung gestellt. Je größer das Korn, desto größer die Silbermasse, welche es zur zu entwickelnden Dichte beiträgt.

Diese Betrachtungsweise wird dem Wesen des Entwicklungsvorganges als eines Verstärkungsvorganges gerecht, durch welchen der photographische Prozeß erst seine praktische Bedeutung erhält, da eine ungeheuer kleine Lichtenergie genügt, um einen sichtbaren Effekt hervorzurufen. Diese Verstärkung kann sehr große Beträge erreichen, da ein einziges Lichtquant unter Umständen ausreicht, um ein großes Halogensilberkorn in einer hochempfindlichen Emulsion entwickelbar zu machen.

Die Empfindlichkeit  $E$  und die vier Faktoren  $\varphi$ ,  $A$ ,  $O$  und  $Z$  lassen sich auf bekannten Wegen experimentell bestimmen. Das ermöglicht,  $n$  zu berechnen. Dies ergibt für hochempfindliche Emulsionen  $n$ -Werte unter 1 (Röntgenemulsion 0,24, Kinopositivemulsion 0,54). Dieses erscheint zunächst unverständlich, da doch wenigstens ein Oberflächen Silberatom pro entwickeltes Korn vorhanden sein müßte. MEINDINGER schließt daraus, daß nicht nur die Silberatome der alleräußersten monomolekularen Oberflächenschicht, sondern auch noch diejenigen von vier oder fünf darunter gelegenen Schichten für die Entstehung des latenten Bildes in Frage kommen, möglicherweise noch mehr, weil bei der Berechnung von  $n$  die nicht entwickelten Oberflächenkörner der Schicht nicht mit berücksichtigt sind. Die Vorstellung von einer beträchtlichen Tiefe der Oberflächenschicht verträgt sich sehr gut mit den neueren Vorstellungen über die Entstehung des latenten Bildes, nach welchen der Ort der Absorption eines Lichtquants nicht unbedingt mit dem Orte, an welchem ein Silberatom frei wird, zusammenfallen muß.

#### W. F. BERG (Harrow), *The Photographic Sub-Image and Latent-Image Dispersity*

Der Vortragende versteht unter «sub-image» eine Vorstufe zum latenten Bild, Halogensilberkörner, welche durch schwache Belichtung noch nicht entwickelbar geworden sind, aber gegen eine nachfolgende zweite Belichtung viel empfindlicher sind als die umbelichteten Körner. Ob dieses auf der Bildung von Silberkeimen beruht, wie die landläufige Theorie annimmt, oder eine andere Ursache hat, läßt der Vortragende dahingestellt. Ein nur bis zur «Sub-image»-Bildung belichtete Schicht läßt sich durch eine schwache Allgemeinbelichtung entwicklungsfähig machen, allerdings um den Preis einer Verstärkung des Schleiers. Andererseits zeigt eine schwach vorbelichtete Schicht eine wesentliche Steigerung ihrer Lichtempfindlichkeit.

In der belichteten Schicht unterscheidet der Vortragende viererlei Halogensilberkörner:

#### I. Entwickelbare Körner

- a) Schleierbildende Körner
- b) Körner des latenten Bildes

#### II. Nichtentwickelbare Körner

- a) Körner des «sub-image»
- b) Unveränderte Körner

Wo allerdings die Grenze zwischen «sub-image» und latentem Bilde liegt, hängt vom Entwickler und von den Entwicklungsbedingungen ab.

In dem Bestreben, den Einfluß der tiefer in der Schicht bzw. tiefer im Innern der Halogensilberkörner liegenden Keime auszuschalten, wurde eine gelbgefärbte Schicht und ein typischer Oberflächenentwickler, Glycin-Soda, verwendet. Außerdem wurden immer relativ kleine Flächen belichtet.

Es wurden nun unter verschiedenen Bedingungen Schwärzungskurven aufgenommen: Belichtungszeit bezogen auf die Schwärzung des entwickelten Bildes. In allen Fällen herrschte keine Proportionalität zwischen der Schwärzung (die man mit der Anzahl der entwickelbaren Körner gleichsetzen kann) einerseits und der eingestrahlten Lichtmenge andererseits. Bei den kurzen Belichtungszeiten, also im Bereich des «sub-image», ist ein Defizit an Schwärzung, in einem späteren Stadium eine Zunahme der Empfindlichkeit. Dieses ist am ausgesprochensten bei Belichtungen bei sehr geringer Lichtstärke. In diesem Falle folgt dem «Sub-image»-Stadium fast unmittelbar das vollentwickelbare Bild.

Verwendet man vorbelichtete Schichten, so geht die Schwärzungskurve durch den Ausgangspunkt, d. h. es entsteht schon bei ganz schwacher Nachbelichtung das latente Bild.

Ein weiteres Problem war, das Verhältnis zwischen den Silberkeimen verschiedener Größe bei allen Belichtungszeiten zu bestimmen. Auch dieses läßt sich auf Grund der Intensität/Zeit-Kurve unter folgenden einschränkenden Voraussetzungen berechnen:

1. daß die Keime des latenten Bildes in allen Körnern gleich groß sind;
2. daß die Keime, wenn sie einmal gebildet sind, linear mit der Belichtungszeit wachsen;
3. daß die Emulsionsschicht dünn genug ist, um durch und durch entwickelt zu werden;
4. daß die Emulsionsschicht so dünn ist, daß wir die Lichtabsorption innerhalb der Schicht vernachlässigen können.

Es ist nicht anzunehmen, daß diese vier Voraussetzungen streng erfüllt sind.

Vor kurzem hat BURTON Zeitkurven für latente Bilder veröffentlicht, welche vor dem Entwickeln verschieden lange Zeit gelagert worden sind. Es stellte sich dabei heraus, daß während der Lagerung ein Teil der Keime des «sub-image» zum Stadium der voll entwickelbaren Keime herangewachsen ist. Die Gesamtbelichtungszeit, welche nötig war, um die Dichte = 1,0 zu erreichen, ist also bei Lagerung der belichteten Schichten geringer als bei sofortiger Entwicklung. Mit anderen Worten: Die Lagerung wirkt ähmlich wie eine Nachbelichtung.

Es ist schon lange bekannt, daß latente Bilder, die bei verschiedener Lichtintensität erhalten worden sind, sich verschieden schnell entwickeln, und zwar entwickelt sich das bei größerer Lichtstärke erhaltene Bild schneller. In neuerer Zeit sind Spezialentwickler ausgearbeitet worden, welche eine wesentliche Steigerung der Empfindlichkeit ermöglichen haben.

Bei einer ganzen Reihe von Versuchen wurde gezeigt, daß zu Anfang der Belichtung eine Induktionsperiode besteht, welche von der Lichtintensität unabhängig ist. Diese Tatsache wurde besonders eingehend untersucht, und es konnte festgestellt werden, daß diese Induktionsperiode nicht durch die Zeit bedingt ist, welche der Entwickler braucht, um die Schicht oder auch um die einzelnen Halogensilberkörner zu durchdringen.

#### F. W. H. MÜLLER (Binghamton N. Y.), *Some remarks on Gold Treatment of Photographic Silver Halide Emulsion.* (Vorgetragen von EGGERT.)

Es wird angenommen, daß die Potentialdifferenz, welche zwischen einem komplexen Goldsalz und Silberkeimen oder photographisch abgeschiedenem Silber besteht, zur Abscheidung von metallischem Gold innerhalb der Halogensilberkörner führt. Die so entstehenden Goldkeime müssen wirksamere Elektronenfallen sein als die Silberkeime.

Diese Goldwirkung wurde bereits vor fünfzehn Jahren von Dr. KOSLOWSKY im Wolfener Agfa-Laboratorium beobachtet und ist erst kürzlich durch die amerikanischen Werkberichtspublicationen offiziell bekanntgeworden.

Wie JAMES gezeigt hat, ist Gold auch beim Entwickeln von belichtetem Halogensilber ein wirksamer Beschleuniger. Dagegen sind kolloidale Goldlösungen als Sensibilisatoren relativ wenig wirksam. Dieses kann daran liegen, daß ihnen die elektrische Ladung abgeht. Es erscheint aber möglich, daß durch Absorptionskräfte an das Halogensilber gebundene kolloidale Goldteilchen einen ähnlichen Effekt hervorbringen könnten wie die mittels dissozierbarer Goldsalze vergoldeten Silberkeime.

Die Gewinnung empfindlicher Keime durch Verwendung von monovalenten komplexen Goldverbindungen während der Reifung in einer Tauchbehandlung wird bereits technisch durchgeführt und liefert sehr feinkörniges hochempfindliches Aufnahmestoffmaterial.

E. HOERLIN (Bringhamton N. Y.), *The Sensitivity of X-Ray Films in the 10 KV to 1000 KV Range*. (Vorgetragen von EGGERT.)

Es ging um die Empfindlichkeit von Röntgenfilmen, ausgedrückt durch die Anzahl der pro Quadratcentimeter aufgestrahlten Quanten, bzw. durch die totale pro Quadratcentimeter aufgenommene Energiemenge, welche erforderlich sind, um eine gegebene Schwärzung über Schleier zu erreichen. Diese Empfindlichkeit ist verschieden je nach der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlen. Der Energiebetrag, welcher erforderlich ist, um ein Halogensilberkorn entwickelbar zu machen, ist bei langen Wellen sehr viel größer als bei kurzen Wellen. Stellt man jedoch auf die Anzahl der Quanten ab, so ergibt sich, daß bei kurzen Wellenlängen ein Quant genügt, um mehrere Halogensilberkörner entwickelbar zu machen.

J. W. MITCHELL (Bristol), *New Ideas of the Nature of the Latent-Image*

Der Vortragende nimmt an, daß die Keime ursprünglich aus Lücken im Ionengitter der Bromsilberkörner hervorgehen, und zwar nur aus denjenigen, welche unmittelbar an der Oberfläche des Kornes liegen.

Diese Gitterlücken fangen Elektronen ein. Es entstehen F-Zentren, d. h. Elektronen in unmittelbarer Nachbarschaft von Silberionen  $Ag^+$ . Durch Aufnahme weiterer Elektronen entstehen Gruppen derartiger F-Zentren. Nach Berechnungen des Vortragenden erfordert dies bis zu Gruppen von fünf F-Zentren einen Energieaufwand, das sechste dagegen tritt unter Energieabgabe ein. Eine Abscheidung von Silberatomen tritt erst bei stärkerer Belichtung ein.

H. SAUVENIER (Liège), *Recherches concernant le phénomène de la solisation*

Der Vortragende führt aus, daß bei der Belichtung Brom frei wird, welches in der Schicht verbleibt und die Entwicklung der stark belichteten Stellen beeinträchtigt.

L. FALLA (Liège), *Un nouvel effet photographique*

Es ging um die Feststellung, daß sehr kleine belichtete Flächen, wie sie beispielsweise in der Spektrographie mit sehr schmalen Spalten vorkommen, relativ weniger geschwärzt werden als größere, gleich stark belichtete Flächen.

BOISSONAS (Neuchâtel), *Silberbromidkristalle*

Der Vortragende experimentierte mit aus geschmolzenem Bromsilber gewonnenen Einkristallen und erhielt verschiedene Resultate, je nachdem, ob er sie im polierten oder

im aufgerauten Zustande belichtete. Bei dem polierten Kristall entstanden an den unbelichteten Stellen beim Entwickeln eigenartige rhombenartige Zeichnungen von abgedichtetem Silber, an den belichteten Stellen dagegen blieb die Silberabscheidung auffallenderweise aus. Bei dem aufgerauten Kristall dagegen schwärzten sich die belichteten Stellen.

A. HAUTOT (Liège), *Note sur la théorie de la sensibilisation chromatique*

Von den bisherigen Erklärungsversuchen für die chromatische Sensibilisation trägt keiner der Tatsache Rechnung, daß das Energieniveau des angeregten Halogensilbers mit  $-3$  eV gut  $4$  eV höher liegt als dasjenige des Sensibilisatorfarbstoffes (ca.  $-7$  eV), und daß der Energiegehalt eines Photons im Rot knapp  $2$  eV beträgt. Es wäre also eine zusätzliche Energie von mindestens  $2$  eV notwendig. Diese zusätzliche Energie glaubt HAUTOT in folgendem gefunden zu haben. Im Halogensilberkristallgitter, in nächster Nähe der Silberkeime, finden sich neutrale Bromatome. Diese entstehen während der Reifung der Emulsion und vermehren sich beträchtlich während der Belichtung (HAUTOT und SAUVENIER). Andererseits bestehen im Halogensilbergitter Lücken, welche wirksame Fallen für diese Bromatome darstellen. Es ist bekannt, daß während der Belichtung spurenweise Silberatome entstehen. Es liegt nun nahe anzunehmen, daß eine Wiedervereinigung dieses abgeschiedenen Silbers mit benachbarten Bromatomen stattfinden kann.

Fängt der Sensibilisatorfarbstoff ein rotes Photon ein, so wird dadurch ein Elektron des Farbstoffes angeregt. Dieses angeregte Elektron könnte auf ein in unmittelbarer Nähe befindliches Bromatom übergehen, denn bei der Reaktion  $Br + e = Br^- + 3,6$  eV werden  $3,6$  eV frei. Diese Angabe bezieht sich allerdings auf Bromdampf; aber es ist wohl anzunehmen, daß innerhalb des Halogensilbergitters die Verhältnisse nicht viel anders liegen.

Auf Grund dieser Annahme konstruiert der Vortragende eine Reaktionsfolge, bei welcher der Sensibilisatorfarbstoff schließlich auf Kosten eines Bromions wieder zu seinem Elektron kommt, so daß der Prozeß von vorne beginnen kann.

A. HAUTOT und H. SAUVENIER (Liège), *Transformation de l'image latente interne en image superficielle*

Es handelt sich um ein schon von DEBOR beschriebenes Phänomen: Behandelt man eine belichtete Platte mit verdünnter Chromsäure, so wird das oberflächliche latente Bild zerstört und kann mit einem Oberflächenentwickler nicht mehr entwickelt werden. Belichtet man aber nach dieser Behandlung mit rotem oder infrarotem Licht, so entsteht das ausgelöschte latente Bild wieder und entwickelt sich normal.

Die Autoren machten nun folgenden Versuch: Zwei Proben der gleichen Platte wurden: a) mit aktinischem Licht gleichmäßig vorbelichtet; b) das entstandene latente «Bild» wurde mit Chromsäure weggeätzt; c) die so vorbehandelten Platten wurden in einem Spektrographen mit GOLDBERG-Keil belichtet. Das erste Muster wurde dann mit Glycinentwickler entwickelt. Es entsteht ein Spektrum, welches eine selektive Absorption im Rot und Infrarot aufweist.

Bei der zweiten Probe wurde das durch die zweite Belichtung hervorgerufene latente Bild ebenfalls mit Chromsäure zerstört und darauf mit einem Entwickler mit Tiefenwirkung (Metol-Hydrochinon + 1% Natriumhyposulfit) entwickelt. Es entstand ein Spektrum auf schwarzem Grund, welches als das Negativ des anderen aufgefaßt werden kann. Hierdurch ist der Beweis erbracht, daß das

durch die Nachbelichtung hervorgerufene neue latente Bild auf Kosten eines tiefer in der Schicht gelegenen Bildes entstanden ist.

R. HERZ (Harrow), *Granularity and X-Ray Wavelength*. (Verlesen von SELWYN, Harrow.)

Wenn Röntgenemulsionen mit X-Strahlen zunehmender Härte belichtet werden, so nimmt die Korngröße bis zu einer Wellenlänge von 0,1 bis 0,04 Å zu, bei noch kürzeren Wellen (1000 kV und Gammastrahlen) hängt die Korngröße vom Typ der verwendeten Emulsion ab. Der Vortragende nimmt an, daß die Vergrößerung des Kornes hauptsächlich auf das Ausstoßen von Photo- und Rückstoßelektronen durch höhere Energiequanten zurückzuführen ist, wodurch statt eines Bromsilberkornes ganze Gruppen solcher Körner angeregt werden. Die Unterschiede im Verhalten verschiedener Emulsionen gegen die kürzesten Wellen dürfte auf Unterschiede in der mittleren Distanz von Korn zu Korn zurückzuführen sein. Expositionen auf in Wasser gequollenen Filmen und von Filmen mit abweichendem Silber-Gelatine-Verhältnis scheinen diese Auffassung zu bestätigen, ohne allerdings zur restlosen Aufklärung auszureichen.

Berücksichtigt man die Expositionszeiten, so ergibt sich, daß ein energiereicheres Quant viel mehr Halogensilberkörner entwicklungsfähig macht als ein energieärmeres Quant.

JONES und HIGGINS (Rochester), *Photographic Granularity and Graininess*. (Verlesen von STAUD, Rochester.)

Die Autoren verstehen unter «granularity» den Eindruck der Ungleichförmigkeit, welche bei der Betrachtung einer photographischen Vergrößerung auftritt, wenn das Silberkorn des Originals erkennbar wird, und als «graininess» die materielle Größe und Verteilung der Silberkörner. Das eine ist eine psychologische und das andere eine physikalische Gegebenheit. Diese Unterscheidung ist wichtig, ist aber nicht immer gemacht worden. Dem englischen «graininess» entspricht nach dem deutschen Sprachgebrauch Körnigkeit. Für «granularity» schlug Prof. EGGERT vor, «Körnung» zu setzen.

Alle Meßmethoden, welche darauf beruhen, an Vergrößerungen unter genau vorgeschriebenen Bedingungen festzustellen, bei welcher Vergrößerung bzw. bei welchem Abstand vom Auge die Körnigkeit zum Bewußtsein kommt, bestimmen die psychologische «Körnigkeit».

Nach neuerer Auffassung ist der Sehvorgang diskontinuierlich, die Zäpfchen der Netzhaut sind in ständiger Bewegung, sie tasten das Bild gewissermaßen ab, und das, worauf es anzukommen scheint, ist der Wechsel Hell-Dunkel, welchen der einzelne Zapfen innert einer gewissen Zeit erleidet. Es besteht auch ein Zusammenhang zwischen den Dimensionen der Zäpfchen in der Mitte des gelben Flecks und den Dimensionen der Körner des Objektes. In dem Moment, wo der Eindruck der Körnigkeit verschwindet, sind die Körner des Objektes ungefähr von der gleichen Größe wie die durch den optischen Apparat des Auges auf das Objekt projizierten Bilder der Zäpfchen. Es wurden zwei Apparate beschrieben, deren einer zur Messung der subjektiven «granularity» und das andere zur objektiven Bestimmung der materiellen «graininess» bestimmt ist. Die Autoren hoffen, durch systematische Versuche den gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen beiden zu ergründen.

E. W. H. SELWYN (Harrow), *The Ratio of Granularity to the Slope of the Characteristic Curve*

Der Vortragende zeigt rechnerisch, daß weniger die Körnigkeit an sich ausschlaggebend ist, daß man die

Körnigkeit vielmehr in Beziehung zum Neigungswinkel der Schwärzungskurve setzen muß. Je flacher diese verläuft, um so mehr kommt die Körnigkeit zur Geltung. In der Gegend des Schleiens überwiegt die Körnigkeit.

R. DEBOT (Liège), *Mesure de la granularité des images photographiques à partir d'agrandissements de ces images*

Eine Studie über den Einfluß der Entwicklungsbedingungen und der Korngröße der unbelichteten Emulsion auf die Körnigkeit des entwickelten Bildes.

L. FALLA (Liège), *La définition et la mesure du pouvoir résolvant des couches photographiques*

Bespricht eine objektive Methode zum Messen des Auflösungsvermögens photographischer Schichten unter Verwendung des üblichen Testobjektes und eines registrierenden Mikrophotometers. Es ging darum, die Versuchsbedingungen festzulegen, unter welchen man objektive Zahlen bekommt, welche auch mit dem mikroskopischen Befunde übereinstimmen.

L. FALLA (Liège), *Relation entre le pouvoir résolvant d'une couche photographique et sa turbidité*

Das Auflösungsvermögen einer photographischen Schicht wird durch zwei Faktoren beeinträchtigt: erstens durch die Trübung, welche eine Diffusion des Lichtes innerhalb der Schicht veranlaßt, und zweitens durch die Körnigkeit des Bildes.

Anschließend an diese Referate erfolgte eine Rundfrage von Prof. HAUTOT (Liège) über die Messung des Auflösungsvermögens photographischer Schichten.

1. Welches ist die geeignetste Testtafel?
2. Welches ist das beste Objektiv für die Verkleinerung der Testtafel?
3. Welche Einstellungstoleranz ist für das Objekt der zu prüfenden Platte zulässig?
4. Genügt es, das optimale Auflösungsvermögen anzugeben, oder ist es notwendig, auch das Auflösungsvermögen für Expositionszeiten anzugeben, welche wesentlich von der optimalen abweichen?
5. Welche Entwicklungsbedingungen sind zu empfehlen?
6. Welche Art der mikroskopischen Prüfung der Bilder ist zu empfehlen?
7. Genügt es, die Testtafel mit weißem Licht zu beleuchten, oder ist es notwendig, das Auflösungsvermögen für monochromatisches Licht verschiedener Wellenlänge zu bestimmen?
8. Besteht ein Bedürfnis nach einer objektiven Prüfmethode in der Art der von FALLA vorgeschlagenen?

Dieser wichtige Fragenkomplex löste eine etwa einstündige Diskussion aus. Zu einem Beschluß kam es jedoch nicht.

M<sup>me</sup> FARAGGI und M<sup>lle</sup> ALBANY: *Sur le mécanisme de l'éfacement de l'image latente dans les plaques photographiques*

Am Institut du Radium (Paris) wurde die Beobachtung gemacht, daß von den bei Aufnahmen von Kernreaktionen entwicklungsfähig gewordenen Halogensilberkörnern ein Teil ihre Entwicklungsfähigkeit wieder einbüßen, wenn mit der Entwicklung zugewartet wird. Es verschwinden durchaus nicht alle Keime einer Korpuskelspur, aber oftmals genug, um die Spur nicht mehr als solche zu erkennen. Dies ist besonders störend bei der Aufnahme schwach radioaktiver Gesteine, welche sehr lange Expositionszeiten benötigen und bei welchen sich die zuerst aufgenommenen Spuren wieder verwischen können.

ABRIBAT, POURADIER und DAVID (Vincennes), *Influence du potentiel d'oxydo-réduction et du pH du révélateur sur l'allure du développement.* (Vorgetragen von POURADIER.)

Die potentiometrischen Messungen sind nur bei äußerst langsamer Entwicklung meßbar. Es wurde daher ein Ferrosalzentwickler benutzt (Entwicklungszeit 24 Stunden) und der Einfluß verschiedener Puffersubstanzen studiert.

PINOIR und FARNELL (Vincennes), *Vérification de la stabilité de la sensibilité spectrale de certaines émulsions photographiques*

In verschiedenen Publikationen behaupten A. VASSY und Mitarbeiter, daß sich die Ultraviolett empfindlichkeit zweier von ihnen untersuchter Emulsionen, nämlich der LIPP-MANN-Emulsion und der Kinopositivemulsion, mit der Zeit beträchtlich verändere. Für die frischen Emulsionen wäre das Maximum der Empfindlichkeit bei ca. 300 m $\mu$ , bei älteren Emulsionen dagegen bestünde zwischen 300 und 400 m $\mu$  ein zweites relatives Minimum.

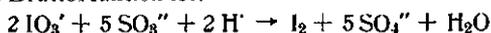
FARNELL und Mitarbeiter haben diese Versuche nachgeprüft, allerdings nach einer einfacheren Methode, welche nur ein relatives Maß der Lichtempfindlichkeit ergibt, und haben keinerlei Andeutung eines solchen zweiten Minimums erhalten.

M<sup>me</sup> A. VASSY ergreift in der gleichen Frage das Wort und verteidigt ihre Resultate. Sie zeigt ein Originaldiagramm ihrer Messungen, woraus hervorgeht, daß dieses zweite Absorptionsmaximum vorhanden, aber allerdings erheblich weniger hoch als das Maximum bei 300 m $\mu$  ist. Frau VASSY kritisiert die von FARNELL zur Nachprüfung verwendete Lichtquelle, welche zu wenig weit ins Ultraviolett reiche und daher an der Stelle, auf die es ankomme, schwach sei. FARNELL seinerseits wies darauf hin, daß das Laboratorium der Sorbonne mit Quecksilberdämpfen verseucht ist, so daß es sich bei der Veränderung der Schichten auch um eine Quecksilberwirkung handeln könne. Da die Resultate der beiden Redner sich als offenbar unvereinbar erwiesen, schlug der Tagespräsident ABRIBAT vor, das Material gegenseitig auszutauschen und die ganze Frage durch einen Unbeteiligten nachprüfen zu lassen.

J. EGGERT (Zürich), *Die Entwicklersubstanzen als Reduktionsmittel bei der LANDOLT-Reaktion*

H. LANDOLT stellte bereits 1886 fest, daß eine sehr verdünnte schwach saure Lösung eines Sulfites mit einem Überschuß Jodat erst nach einer bestimmten, reproduzierbaren Zeit eine Jodausscheidung ergibt, welche dann ganz plötzlich erfolgt. Gibt man Stärkelösung hinzu, so wird die Reaktion durch die plötzlich auftretende Blaufärbung noch auffallender. Es ist dies ein äußerst wirksamer Vorlesungsversuch.

Die Bruttoreaktion ist:



Diese setzt sich aus nachfolgenden drei Teilreaktionen zusammen:

- I.  $\text{IO}_3' + \text{SO}_3'' \rightarrow \text{I}' + 3 \text{SO}_4''$
- II.  $5 \text{I}' + 3 \text{SO}_3'' + 6 \text{H}' \rightarrow 3 \text{I}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$
- III.  $3 \text{I}_2 + x \text{SO}_3'' + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 6 \text{I}' + 6 \text{H}' + 3 \text{SO}_4''$

Diese drei Reaktionen verlaufen mit verschiedener Geschwindigkeit.

Die qualitative Erklärung wurde bereits von LANDOLT gegeben. EGGERT zeigte 1917, wie sich die Reaktionszeit auf Grund der klassischen chemischen Kinetik berechnen läßt.

Ersetzt man in der LANDOLT-Reaktion das Sulfite durch andere Reduktionsmittel, z. B. durch die üblichen photographischen Entwickler, so ergibt sich für jedes Reduk-

tionsmittel eine andere Reduktionszeit, die so charakteristisch ist, daß man die Entwicklersubstanzen, so weit sie einheitlich sind, dadurch identifizieren kann. Verwendet man Mischungen, so addieren sich in vielen Fällen die Reaktionsgeschwindigkeiten der Mischkomponenten. In anderen Fällen wieder tritt eine Verschiebung ein, welche beweist, daß sich die Reduktionsmittel gegenseitig beeinflussen. So wird beispielsweise die ursprüngliche LANDOLT-Reaktion durch sehr kleine Mengen von Thiosulfat erheblich beschleunigt.

Bei bestimmten Reduktionsmitteln lassen sich die Versuchsbedingungen so wählen, daß nach einiger Zeit Blaufärbung eintritt, diese aber später wieder verschwindet.

In anderen Fällen tritt erst Gelbfärbung (Abscheidung von  $\text{I}_2$ ) und erst später Bildung der blauen Jodstärke ein. Es liegt dies daran, daß Jod allein keine Jodstärke bildet, sondern nur Jod in Gegenwart von  $\text{J}^-$ -Ionen.

DZIOBEK (Plau), *Über den Einfluß des Umfeldes auf den Schwellenwert bei photometrischen Messungen.* (Referiert von EGGERT.)

Nach den Feststellungen von ABRIBAT erscheint ein Bild wesentlich kontrastreicher, wenn man es in einem normal erleuchteten Raum betrachtet, als wenn man das gleiche Bild in einem verdunkelten Raum so anstrahlt, daß es die gleiche Lichtstärke aufweist wie bei der Betrachtung im hellen Raum. Um diese Differenz auszugleichen, muß man ein um 40 % kontrastreicheres Diapositiv projizieren, wie EGGERT zeigte.

Vor zwanzig Jahren hat PFUND angegeben, die Photometereinstellungen würden genauer, wenn die zu vergleichenden Felder des Photometers von einem hellen Umfeld umgeben seien. DZIOBEK hat nun diese Angabe unter allen erdenklichen Vorsichtsmaßnahmen nachgeprüft. So wurde dafür Sorge getragen, daß die Farbtemperatur der beiden zu vergleichenden Lichtquellen auf 3 % genau übereinstimmte, da nur unter dieser Voraussetzung die Trennlinie zwischen den beiden Photometerfeldern vollkommen verschwindet. Ferner mußten die Beobachter nicht mehr imstande sein, die Lage der Trennungslinie der beiden Felder des BRODHUN-Würfels anzugeben, wenn diese ohne ihr Wissen verdreht wurde.

Als Kriterium der Genauigkeit dienten die mittleren Abweichungen von zehn Einstellungen von je fünf Beobachtern. Diese betragen bei dunklem Umfeld 0,13 % und bei hellem Umfeld nur 0,09 %. Die konstanten Abweichungen von Beobachter zu Beobachter waren 0,05 %. Die günstigsten Resultate wurden erzielt, wenn das Umfeld fünfmal so hell war wie die beiden Photometerfelder.

Das früher von ABRIBAT und von EGGERT beobachtete Phänomen geht auf die gleichen Ursachen zurück wie die obigen photometrischen Resultate.

Eine Projektion erscheint uns befriedigend in bezug auf die Kontraste, wenn der Unterschied zwischen den hellsten und den dunkelsten Partien ein Mehrfaches der Unterscheidungsschwelle beträgt. Vergrößert sich durch äußere Umstände die Unterscheidungsschwelle, so muß man die Helligkeitskontraste des Bildes um ebensoviel steigern, um den gleichen Eindruck zu erhalten. Im Falle der EGGERT'schen Versuche waren das 40 %. Dies ist im besten Einklang mit den photometrischen Versuchen, bei welchen die Differenz zwischen hellem und dunklem Umfeld 45 % betrug.

Anschließend an diesen Vortrag zeigte EGGERT zwei Farbdrucke, eine Sommerlandschaft und eine Darstellung des Matterhorn im Alpenglühn. Diese beiden Bilder wurden mehrmals, abwechselnd bei der Allgemeinbeleuchtung der Auditoriums und das zweitemal im verdunkelten Raum, angestrahlt durch eine Projektionslampe, gezeigt. Das Resultat war, daß sich der Charakter beider Bilder

vollkommen veränderte. Die Sommerlandschaft gewann bei der Anstrahlung, die Ansicht vom Matterhorn aber verlor ganz ihren Charakter, sie stellte kein Alpenglühn mehr vor, sondern eher eine Tageslandschaft.

Sodann zeigte RÜST noch einige Diapositive von Kupferstichen, das einermal mit dunklem Umfelle, das anderemal mit einem mäßig breiten weißen Rand projiziert. Das Resultat war, daß die weißrandigen Bilder viel besser wirkten, insbesondere kamen die samt-schwarzen Schatten-

partien der Stiche besser zur Geltung als bei der Projektion ohne Rand. Dabei waren es dieselben Diapositive, bei welchen der weiße Rand bei der ersten Projektion durch einen Kartonrahmen abgedeckt war, welcher für die zweite Projektion entfernt wurde. Beide Demonstrationsobjekte, die farbigen von EGGERT und die schwarz-weißen von RÜST, sollten zeigen, daß man Nachtszenen im Kino mit weißem Umfelle projizieren sollte, um sie besser zur Geltung zu bringen.

E. HERZOG

### Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

*Grundriß der chemischen Technik.* Von F. A. HENGLEIN. 4. und 5. neubearbeitete Auflage. 636 Seiten mit 2 farbigen und 3 einfarbigen Tafeln sowie 300 Abbildungen im Text und 70 Tabellen. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim und Berlin 1949. Halbleinen DM 34.—

In knappen Worten ist hier ein umfangreiches Material behandelt worden, wie schon aus dem über 5000 Stichworte umfassenden Inhaltsverzeichnis hervorgeht. Das Buch ist in zwei Hauptteile geteilt, wovon der erste die chemisch-technischen Reaktionen, Arbeitsmethoden, Apparaturen, Anlagen und Fabriken behandelt. Wenn sich daran zwei große Kapitelüberschriften über den Aufbau der deutschen chemischen Industrie und der Weltkonzerne reihen, darunter aber nur ein kurzer Hinweis auf frühere Auflagen steht, so kann man über den Wert der Beibehaltung dieser Titel wohl geteilter Meinung sein. Entschieden abzulehnen ist es aber, wenn der Verlag diese gar nicht behandelten Kapitel ausdrücklich zu Werbezwecken verwendet. Im zweiten Hauptteil werden die chemisch-technische Erzeugung von Stoffen, Veredelung von Rohstoffen der leblosen und der lebenden Natur, sowie die Verarbeitung von Erzeugnissen der chemischen Industrie und die Anwendung ihrer Verfahrenstechnik zur Erzeugung von Gebrauchsgütern beschrieben. Bei dem Umfang des behandelten Materials auf dem knappen Raum darf wohl Vollständigkeit nicht erwartet werden. So vermissen wir beispielsweise bei Streptomycin einen Hinweis auf seine Verwendung bei gewissen Arten von Tuberkulose; bei den Vitaminen fehlt die Folsäure; bei den Unkrautvergiftungsmitteln werden keine hormonartigen (wie 2,4-D) erwähnt, die ja bereits in großen Mengen verwendet werden; unter Zerkleinerungsmaschinen suchen wir vergebens nach JORDAN-Müllern, die jetzt neben Kollergängen namentlich in der Papierindustrie verwendet werden, usw. Im Gegensatz zu den führenden Fachzeitschriften Deutschlands, scheint dem Verfasser das neuere Schrifttum des Auslandes noch immer nicht zur Verfügung gestanden zu haben. Außerdem sind von verschiedenen Büchern nur veraltete Auflagen angeführt. Bei dem verwendeten Großformat hätte eine zweiseitige Anordnung des Textes die Lesbarkeit wesentlich erleichtert, besonders bei dem weitgehend angewendeten Kleindruck. Erfreulich ist das bereits erwähnte, ausführliche Inhaltsverzeichnis, welches das Buch zu einem enzyklopädischen Nachschlagewerk gestaltet.

CH. SCHWEIZER

*Vacuum Manipulation of Volatile Compounds.* Von R. T. SANDERSON. 162 Seiten, 40 Abbildungen. Verlag John Wiley & Sons, Inc., New York 1948.

Der Verfasser vermittelt erstmals die bis anhin nur dem Spezialisten geläufige Hochvakuumtechnik für den Laboratoriumsgebrauch in durchaus klarer, einfacher, zugleich ausführlicher Weise und gibt dem normal ausgebildeten Chemiker wirklich das nötige Rüstzeug zu deren prak-

tischen Anwendung. In 15 prägnanten Kapiteln werden das Wesen, die Apparaturen und zugehörigen Materialien, die verschiedenen Meßtechnikoperationen und die Nutzbarkeit der Labor-Hochvakuumshandhabung bis ins Detail sauber erörtert. In einem 32seitigen Anhang folgen unter Quellenangabe nützliche tabellarische Angaben über verschiedene Dampfdruckthermometer für Tieftemperaturbereiche (+ 25 bis - 210 °C), Thermoelementeichwerte (0 bis - 192 °C) für Cu-Konstantan und schließlich eine Zusammenstellung von Schmelz-, Siedepunkt und Dampfdruck bei 1 bis 4 praktisch reproduzierbaren Tieftemperaturstufen von rund 400 chemischen Verbindungen.

R. CH. BROWN

*Monomers.* Herausgegeben von E. R. BLOUT, W. P. HOHENSTEIN und H. MARK. Verlag Interscience Publishers, New York und London 1949. In Selbstbinder \$ 7.50.

Über viele Monomere, welche als Ausgangsstoffe für Hochpolymer Verwendung finden, wie Äthylen, Acetylen, Phenol, Harnstoff, Formaldehyd, Glycerin, Phtalsäureanhydrid, Adipinsäure und Maleinsäureanhydrid, findet man nähere Angaben in den üblichen Nachschlagewerken. Bei anderen Monomeren, wie Acrylnitril, Butadien, Isobutylen, Isopren, Methylmethacrylat, Styrol, Vinylacetat und Vinylchlorid, trifft dies nicht zu. Angaben über diese wurden deshalb in kurzen, sorgfältig redigierten Monographien zusammengestellt und in einem Selbstbinder alphabetisch eingereiht. Dies ermöglicht, später erscheinende oder selbst vorgenommene Ergänzungen in der gleichen Weise einzuordnen. Bei jedem der erwähnten Produkte wird nach einer kurzen Einleitung die Herstellung im Laboratorium an einem oder mehreren Beispielen genau beschrieben (vielfach mit Zeichnungen der Apparaturen). Dann werden die Grundlagen der technischen Herstellung aufgezählt. Anschließend folgen Angaben über Reinigung und Analyse, Handhabung, physikalische und chemische Eigenschaften, Polymerisationsmöglichkeiten sowie eine Zusammenstellung der einschlägigen Literatur. Die Sammlung stellt also ein kurzgefaßtes Nachschlagewerk dar, das sowohl für den Unterricht und die Forschung als auch für die Praxis wertvolle Dienste leisten dürfte.

CH. SCHWEIZER

*Colloid Chemistry.* Von HARRY BOYER WEISER. 2. Auflage. 444 Seiten, 117 Abbildungen. Verlag John Wiley & Sons, Inc., New York, und Chapman & Hall, Ltd., London 1949. Gebunden \$ 5.50.

Ausgehend von FREUNDLICH'S «Kapillarchemie», hat der Verfasser während seiner langen Lehrtätigkeit als Professor für Kolloidchemie ein reichhaltiges Material zusammengetragen, das sich nun in vorliegendem Lehrbuch auskristallisiert hat. Die einzelnen Abschnitte wurden vor der Veröffentlichung Spezialisten — es sind deren beinahe zwanzig — aus Wissenschaft und Technik zur Begutachtung vorgelegt. Die gleiche Sorgfalt ist vom Verlag auch

auf die Ausstattung verwendet worden. Nach einem einführenden Kapitel über den kolloidalen Zustand wird in einem sieben Kapitel umfassenden Abschnitt die Adsorption an den verschiedenartigen Oberflächen besprochen. Dann folgen zehn Kapitel über die Bildung und die Eigenschaften lyophober und lyophiler Sole. Dann kommen kürzere Abschnitte über Gele (anorganische und organische), Emulsionen und Schäume sowie Aerosole (Rauch und Nebel) und feste Sole. Die beiden letzten Kapitel behandeln die Anwendung kolloidchemischer Prinzipien auf die Kontaktkatalyse (Theorie und praktische Anwendung) und die Färberei. In diesem letzten Kapitel ist eine kurze Übersicht über die verschiedenen Farbstofftypen gefolgt von der Besprechung der Färbung mit basischen, sauren, substantiven und beizenziehenden Farbstoffen gegeben. Dann wird der Vorgang des Beizens und Fixierens und schließlich der Bildung von Farbstofflacken besprochen. Den Schluß bilden ein Autoren- und ein Sachverzeichnis.

CH. SCHWEIZER

*Biochemical Preparations*, Band I. Von HERBERT E. CARTER. 76 Seiten. Verlag John Wiley & Sons, Inc., New York, und Chapman & Hall, Ltd., London 1949. Gebunden \$ 2.50.

Neben den im gleichen Verlag jährlich erscheinenden Bändchen über «Organic Syntheses» sollen nun in Abständen von zwölf bis sechzehn Monaten auch solche über «Biochemical Preparations» herausgegeben werden. Sie sollen genaue, eingehend nachgeprüfte Beschreibungen zur Herstellung biochemischer Präparate enthalten, welche im Handel nicht ohne weiteres erhältlich sind, aber aus leicht zugänglichen Ausgangsmaterialien selbst hergestellt werden können. Außerdem werden auch allgemeine Methoden der präparativen Technik berücksichtigt werden. Auch auf Isolierungsmethoden wird eingegangen werden, wenn die betreffende Substanz nicht besser durch Synthese erhalten wird. Im vorliegenden ersten Bändchen wird die Herstellung von Adenosindiphosphat, Adenosintriphosphat, L-Alanin und L-Serin, Azobenzol-p-sulfonsäure-trihydrat, p-Hydroxyazobenzol-p'-sulfonsäure, 5-Nitronaphthalin-1-sulfonsäure-dihydrat, Casein,  $\beta$ -3,4-Dihydroxyphenyl-L-alanin, Diphosphorpyridin-nucleotid,  $\alpha$ -Glucose-1-Phosphate, L-Glutamin, DL-Glycerinaldehyd-3-Phosphorsäure, Lycopin, L-Lysin-monohydrochlorid, Lysozym und D-Tyrosin beschrieben. In einer Zusammenstellung wird auf 58 weitere biochemisch wichtige Substanzen verwiesen, die bereits früher in den «Organic Syntheses» behandelt wurden. Die Ausstattung des vorliegenden handlichen Bändchens ist sehr gepflegt.

CH. SCHWEIZER

*Technics of Histo- and Cytochemistry*. Von DAVID GLICK. 531 Seiten, 159 Abbildungen. Verlag Interscience Publishers, Inc., New York und London 1949. Gebunden \$ 8.00.

Aus der früheren Histologie und Cytologie hat sich die Histo- und Cytochemie entwickelt, welche ihrerseits die Grundlage für eine zukünftige Histo- und Cytophysiologie sein dürfte. In vorliegendem Handbuch sind die morpho-

logischen und quantitativen Mikromethoden für das Studium der Bestandteile von Zellen und Geweben zusammengetragen. Die besprochenen mikroskopischen, chemischen, mikrobiologischen und mechanischen Methoden gestatten bereits einen tiefen Einblick in das biologische Geschehen. Ein enggedrucktes Literaturverzeichnis von 34 Seiten gibt einen Begriff vom Umfang des verarbeiteten Materials. Die Ausstattung ist sehr gut.

CH. SCHWEIZER

*Handbuch der Drogenkunde*. Erkennung, Wertbestimmung und Anwendung. Band 1: Untersuchungsmethoden, Cortices—Flores. Von FRANZ BERGER, Wien. 400 Seiten, 256 Abbildungen. Verlag Wilhelm Maudrich, Wien IX, 1949. Leinen Fr. 50.—

Der jahrelang im Drogengroßhandel tätige Verfasser möchte mit diesem Werk, das in erster Linie für den Praktiker bestimmt ist, eine sinnvolle Ergänzung des grundlegenden Standardwerkes von WASICKY anstreben. Dies ist ihm mit diesem ersten Band auch gelungen. Nach einem Hinweis auf die Bedeutung der Drogenuntersuchung wird besonderes Gewicht auf eine richtige Probcenahme gelegt. Der Autor unterscheidet folgende Untersuchungsmethoden: botanische, physikalische, chemische, biologische und Mikrosublimations-Methoden.

Sehr wertvoll sind die 22 Seiten umfassenden Beschreibungen der Mikroskopiergeräte und deren Anwendung. Die physikalischen Methoden werden theoretisch und praktisch erläutert, u. a. Viscosimetrie, Kapillaranalyse und Fluoreszenzmikroskopie. Sehr klar ist auch das Kapitel über die chemischen Untersuchungsmethoden aufgebaut. Ausführlich sind Alkaloid-, ätherische Öle- und Gerbstoffbestimmungen beschrieben. Zahlentabellen über Gehalte der Drogen an Wirkstoffen runden dieses Kapitel sinnvoll ab. Bitterstoffbestimmungen auf der Basis von Brucin sind im Abschnitt «Biologische Methoden» aufgeführt. Ein Versuch zur Normierung der Bezeichnung von Geschmackseindrücken verdient weiteste Verbreitung. Der Verfasser unterscheidet vier Grundqualitäten des Geschmacks, nämlich: bitter, süß, sauer, salzig. Serologische Gerbstoff- und Saponinbestimmungsmethoden sind ebenfalls unter diesem Kapitel verzeichnet.

Im zweiten Hauptabschnitt sind die aus Rinden (Cortices) und Blüten (Flores) gewonnenen Drogen mit kurzen morphologischen Einführungen dargestellt. Die Beschreibung der 65 Cortices und über 60 Flores umfaßt deren Herkunft, Gewinnung, äußerliche Identifizierungsmerkmale, Produktionsmengen, Angaben über Geschmack, Inhaltsstoffe, deren Synthese und Verwendung. Sehr gute photographische Bilder erleichtern die Bestimmung wesentlich.

Außerst wertvoll ist das beigelegte Literaturverzeichnis, das über 530 Nummern umfaßt. Ferner wird das Werk durch eine Liste medizinischer Fachausdrücke bereichert.

Bestimmt wird dieses Handbuch allen denjenigen, die mit Drogenkunde und Drogenhandel sich beschäftigen, eine Bereicherung des Schrifttums bedeuten. Es dient sowohl dem Praktiker als auch dem Wissenschaftler, dem Pharmakologen als gutes Nachschlagewerk.

E. MÄRKI

### Extraits Referate Relazioni

#### Analytische Chemie/Chimie analytique

543.8... *Eine neue Farbreaktion auf Tryptophan*. H. TAUBER, J. Amer. Chem. Soc. 70, 2615 (1948). — 0,5 cm<sup>3</sup> einer etwa 0,5 mg Tryptophan enthaltenden Lösung, z. B. etwa 10 mg Eipulver, wird im Reagensglas aufgeschwemmt und mit 3 cm<sup>3</sup> 70–72prozentiger Perchlorsäure gemischt. In

einigen Minuten entwickelt sich eine intensiv grün-gelb, besonders im Ultraviolett fluoreszierende Färbung, die auf Zusatz von 0,1 cm<sup>3</sup> einer 1prozentigen wässrigen FeCl<sub>3</sub>-Lösung in Rot-Orange umschlägt. Andere Aminosäuren sowie Kohlehydrate geben die Reaktion nicht.

H. FORSTER

543.8... *Bestimmung kleiner Mengen von Benzol in Äthylalkohol.* D. L. KOUBA, L. R. KANGAS und W. W. BECKER, Anal. Chem. **20**, 1063—5 (1948). — 0,05 bis 1,0 Volumprozent Benzol in Äthylalkohol können wie folgt bestimmt werden. Der zu untersuchende Alkohol wird mit Wasser verdünnt und teilweise destilliert. Das azeotrope Destillat wird mit Hexan extrahiert und der Brechungsindex der Hexan-Benzol-Mischung bestimmt. Aus einem Kurvenbild kann der Benzolgehalt direkt abgelesen werden. Auf gleiche Weise kann auch die Differenz im spezifischen Gewicht zwischen Benzol und Hexan zur Bestimmung von Benzol in Alkohol herangezogen werden. In einer weiteren Arbeit zeigen S. L. MIREL, D. L. KOUBA und W. W. BECKER (Anal. Chem. **20**, 1065—6, 1948), wie auf ähnlichem Wege kleine Mengen Benzol in Äthyläther bestimmt werden können. H. FORSTER

545.82... *RÖNTGEN-Fluoreszenzanalyse.* J. L. ABBOT, Iron Age **162**, 58—62, 121—4 (1948); Ref. Chem. Abstr. **43**, 961 (1949). — Prinzip und Ausrüstung werden beschrieben. Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Zn können ohne Schwierigkeit bestimmt werden. Elemente mit Atongewichten bis hin auf bis und mit Mo wurden zufriedenstellend bestimmt. Elemente bis und mit Sn können nach dieser Methode bestimmt werden. Die Methode ist besonders geeignet zur Analyse von Stahllegierungen und hitzeresistenten und Hochtemperatur-Legierungen. Die Anwendung für besondere analytische Probleme wird besprochen. H. STOERZ/H. FORSTER

545.82... *Bestimmung von Stickstoff in organischem Material. Anwendung des Massenspektrographen.* S. G. HINDIN und A. V. GROSSE, Anal. Chem. **20**, 1019—22 (1948). — In der Emissionsspektrographie wird das gesuchte Element nach der Methode des «internen Standards» bestimmt, d. h. daß man dessen Menge im Verhältnis zu einem andern darin vorkommenden oder zu einem zugesetzten Bestandteil ermittelt. Das Massenspektrometer als Laboratoriumsinstrument ermöglicht es nun, nach dem Vorschlag von HINDIN und GROSSE die DUMASSE Methode so zu modifizieren, daß die gasförmigen Produkte durch den Massenspektrographen analysiert werden, unter Verwendung eines internen Standards. Die Mischung der Probe mit einer bestimmten Menge des internen Standards läßt man so reagieren, daß das gesuchte Element in einer gasförmigen Verbindung vorliegt, die auch den internen Standard enthält. Ein Teil der Gasmischung wird der massenspektrographischen Analyse unterworfen. Als Beispiel wird die Analyse hochsiedender Petroleumfraktionen und einiger reiner Verbindungen aufgeführt, unter Verwendung von Ne als internem Standard. Die angegebene Methode kann eventuell auch verwendet werden für Spurenanalysen oder zur genauen Bestimmung von kleinen Gasmengen. Bei organischen Stickstoffverbindungen erhielten die Verfasser eine Genauigkeit von 1 bis 2 % des vorhandenen Stickstoffs. H. FORSTER

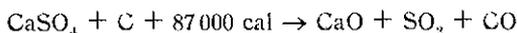
545.82... *Bestimmung oxydierter und olefinischer Verbindungen durch Infrarot-Spektroskopie.* J. A. ANDERSON JR. und W. D. SEYFRIED, Anal. Chem. **20**, 998—1006 (1948). — Der Zusammenhang zwischen der Molekularstruktur organischer Verbindungen und ihrer Infrarot-Absorption ermöglicht die Entwicklung von Verfahren zur annähernden Bestimmung individueller Verbindungstypen in Mischungen. Dies gestattet in gewissen Fällen die Analyse von Substanzen, für die bisher keine brauchbaren Verfahren bekannt waren. Vielfach genügte auch die zur Verfügung stehende Substanzmenge nicht. Für die Ultrarot-Spektroskopie genügt oft 1 cm<sup>3</sup> Substanz. Funktionelle Gruppen in Molekülen verursachen, daß bestimmte Verbindungen Infrarotstrahlen bei typischen Wellenlängen absorbieren.

Der einer funktionellen Gruppe zugehörige Absorptionskoeffizient ist ihr wesentlich und unabhängig vom Molekulargewicht. Trotz wichtiger Ausnahmen war es möglich, brauchbare Verfahren zu entwickeln. Bis jetzt gelang es, funktionelle Gruppen von Alkoholen, Aldehyden, Carboxylsäuren, Estern, Ketonen und 5 verschiedener Olefinarten in zusammengesetzten Proben, wie synthetischen Naphtas, in etwa 4 Stunden zu bestimmen. Für sauerstoffhaltige Typen beträgt die mittlere Abweichung  $\pm 10\%$  bis  $\pm 20\%$  je nach Art und Kompliziertheit der Mischung. Für Olefintypen beträgt die mittlere Abweichung  $\pm 3\%$  Einheiten der Bromzahl. H. FORSTER

545.84... *Die Retentionsanalyse und ihre Brauchbarkeit zur quantitativen Auswertung von Papierchromatogrammen und Papierionophogrammen künstlicher Aminosäuregemische.* TH. WIELAND, Angew. Chem. **60**, 313—6 (1948). — Das Prinzip der Retentionsanalyse beruht auf der von TH. WIELAND (Naturwiss. **35**, 29, 1948; Angew. Chem. **60**, 250, 1948) beschriebenen planimetrischen Ausmessung der Lücken, die bei der Papierchromatographie entstehen, wenn die aufsteigende Reaktionslösung durch die auf dem Filterpapier aufgetragenen Tropfen der zu analysierenden Substanz vorbeiwandert. Der Verfasser verwendet für Aminosäuren als aufsteigende Flüssigkeit in organischen Lösungsmitteln gelöste Mineralsäure und macht den Verlauf der H-Ionenfront durch nachheriges Besprühen mit pH-Indikatoren sichtbar. Als weiteres Reagens auf Aminosäuren eignet sich auch Kupferacetat in Tetrahydrofuran. Durch Anwendung der Retentiometrie auf Papierchromatogramme nach CONSDEN (Biochem. J. **38**, 224, 1944), lassen sich Aminosäuren oft recht genau in Gemischen nebeneinander bestimmen. Desgleichen in Kombination mit den von WIELAND und FISCHER (Naturwiss. **35**, 29, 1948) beschriebenen Papierionophogrammen. Diese werden erhalten durch Auftropfen von Aminosäuregemischen auf mit Acetatpuffer getränkte Filterpapierstreifen, an die man eine Gleichspannung von 100 Volt anlegt. Aminosäuregemische lassen sich so in die sauren, neutralen und basischen Bestandteile zerlegen. H. FORSTER

#### Allgemeine anorganische Industrien Industries inorganiques générales

661.25... *Recherches sur la vitesse de dissociation thermique des sulfates de calcium, de potassium et de sodium, seuls ou en présence d'adjuvants; action accélératrice de la vapeur d'eau.* E. BRINER et al., Helv. Chim. Acta **32**, 635—46 (1949). — In Deutschland ist bekanntlich während des Ersten Weltkrieges ein Verfahren zur Gewinnung von Schwefelsäure aus Gips ausgearbeitet worden, das heute technisch durchgeführt wird. Aus Mischungen von Gips oder Anhydrit mit Tonschiefer und Kohle erhält man bei Weißglut genügend konzentrierte schweflige Gase und einen den Normen entsprechenden Portlandzementklinker:



Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ist mit einem günstigen Absatz des Klinkers naturgemäß verbunden, auch sind die Frachten für die Rohstoffe meistens ausschlaggebend. Die bei hohen Temperaturen ebenfalls möglichen Reaktionen  $\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{CaO} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$  und  $\text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3 + \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$  ließen sich bisher technisch nicht durchführen (HENGLEIN, Grundriß der chemischen Technik, S. 325, Weinheim und Berlin 1949). Unter dem Einfluß von Wasserdampf kann aber die thermische Dissoziation des Gipses bei Gegenwart von Kieselerde, Metakaolin und Bauxit bedeutend begünstigt werden, was vielleicht auch vom praktischen Standpunkt aus wichtig sein könnte. CH. SCHWEIZER

661.63... *Calgon*. E. P. PARTRIDGE und C. R. TEXTER, Chem. Eng. News 27, 840—3 (1949). — Das von GRAHAM bereits 1883 als «Natriummetaphosphat»,  $\text{NaPO}_3$ , beschriebene, später als «Natriumhexametaphosphat,  $(\text{NaPO}_3)_6$ », angesehene Produkt wird jetzt im großen unter dem Namen «Calgon» geliefert. Es handelt sich um ein wasserlösliches Natriumphosphatglas, das  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  im molekularen Verhältnis von etwas über 1,1 : 1 enthält. Hergestellt wird es durch Zusammenschmelzen von chemisch reiner Phosphorsäure mit kalzinierter Soda und darauffolgendes Löschen des Schmelzproduktes. Wie andere Phosphate, kann es zum Enthärten von Wasser Verwendung finden, doch werden in diesem Fall die die Härte bedingenden Ionen nicht ausgefällt, sondern in Komplexe übergeführt, die löslich bleiben. Diese bilden auch mit Seife keine das Schaumvermögen vermindernde unlösliche Verbindungen. Calgon läßt sich leicht auf Oberflächen adsorbieren. An mineralische Teilchen adsorbiert, verändert es deren Eigenschaften. So wurde dieses Phosphat zur Verbesserung von Ton, zur Regelung der Viskosität des bei Ölbohrungen verwendeten Schlammes, zur Herstellung keramischer Produkte, zum Überziehen von Papier und zur Herstellung von Druckpasten verwendet. Geringe Mengen von Calgon vermögen die Bildung von Calciumcarbonatkristallen in Wasser zu verhindern. Calgon wird auch von metallischen Oberflächen bzw. von den die Metalloberflächen überziehenden Oxydschichten adsorbiert und dient so zum Oberflächenschutz. Es verbindet sich ferner mit Proteinen und erleichtert bei Tierhäuten das nachfolgende Gerben mit vegetabilischen Gerbstoffen. Auch zur Herstellung von Schmelzkäsen sowie Klebe- und Anstrichmitteln wird Calgon verwendet. Beachtenswert ist auch, daß beim Reinigen von Geschirr in Waschmaschinen bei Zusatz von Calgon nach dem Trocknen keine «eingetrockneten Tropfen» zurückbleiben. CH. SCHWEIZER

666.22... *Phosphatgläser*. W. A. WEYL, Chem. Eng. News 27, 1048—9 (1949). — Phosphatglas, das dem Analytiker als «Phosphorsalzperle» bekannt ist, hat neben dem üblichen Silikatglas erst praktische Bedeutung erlangt,

seitdem seine geringe Widerstandsfähigkeit gegen Wasser und Chemikalien durch Zusatz von Bor- oder Aluminiumoxyd behoben werden konnte. Die beste Widerstandsfähigkeit wurde erzielt, indem man im Kristallgitter des Glases  $2\text{Si}^{4+}$  durch  $\text{Al}^{3+}\text{P}^{5+}$  ersetzte. Auf diese Weise wurden Gläser erhalten, die von Fluorwasserstoff nicht angegriffen und auch für verschiedene optische Zwecke verwendet werden. CH. SCHWEIZER

#### Metallurgie / Métallurgie

669.18... *Vakuummetallurgie*. W. BAUKLOH, Technik 3, 471—2 (1948); Chem. Abstr. 43, 2141 (1949). — Es wird der Einfluß verminderten Druckes auf den Verlauf metallurgischer Reaktionen besprochen. Dieser ist namentlich bei Reduktionen von Bedeutung, da sie im Vakuum bei tieferer Temperatur einsetzen. Das Gleichgewicht zwischen Schlacke und kohlenstoffhaltigem Eisen wird dabei nicht verändert. M. HARTENHEIM / CH. SCHWEIZER

669.71... *Die Herstellung von Tonerde aus Lehm durch Aufschluß mit Ammoniumsulfat*. W. R. SEYFRIED, Metals Technol. 15, Nr. 8 (Dezember 1948), Techn. Publ. Nr. 2473 (12 Seiten). — Zur Sicherstellung der Tonerdeversorgung für die Al-Produktion der USA aus einheimischen Rohstoffen wurden während des Krieges mit staatlichen Mitteln verschiedene Großversuchsanlagen gebaut zur Ausarbeitung neuer Verfahren. Die Anlage von Salem, Oregon, von der hier die Rede ist, entwickelte ein Verfahren zur Gewinnung von Tonerde aus Lehm und  $\text{SiO}_2$ -reichem Bauxit durch sauren Aufschluß unter Verwendung von Ammoniumsulfat. Die einzelnen Arbeitsgänge und die erforderlichen Einrichtungen für Aufschluß, Abtrennen der Begleitstoffe und Rückgewinnung der Reagenzien werden ausführlich beschrieben. A. KOLLER

669.71... *Die neuere Entwicklung der Aluminiumknetlegierungen*. A. VON ZEERLEDER, Schweiz. Arch. 15, 33—6 (1949). — Neben Aluminiumgußlegierungen kennt man Aluminiumknetlegierungen, deren Entwicklung aus folgender Tabelle hervorgeht:

#### Aluminium-Knetlegierungen

Metall	Jahr der Erfindung	Fabr. AIAG	Bezeichnung				
			Schweiz	Frankreich	England	USA	Deutschland
Rein-Al						2 S	
Al-Cu-Mg	1906 1931	1927 1931 1943	Avional D Avional S Avional-S-plattiert	Duralumin Duralumin FR	Duralumin RR 72 Super-Duralumin	17 S 24 S Alclad 24 S	Duralumin DM 31
Al-Cu-Ni	1918		Y-Legierung	Alliage Y	Y-Alloy	142	Y-Legierung
Al-Mg-Si	1918	1927	Anticorodal	Almasilium	BA 23	A 51 S	Aludur 533 Pantal
Al-Mg	1898 1928	1936	Peraluman-3 Peraluman-5	Duralinox H 3 Alumag Duralinox H 5	Birmabright Birmabright MG 5	52 S 56 S	Magnalium Hydrionalium Hy 3 Hy 5
Al-Zn-Mg	1940 1944	1944	Unidal				Hy 18 Hy 35
Al-Zn-Mg-Cu	1936	1946	Perunal	Zicral	RR 77	75 S	

CH. SCHWEIZER

669.71... *Die Herstellung gläserner Reflektoren durch Aufdampfen von Aluminium.* K. ROSE, *Materials & Methods* 28, 85—7 (1948). — Die aus Glas durch Aufdampfen von Al im Vakuum hergestellten Spiegel besitzen ein ausgezeichnetes Reflexionsvermögen. Schon seit Jahren werden Ultrarotlampen hergestellt, deren innere Rückwand durch Spiegelbelag als Reflektor ausgebildet ist. Eine solche Anordnung bietet für den Belag wirksamen Schutz gegen Verschmutzung oder Beschädigung. Nach ähnlichen Grundsätzen sind auch die «Sealed-Beam»-Autoscheinwerfer gebaut, die in neuerer Zeit, besonders in Amerika, große Verbreitung erlangt haben. Bei diesem Scheinwerfer sind Frontlinse, Reflektor und Glühdrahtwendel unmittelbar zu einer Einheit verschmolzen, unter Wegfall der sonst üblichen Glühlampe. Die Herstellung der Reflektoren durch Aufdampfen von Al wird eingehend beschrieben.

A. KOLLER

669.71... *Die Herstellung und Verwendung von hitzebeständigen Aluminiumüberzügen.* G. KREMER und K. E. VOLK, *Stahl und Eisen* 66/67, 250—7 (1947). — Als Verfahren zur Herstellung hitzebeständiger Al-Überzüge auf Stahl und Stahlguß — weniger auf Gußeisen — kommen hauptsächlich in Frage: Aufspritzen, Glühen in Al-Pulver (u. a. Kalorisieren), Tauchen in Al-Schmelze, und in neuerer Zeit auch noch Walzplattieren. Zur Steigerung der Schutzwirkung folgt anschließend ein Diffusionsglühen bei Temperaturen um 1000° oder noch höher. Je nach Herstellungsart ist der Zunderschutz wirksam für Temperaturen bis gegen 950°, bei Kombination mit Cr- oder Si-Diffusionsschichten z. T. über 1000°.

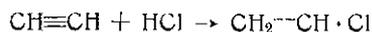
A. KOLLER

669.71... *Das Aufbringen von Glas-Email-Überzügen auf Aluminium-Legierungen.* *Modern Metals* 5, 26—9 (1949). — In jahrelanger Arbeit hat die DuPont Co. ein haftfestes witterungsbeständiges Glasemail für Al entwickelt, das auf Rein-Al sowie auf Al-5Si-Guß und Al-Mg-Si-Blech anwendbar ist. Das Metall wird zunächst in einer Cr-haltigen, alkalischen Lösung gebeizt. Hernach wird eine — in der Regel nicht pigmentierte — Grundierschicht aufgespritzt und bei Temperaturen zwischen 520 und 535° eingebrannt. Zum Schluß folgt der farbige Decküberzug, der bei 520° eingebrannt wird. Die genaue Einhaltung der Arbeitsvorschriften ist wesentlich für ein gutes Gelingen. Diese Emailüberzüge eignen sich für Anwendungen im Freien, an Häuserfassaden usw. wie auch für Wandverkleidungen im Innern von Gebäuden.

A. KOLLER

**Allgemeine organische Industrien  
Industries organiques générales**

661.72... *Über die katalytische Bildung von Vinylchlorid an Metallsalzkontakten.* F. PATAT und P. WEIDLICH, *Helv. Chim. Acta* 32, 783—94 (1949). — Das für die Gewinnung von Kunststoffen wichtige Vinylchlorid wird aus Acetylen und Salzsäure erhalten:



Sublimat (an Ton oder Aktivkohle) katalysiert diese Reaktion 100—1000mal besser als andere wirksame Salze (wie PtCl<sub>4</sub>, HgCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, BaCl<sub>2</sub>). Die große Flut von Patenten, welche Chloride des gesamten periodischen Systems als Träger der katalytischen Aktivität beschreiben, dürften in erster Linie aus dem Umgehungsbedürfnis an den ursprünglichen Patenten entsprungen sein.

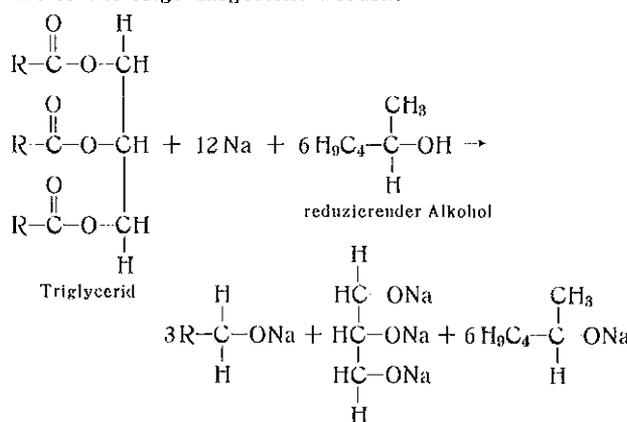
CH. SCHWEIZER

662.74... *Über die Hochdruckhydrierung von Kohlenoxyd zu vorzugsweise isoparaffinischen Kohlenwasserstoffen («Isosynthese»), I. Teil.* H. PICHLER und K. H. ZIESECKE, *Brennstoff-Chem.* 30, 13—22 (1949). — Wichtige Grund-

stoffe für die Erzeugung hochwertiger Flugzeugbenzine sind bekanntlich iso-Buten und iso-Butan. Das erste kann durch Polymerisation und darauffolgende Hydrierung, das zweite durch Alkylierung z. B. mit n-Buten zu dem als Flugzeugtreibstoff besonders beliebten Isooktan umgesetzt werden. Bei den derzeit bekannten Verfahren zur Gewinnung flüssiger Treibstoffe auf Basis von Kohle (Hydrierung der Kohle bei 300 at und 450°C in Gegenwart eines Katalysators nach BILLWILLER-BERGIUS, Total-synthese aus CO + H<sub>2</sub> bei gewöhnlichen Drucken und 200°C in Gegenwart eines Katalysators nach FISCHER-TROPSCH) wird bekanntlich Benzin als wichtigstes Produkt gewonnen. Isoparaffine als Hauptprodukt erhält man dagegen, wenn man CO und H<sub>2</sub> bei 300—600 at und 450°C in Gegenwart eines Katalysators, am besten ThO<sub>2</sub>, aufeinander wirken läßt. Bei höheren Drucken (über 600 at) und niedrigeren Temperaturen (unter 400°C) werden bedeutende Mengen an sauerstoffhaltigen Verbindungen (vor allem Methanol, i-Butanol und Dimethyläther) gebildet.

CH. SCHWEIZER

665.38... *Fettalkoholgewinnung nach dem Natriumreduktionsverfahren.* M. L. KASTENS und Mitarbeiter, *Ind. Eng. Chem.* 41, 438—46 (1949). — Fettalkohole werden namentlich für die Herstellung der als Wasch- und Netzmittel verwendeten Fettalkoholsulfonate, wie C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>·O·SO<sub>3</sub>Na, gebraucht. Durch Hydrieren von Triglyceriden unter Druck und in Gegenwart von Katalysatoren (also ähnlich wie bei der Hydrierung von Brennstoffen, der Ammoniak- und der Methanolsynthese) erhält man vorwiegend gesättigte Alkohole. Dagegen ergibt die Reduktion von Glyceriden oder Estern der Fettsäuren mit metallischem Natrium und einem reduzierenden Alkohol hauptsächlich ungesättigte Alkohole. Bei Verwendung von Methyl-amylo-alkohol als reduzierender Alkohol kann dieses Verfahren in vereinfachter Weise wie folgt dargestellt werden:



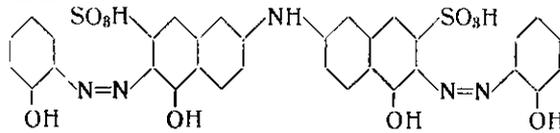
Die so erhaltenen Natriumsalze werden dann verseift und die dabei entstehenden Alkohole durch Destillation getrennt, wobei man entsprechend obiger Gleichung neben den Fettalkoholen auch Glycerin erhält und den reduzierenden Alkohol zurückgewinnt. Die technologischen Einzelheiten werden anhand einer neuerstellten Anlage besprochen.

CH. SCHWEIZER

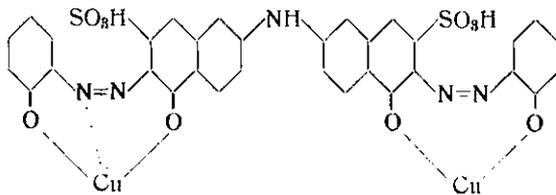
**Farbstoff-, Textil- und Zellstoffindustrie  
Industries des matières colorantes, des textiles  
et de la cellulose**

667.2... *Kupferhaltige Färbungen und Farbstoffe.* E. KRÄHENBÜHL, *Textil-Rdsch.* 4, 157—68 (1949). — Zur Erhöhung der Wasch- und Lichtechtheit werden die Direktfärbungen oft einer Nachbehandlung unterworfen. In den letzten Jahren sind eine ganze Anzahl neuer Farbstoffe in den Handel gelangt, wie die Benzoechtfarben der I. G.

Farbenindustrie, die Coprantfarbstoffe der Ciba und entsprechende Produkte anderer Farbenfabriken, welche beim Nachkupfern hervorragend lichtechte Färbungen von ausgezeichneter Waschechtheit ergeben (FIERZ-DAVID und MERIAN, Abriß der chemischen Technologie der Textilfasern). Es handelt sich im wesentlichen um Azofarbstoffe, deren Azogruppe in o-Stellung zu einer Hydroxylgruppe steht, wie z. B. bei folgendem Abkömmling des o-Amidophenols:



Bei diesem Farbstoff sind nun je zwei Hydroxylgruppen befähigt, ein Kupferatom salzartig am Sauerstoff und durch Nebenvalenzen an den Stickstoffatomen zu binden:



Die so erhaltenen Produkte zeigen das Merkmal eines Komplexsalzes nach WERNER, die normalen Ionenreaktionen des zweiwertigen Kupfers nicht mehr zu geben.

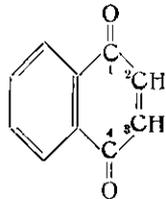
CH. SCHWEIZER

667.47... Über die Beeinflussung der Naßreißfestigkeit von formaldehyd- und chromgegerbten Caseinfasern durch Nachbehandlung in Bädern. H. NITSCHMANN und Mitarbeiter, Textil-Rdsch. 4, 182—6 (1949). — Die schlechte Naßreißfestigkeit der erwähnten Caseinfasern kann durch heiße Pufferlösungen (z. B. Acetat) von pH 5—6 bei gleichzeitiger Anwesenheit von Formaldehyd bis zu 40 % verbessert werden.

CH. SCHWEIZER

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

615.3... Die Darstellung von Vitamin  $K_5$  aus Vitamin  $K_3$ . J. F. ONETO und P. T. SAH, Pharm. Acta Helv. 24, 108—12 (1949). — Mangel an Vitamin K führt zu einer Senkung des Gehaltes an Prothrombin im Blut und damit zu einer Störung der Blutgerinnung. Die Bezeichnung Vitamin K bedeutet Koagulationsvitamin. Diese blutgerinnungsfördernde Wirkung kommt verschiedenen 1,4-Naphthochinonen zu.

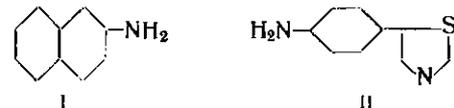


Die stärkste Wirkung hat Vitamin  $K_3$  (2-Methyl-1,4-naphthochinon), das durch direkte Oxydation von 2-Methylnaphthalin erhalten worden war. Das aus Luzerne (Alfalfa) isolierte Vitamin  $K_1$  (2-Methyl-3-Phytyl-1,4-naphthochinon) hat etwa die halbe Wirkung, das aus Fischmehl isolierte Vitamin  $K_2$  (das anstelle des Phytylrestes des  $K_1$ -Vitamins einen ungesättigten Rest mit 30 C-Atomen hat) etwa ein Drittel der Wirkung von  $K_3$ . Aus Vitamin  $K_3$  kann Vitamin  $K_5$  (2-Methyl-4-amino-1-naphthol-hydrochlorid) sehr bequem über das Monoxim hergestellt werden, ohne Isolierung des Zwischenproduktes. Vitamin  $K_5$  besitzt nicht nur

eine außerordentlich starke blutgerinnungsfördernde Wirkung bei verhältnismäßig geringer Giftigkeit, sondern hemmt auch das Wachstum von Schimmelpilzen (*Penicillium notatum*) und von Pilzen (*Trichophyton mentagrophytes*, *Microsporium canis* und *Microsporium audouini*), verhindert die alkoholische Gärung von Zuckern durch Hefe, ist ein stark wirksames Bakterizid sowohl gegen grampositive als auch gegen gramnegative Mikroorganismen, hemmt somit auch das Wachstum des virulenten menschlichen Tuberkelbazillus (in einer Konzentration von 3 : 1 000 000) und steigert die Wirkung von Penicillin *in vitro* (in Konzentrationen von 0,1—10 mg/l) gegen *Staphylococcus aureus*, *Proteus vulgaris* und *Escherichia coli*. Neuere Beobachtungen lassen es als möglich erscheinen, Vitamin  $K_5$  als Konservierungsmittel Nahrungsmitteln zuzusetzen.

CH. SCHWEIZER

615.31... Zur Charakterisierung der tuberkulostatisch wirksamen Amine. H. ERLÉNMEYER, H. NOLL und E. SORKIN, Helv. Chim. Acta 32, 605—9 (1949). — Die in der Literatur angegebenen tuberkulostatisch wirksamen Amine lassen sich in zwei Gruppen einteilen, wovon die einen sowohl die Tuberkelbazillen als auch die Smegmabazillen bakterio-statisch beeinflussen, während die anderen nur auf Tuberkelbazillen wirken. So hatte  $\beta$ -Naphthylamin (I) die



stärkste Wirkung auf Smegmabazillen, wirkte aber gleichzeitig auch stark auf Tuberkelbazillen. Andererseits übte 5-(p-Aminophenyl)-Thiazol (II) die stärkste Wirkung auf Tuberkelbazillen aus, ohne für Smegmabazillen nennenswert wirksam zu sein.

CH. SCHWEIZER

615.31... Klinische Erfahrungen mit oraler Applikation von zwei organischen Eisenpräparaten. H. LÜDIN, Schweiz. med. Wschr. 79, 272—7 (1949). — Von den beiden untersuchten Eisenpräparaten erwies sich das Ferrogluconat, das unter dem Namen «Ferronicum Sandoz» in den Handel gelangt, zur oralen Therapie aller Eisenmangelanämien als gut geeignet. Es zeichnet sich durch vollständiges Freiwerden des Eisens im Magen, großen therapeutischen Nutzeffekt und ausgezeichnete Verträglichkeit aus. Das gleichzeitig geprüfte Ferroformiat wird weniger gut vertragen.

CH. SCHWEIZER

615.32... Zur Synthese des Vitamins A. 1. Mitteilung. H. M. WÜST und Mitarbeiter, Helv. Chim. Acta 32, 443—52 (1949). — Vitamin A von hoher biologischer Wirksamkeit kann heute in erheblichen Mengen synthetisch dargestellt werden. Ausgehend vom  $\beta$ -Ionon  $C_{13}H_{20}O$ , das zuerst in den Aldehyd  $C_{14}H_{22}O$  übergeführt und dann mit einer sechsgliedrigen Kohlenstoffkette, dem 1-Methoxy-3-methylpentenin, verknüpft wurde, erhielten ISLER und Mitarbeiter (Experientia 2, 31, 1946) den Vitamin-A-Methyläther  $C_{21}H_{32}O$ , der biologisch voll wirksam ist und sehr gute Stabilitätseigenschaften besitzt. Nach dem gleichen Aufbauprinzip wurde auch der entsprechende Alkohol, das Vitamin A selbst, erhalten, wobei man nach der Jodumlagerung Rohprodukte mit einem Gehalt von 25—35 % Vitamin-A-Acetat erzielte, welche durch milde Verseifung Produkte mit entsprechendem Gehalt an Vitamin A ergaben (Helv. Chim. Acta 30, 1911, 1947). Die erhaltenen Rohprodukte waren ohne weitere Reinigungsmaßnahmen von gleicher biologischer Wirksamkeit wie die im Handel erhältlichen Vitamin-A-Hochkonzentrate. Ein andersartiger Syntheseverlauf stellt die von ARENS und VAN DORP (Nature 160, 189, 1947) vorgeschlagene Reihenfolge  $C_{12} \rightarrow C_{17} \rightarrow C_{18} \rightarrow C_{20}$  dar, wonach man durch Reduktion und nach

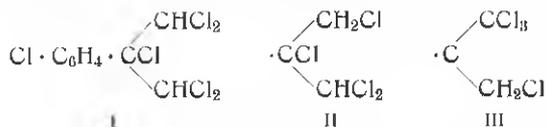
Chromatographie ein Präparat mit 35 % Vitamin A erhält. Durch Reduktion von Vitamin-A-Säureester mit Lithiumaluminiumhydrid  $\text{LiAlH}_4$  ist es nun gelungen, ohne weitere Reinigung noch höhere Reinheitsgrade zu erzielen. Es wurden auf diese Weise ohne Chromatographie des Endproduktes Hochkonzentrate von Vitamin A (Alkohol oder Acetat) mit 55–75 % Gehalt gewonnen. Wird von einem über die freie Vitamin-A-Säure gereinigten Ester ausgegangen, so kann die Reinheit im Rohprodukt sogar auf 95 % gesteigert werden. CH. SCHWEIZER

615.372... *Studium über Penicillase*. F. O. GUNDERSON, Pharm. Acta Helv. **24**, 77–84 (1949). — Verschiedene Bakterien enthalten ein Enzym, das Penicillin rasch zu zerstören vermag. Natriumlaurylsulfat  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{O}-\text{SO}_3\text{Na}$ , das als ein Vertreter der anionen-aktiven Netzmittel anzusehen ist, hebt diese Wirkung des Penicillase genannten Fermentes auf. Dieser Befund dürfte neue Möglichkeiten, insbesondere der rektalen Verabreichung von Penicillin, schaffen. CH. SCHWEIZER

615.77... *Giftigkeit von Schädlingsbekämpfungsmitteln für den Menschen*. W. C. CUTTING, Chem. Eng. News **27**, 1126 (1949). — Bei der Handhabung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, beim Genuß von damit behandelten pflanzlichen Erzeugnissen und beim Essen von Fleisch von Tieren, die mit so behandeltem Futter gefüttert wurden, können die Schädlingsbekämpfungsmittel auch in den menschlichen Organismus gelangen. Die Giftigkeit für den Menschen darf deshalb nicht außer acht gelassen werden. Diese Giftigkeit nimmt in folgender Reihenfolge ab: Tetraäthylpyrophosphat, Parathion, Verbindung 497, Nicotin, Verbindung 118, Chlordan, Toxaphen, DDT, Rotenon,  $\beta$ -Benzolhexachlorid,  $\gamma$ -Benzolhexachlorid, Lethan 384, Lethan 384 spezial, technisches Benzolhexachlorid,  $\alpha$ -Benzolhexachlorid, Lethan 60, Thanit,  $\Delta$ -Benzolhexachlorid, TDE, Octacid 264, Methoxychlor, Pyrethrum, n-Propylisomeres, Piperonylbutoxyd. CH. SCHWEIZER

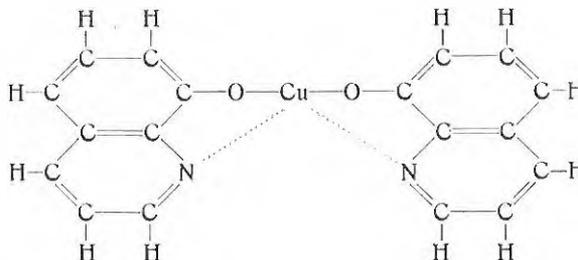
615.77... *Eine verbesserte Methode zur Erzeugung insektentötenden Rauchs*. G. D. HEATH, J. Soc. Chem. Ind. **68**, 41–4 (1949). — BATEMAN und HEATH (J. Soc. Chem. Ind. **66**, 325, 1947) haben zur Erzeugung eines insektentötenden Rauchs das Verbrennen eines innigen Gemisches, bestehend aus einem Brennstoff (Saccharose oder Lactose), einer Sauerstoffquelle ( $\text{KClO}_3$ ) und einem Insektizid (DDT oder Benzolhexachlorid) vorgeschlagen. Der dabei entstehende Rauch neigt leicht zur Entzündung, so daß er vorher abgekühlt werden muß, bevor man ihn in die Atmosphäre entweichen läßt. Dies ist nicht nötig, wenn man den Zucker durch einen Brennstoff ersetzt, der nur nicht brennbare Gase ergibt. Am besten hat sich für diesen Zweck Thioharnstoff bewährt. CH. SCHWEIZER

615.77... *Zur Kenntnis der Kondensationsfähigkeit chlorierter Acetone mit Benzolderivaten und über chlorierte Isopropylbenzolderivate*. CH. GRÄNACHER und Mitarbeiter, Helv. Chim. Acta **32**, 703–13 (1949). — Von den hergestellten chlorierten Isopropylbenzolen hatten I auf Hausfliegen, II und III auf *Tinea granella* und II auf *Gnathocerus cornutus* die stärkste insektentötende Wirkung.



CH. SCHWEIZER

615.77... *Kupfer-8-Oxychinolat als technisches Konservierungsmittel*. P. G. BENIGNUS, Ind. Eng. Chem. **40**, 1426–9 (1948). — Der Cu-Komplex des 8-Oxychinolins

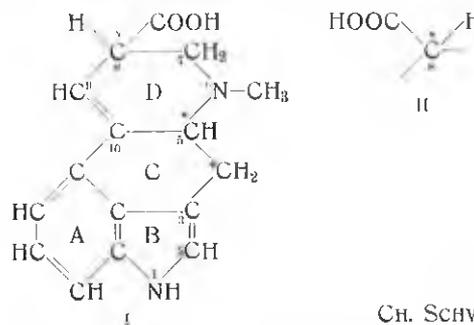


eignet sich namentlich als fungizides Schutzmittel für Cellulose- und Proteintextilien, namentlich wenn auf Ungiftigkeit für den Menschen geachtet werden muß. Er wird aber auch zum Schimmelpilzfreihalten von Leder, Holz, Kunststoffen und Schutzüberzügen verschiedenster Art verwendet. CH. SCHWEIZER

615.77... *Bekämpfung von Mehltau bei Bohnen durch ein Antibiotikum*. I. M. FELBER und C. L. HAMMER, Bot. Gaz. **110**, 324–5 (1948). — «Actidione», das aus 2,4-Dimethylcyclohexanon besteht, welches durch eine Zweierkohlenstoffkette, die eine Hydroxylgruppe trägt, mit Glutarimid verbunden ist, wird von *Streptomyces griseus* erzeugt und kann zur Bekämpfung von Hefen und Schimmelpilzen auf Pflanzendienen. Durch Versprühen von «Actidione» auf Bohnenpflanzen im Treibhaus konnte die Entwicklung von Mehltau vollkommen verhindert werden.

CH. SCHWEIZER

615.78... *Über die Isomerie von Lysergsäure und Iso-lysergsäure*. A. STOLL und Mitarbeiter, Helv. Chim. Acta **32**, 506–21 (1949). — Die charakteristischen Hauptbestandteile der Mutterkornalkaloide, die Lysergsäure (I) und die Iso-lysergsäure (II), unterscheiden sich nur durch die sterische Anordnung am asymmetrischen Kohlenstoffatom 8:



CH. SCHWEIZER

615.78... *Über die blutdrucksenkende Wirkung neuer dihydrierter Mutterkornalkaloide*. A. KAPPERT und Mitarbeiter, Schweiz. med. Wschr. **78**, 1265–9 (1948). — Die Hydrierungsprodukte des Ergotoxinanteils der Mutterkornalkaloide, Dihydro-ergocornin, Dihydro-ergocristin und Dihydro-ergokryptin ergeben in Mischung (Hydergin Sandoz) die stärkste blutdrucksenkende Wirkung.

CH. SCHWEIZER

615.9... *Wirkung von in der Lebensmittelindustrie verwendeten Kohlenstofffarbstoffen auf den tierischen Organismus*. I. N. KOZLOV, Gigiena i Sanit. **11**, Nr. 9, 31–5 (1946); Chem. Abstr. **43**, 1488 (1949). — Es ist bekannt, daß gewisse Lebensmittelfarbstoffe auf Mikroorganismen abtötend oder hemmend wirken können (Mitt. Lebensm. Hyg. **19**, 1, 1928). Es wurde nun festgestellt, daß basisches Fuchsin, Methylviolett und saures Fuchsin in absteigender Reihenfolge gefäßverengend wirken. Methylviolett und basisches Fuchsin hemmen außerdem die Darmpéristaltik am meisten, während sie von Amaranth und Indigokarmin unbeeinflusst blieb. Orange I zeigte erhöhte Péristaltik und erniedrigten Gefäßdruck. CH. SCHWEIZER

## Erdöl

(Schluß von *Chimia* 3, 125)

Außer gewissen Wandlungen unseres Konsums (siehe Heiz- und Gasöle, Mineral- und Teeröle), der im übrigen von einem außerordentlichen Lagerbedarf begleitet ist, ersieht man aus der Zusammenstellung auch die enorme Verteuerung dieser Produkte, die, wenn auch billiger als in den Jahren des Krieges, im Preise noch immer bedeutend höher stehen als in der Vorkriegszeit. Auf die Gestaltung der Preise in der Schweiz wirkten sich vor allem auch die hohen Transportkosten aus. Diese betragen noch nach dem Kriege, *loco* Schweizergrenze, zeitweise zwei Drittel des Preises des Produktes, gegenüber kaum einem Drittel vor dem Kriege. Das in unserem Lande teilweise noch verwendete Treibstoffgemisch besteht aus 18,5 Volumprozenten nationaler Komponenten und 81,5 % Reinbenzin.

Die Sowjetunion nimmt in der Erdölproduktion der Welt den zweiten Platz ein. Wir besitzen keine Angaben, um sagen zu können, wieviel ihrer Produktion auf die europäisch und wieviel auf die asiatischen Gebiete entfällt. Bis in die letzten Jahre lag das Hauptgewicht wohl bei der außereuropäischen Produktion, weil die ältesten und bekanntesten Fundstätten, wie vor allem Baku, dann Grosny und Majkop, außerhalb der Grenzen unseres Kontinentes liegen. In diesen Gebieten war mit den Ölbohrungen schon im Jahre 1863 begonnen worden. In den letzten Jahren wurden in den Gebieten zwischen Wolga und Ural neue, so große Erdölvorkommen entdeckt, daß ihnen die Bezeichnung «zweites Baku» gegeben wurde. Mit ihrer Aufschließung wurde bereits begonnen. Sie sollen im Jahre 1950, dem Ende des gegenwärtig laufenden Fünfjahresplanes, einen Drittel der gesamten sowjetrussischen Erdölproduktion liefern.

Die Erdölproduktion der Sowjetunion betrug im Jahre 1938 rund 30 Mill. t, sank unter den Folgen der Kriegsgeschehnisse allmählich bis auf 20 Mill. t im Jahre 1945, ist aber seither wieder auf über 26 Mill. t gestiegen.

Die in mancher Hinsicht interessantesten Erdölgebiete treffen wir gegenwärtig im Mittleren Osten. Dort befinden sich, wie aus der vorangehenden Tabelle hervorgeht, über 40 % der festgestellten sicheren Weltvorräte. Nach neueren Meldungen sollen weitere große Reserven als sicher festgestellt worden sein. Die Produktion ist in raschem Aufschwung begriffen. Die Bedeutung dieser sich um den Persischen Golf gruppierenden Gebiete für die internationale Politik und die internationale Wirtschaft kann kaum überschätzt werden.

Zunächst die überreichen Öllager Südirans; sie sind bereits seit dem Jahre 1912 erschlossen. Ein Netz von über 1000 Kilometern Rohrsträngen bringt das Rohöl von den Quellen am Fuße der Gebirge durch Wüsten zu dem gewaltigen Raffineriezentrum von Abadan am Schatt-el-Arab. Ganz bedeutende Erdölquellen Irans sind jene, welche sich in Fortsetzung der Vorkommen von Baku in den Norden des iranischen Territoriums hinein erstrecken. Ihre Erschließung hätte in der Nachkriegszeit durch eine russisch-iranische Gesellschaft erfolgen sollen. Aus politischen Gründen unterblieb jedoch die Konzessionserteilung. Weitere, in Ausbeutung begriffene Rohölvorkommen finden sich im westlichen Grenzgebiet des Landes. Iran nimmt den vierten Rang unter den Rohöl fördernden Staaten der Welt ein und dürfte in seiner Bedeutung auf Grund der reichen, noch nicht erschlossenen Reserven noch steigen. Die derzeitige mittlere Tagesproduktion beträgt über 300 000 Barrels.

Der Irak, dessen vermutliche Erdölvorkommen bis auf etwa 5 Mill. t geschätzt werden, liefert namentlich im Gebiet von Kirkuk steigende Mengen des begehrten Öls. Wie in den anderen Gebieten bestehen auch hier große Pläne für den weiteren Ausbau der Produktion und der Beförderungsmöglichkeiten.

Südlich Irans im Persischen Golf liegen die Bahrein-Inseln, ein autonomes Gebiet eines arabischen Scheichs, das unter britischer Oberhoheit steht. Die Erdölgewinnung begann hier im Jahre 1932 und liefert steigende Erträge; die Reserven werden bis auf 100 Mill. t veranschlagt. Die tägliche Förderung wird auf rund 23 000 Barrels geschätzt.

Westlich der Bahrein-Inseln erstrecken sich die offenbar überaus reichen Ölgebiete von Saudi-Arabien; die Größe der wahrscheinlichen Reserven beläuft sich auf 6 Md. t. Mit der Ausbeutung dieser Quellen wurde erst kurz vor Ausbruch des Zweiten Weltkrieges angefangen. Sie erbrachte zunächst 1370 t Rohöl im Tag, konnte indessen in kurzer Zeit auf mehr als das Zehnfache erhöht werden. Diese Vorkommen sind die größten nach jenen im Iran und in Kuwait.

Die Lager von Kuwait liegen am nördlichen Ende des Persischen Golfes. Auch diese Produktion ist jüngeren Datums, sie begann 1926 mit einer Tagesförderung von etwa 1000 Barrels; sie erreicht nach den neuesten Nachrichten gegenwärtig über 100 000 Barrels.

Insgesamt beträgt die tägliche Erdölproduktion des gesamten Mittleren Ostens zurzeit über 1,1 Mill. Barrels gegen nur 830 000 Barrels zu Beginn des Jahres (1944: 304 000 Barrels). Während der nächsten fünf Jahre sollen rund 2 Mill. Dollar amerikanischen und englischen Kapitals in den Ölfeldern des Mittleren Ostens investiert werden, namentlich auch für die Errichtung von Raffinerien und Pipelines. Immerhin hängt die Ausführung dieser Pläne, ganz abgesehen von politischen Bedenken, von der Beschaffung der nötigen Materialien, insbesondere des Stahles, ab.

Von den wichtigeren Erdölgebieten des Fernen Ostens haben wir in erster Linie Ostindien zu nennen. Die dortige Produktion hat durch die Kriegsereignisse schwer gelitten. Die bedeutendsten Felder liegen auf Sumatra und auf Ostborneo, aber auch Java hat erhebliche Produktionsmöglichkeiten. Im Gegensatz zu Niederländisch-Indien konnte Britisch-Borneo seine Jahresproduktion (von ungefähr 5 Mill. Barrels) halten.

Die Förderung in Burma hat infolge der Besetzung durch die Japaner sehr stark gelitten. Indien hält seine an und für sich nicht gewichtige Produktion auf Vorkriegshöhe, während Japan sich infolge des Krieges in seiner Produktion immer noch behindert sieht. China weist — nach unserem gegenwärtigen Wissen — keine in Betracht kommenden Öllager auf.

Angesichts der großen Nachfrage nach Erdöl kommt auch dessen Gewinnung aus Ölschiefer eine gewisse, wenn auch bis jetzt meistens nur lokale Bedeutung zu. Immerhin haben auch die USA mit dieser Produktion begonnen und entsprechende Raffinerien gebaut. Der Ölschiefer, ein mit zähflüssigem Erdöl durchtränktes Gestein, tritt in einzelnen Ländern, z.B. in Estland, Italien, in Teilen Australiens und der USA, in mächtigen Schichten auf und wird bergbaunäßig abgebaut. Gesteine ähnlicher Art finden sich vereinzelt auch in der Schweiz. Untersuchungen ergaben, daß die bituminöse Molasse von Dardagny 4–15 % Erdöl enthält.

Schließlich sei die synthetische Herstellung von Mineral-

Preise für Rohöl und Benzin in den USA

Jahre	Rohöl (Inlandpreise) pro Barrel in Dollar	Benzin pro Gallon in Cents
1939 . . . . .	1.96	13.31
1945 . . . . .	3.—	14.48
1946 . . . . .	3.19	14.69
1947 . . . . .	4.10	17.02
1948 Januar . . . . .	5.—	19.36
März . . . . .	5.—	19.50
Juni . . . . .	5.—	19.56
August . . . . .	5.—	

ölen und ihrer Derivate durch Kohlenverflüssigung erwähnt, die seinerzeit in Rußland, Deutschland, den USA und Japan bereits eine relativ große Bedeutung erlangt hatte. Auch England hat auf diesem Gebiete während der Kriegsjahre ansehnliche Erfolge erzielt.

In den USA ist die Frage der Erzeugung des künstlichen Produktes im Zusammenhang mit der Erörterung des Problems einer Erschöpfung der Erdölquellen aktuell geworden. In den unermesslichen Kohlenlagern des Landes hätte man eine sichere Rohstoffbasis, Zurzeit jedoch sind die Herstellungskosten dieses «künstlichen» Benzins relativ noch zu hoch. Auch die durch Holzvergasung u. ä. gewonnenen flüssigen Brennstoffe können sich zu bestimmten Zeiten als nützlich erweisen, halten jedoch normalerweise die Konkurrenz des Naturproduktes nicht aus.

Im großen ganzen fallen die von natürlichem Gasolin, Benzol, Antrichsalkohol, sowie aus Kohle und Schiefer gewonnenen Ölprodukte gegenüber den Erdölderivaten nicht stark in Betracht. Ihre Produktion betrug im Jahre 1938 104 Mill. und im Jahre 1942 164 Mill. Barrels (natürliches Erdöl 2080 Mill. Barrels).

Die Preise des Erdöls und seiner Produkte sind seit 1939 auf dem Weltmarkt, somit vor allem in den USA, in ununterbrochenem Anstieg begriffen, der sich im wesentlichen durch den gewaltig anwachsenden Bedarf, dem die

Produktion bis jetzt nur schwer nachkam, und die höheren Produktionskosten erklärt. Grundsätzlich hängt die Preisbildung von der Nachfrage der Raffinerien nach Rohöl ab, und da Benzin das wichtigste Verarbeitungsprodukt des Rohöls darstellt, ist der Benzinpreis in hohem Grade richtunggebend für die Preise der übrigen Raffinerierungserzeugnisse.

Zieht man die seit einem Jahr eingetretenen weiteren Preishaussen in Betracht, so haben sich in den USA, dem tonangebenden Markt, die Preise des Erdöls und seiner Produkte gegenüber der Vorkriegszeit zum Teil mehr als verdoppelt. Die im Monat Oktober 1948 geneldeten Preiserhöhungen wurden zwar bis anhin bei weitem nicht mehr von allen Gesellschaften mitgemacht. Doch angesichts der komplizierten Verhältnisse in dieser Industrie läßt sich kaum eine ohne weiteres gültige Prognose stellen. Fest steht, daß sich auch in der Erdölwirtschaft die Produktionskosten sehr stark erhöht haben, daß die Materialpreise, im besonderen, erheblich gestiegen sind, wie auch die Ausgaben für Löhne und soziale Aufwendungen, daß die Steuern und Abgaben (Konzessionsgebühren) eine immer drückendere Last für die Gesellschaften darstellen. Ob das in mancher Hinsicht unter günstigeren Verhältnissen geförderte Öl aus dem Mittleren Osten dereinst korrigierend auf die Preisentwicklung in den USA wirken wird, steht dahin, da auch hier die neuen Kapitalinvestitionen wegen der allgemeinen Materialvertenerung verhältnismäßig viel höher sind als ehedem in den älteren Erdölgebieten.

Angesichts des für die nächsten Jahre erwarteten erhöhten Bedarfes, vor allem Europas, aber auch Nordamerikas und anderer Gebiete, wird in der Tat die weitere Preisentwicklung wesentlich auch davon abhängen, ob es gelingt, die Weltproduktion der zweifellos weiter steigenden Nachfrage anzupassen.

Bedeutende Erdölgesellschaften

Gesellschaften	Aktienkapital	Ausgewiesenes Eigenkapital <sup>1</sup>	Bilanzsumme <sup>2</sup>	Rohölprodukte (netto)	In den eigenen Raffinerien verarbeitete Rohölmenge
	per Ende 1947			1947, in 1000 Barrels (1 Barrel = 158,98 l)	
	in 1000 Dollar				
Standard Oil Co. (N. J.) . . . . .	683 344	1 817 822	2 995 990	362 000 <sup>3</sup>	476 690 <sup>4</sup>
Standard Oil Co. (Indiana)	382 120	924 870	1 268 104	71 812	135 096
Socony-Vacuum Oil Co. . . . .	471 059	921 556	1 261 974	61 140 <sup>4</sup>	167 878 <sup>4</sup>
Texas Co. . . . .	336 527	828 638	1 115 345	92 341 <sup>3</sup>	139 079
Gulf Oil Corp. . . . .	226 905	534 589	929 169	142 133	134 897
Standard Oil Co. of California . . . . .	325 099	709 546	876 185	89 296 <sup>4</sup>	98 749 <sup>4</sup>
Cities Service Co. <sup>5</sup> . . . . .	37 020	213 718	899 585	29 264	64 555
Sinclair Oil Corp. . . . .	60 932	340 562	591 280	36 431	89 990
Shell Union Oil Corp. <sup>6</sup> . . . . .	202 059	306 879	533 912	71 356	102 934
Philips Petroleum Co. . . . .	208 710	332 750	439 289	34 741	33 498
Atlantic Refining Co. . . . .	116 522	247 659	329 645	24 333	50 322
Union Oil Co. of California . . . . .	141 157	191 131	271 827	27 743	34 352
Tide Water Associated Oil Co. . . . .	86 392	212 140	262 801	32 296	63 883
Pure Oil Co. . . . .	84 064	179 090	244 540	25 804	29 081
Sun Oil Co. . . . .	143 411	185 566	242 303	33 080	59 399
Continental Oil Co. . . . .	24 016	168 631	209 224	38 309	28 426
Ohio Oil Co. . . . .	80 000	139 577	163 773	33 050	8 667
Skelly Oil Co. . . . .	14 720	92 608	128 998	17 830	11 775
Amerada Petroleum Corp.	10 951	42 598	52 640	20 067	—
		in 1000 lfr.			
Royal Dutch Co. . . . .	1 000 000 <sup>7</sup>	1 136 951 <sup>7</sup>	1 333 051 <sup>7</sup>		
Shell Transport & Trading Co. Ltd. . . . .	42 202 <sup>8</sup>	53 176 <sup>8</sup>	56 966 <sup>8</sup>	274 985	
Anglo-Iranian Oil Co. Ltd.	32 844	53 500	115 600	152 794 <sup>11</sup>	
Burmah Oil Co. Ltd. . . . .	17 737	22 802	34 464		
Trinidad Leaseholds Ltd. . . . .	1 639 <sup>10</sup>	4 226 <sup>10</sup>	9 063 <sup>10</sup>	12 331 <sup>11</sup>	12 172 <sup>11</sup>
		in 1000 sfr.			
Cie Française des Pétroles	2 611 000	6 236 831	9 323 416		

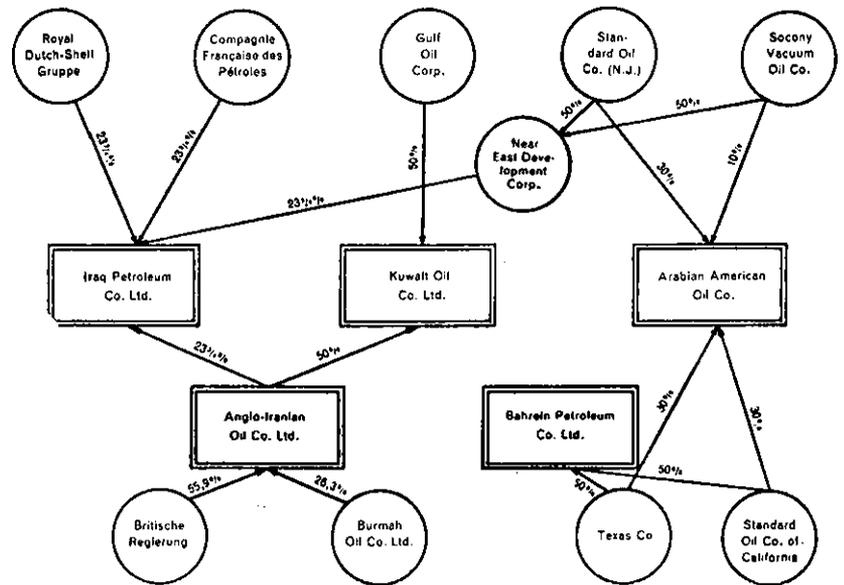
<sup>1</sup> In der Konzernbilanz, nach Ausscheidung der Minoritätsinteressen. <sup>2</sup> Konzernbilanz. <sup>3</sup> Nur die Produktion in der westlichen Hemisphäre. <sup>4</sup> Ohne Berücksichtigung des außerhalb der USA geförderten Rohöls. <sup>5</sup> Die Gesellschaft ist nicht ausschließlich im Erdölgeschäft tätig. <sup>6</sup> Gesellschaft der Royal-Dutch-Shell-Gruppe. <sup>7</sup> Unter voller Berücksichtigung der im Dezember 1947/Januar 1948 durchgeführten Kapitalerhöhung. <sup>8</sup> Die im Dezember 1947 beschlossene Kapitalerhöhung (Ausgabe von 9 648 544 Stammaktien zu 1 Pfd. St. zum Preis von 3 Pfd. St.) ist nur insoweit berücksichtigt, als Ende 1947 bereits Einzahlungen von Aktionären zu verzeichnen waren (1 256 660 Pfd. St.). <sup>9</sup> Allein Produktion in Iran. <sup>10</sup> Per 30. Juni 1947. <sup>11</sup> In dem am 30. Juni 1947 abgeschlossenen Geschäftsjahr.

Die vorausgehenden Ausführungen lassen wohl erkennen, daß es sich bei der Erdölindustrie um eine der bedeutendsten Betätigungen in der modernen Wirtschaft handelt. Die großen Gewinnaussichten, die ihr — neben dem beträchtlichen Risiko — innewohnen, lockten den privaten Unternehmer; durch seinen Wagemut wurden vielfach die ersten Grundlagen gelegt. In der Folge rief der Zwang zum Risikoausgleich geradezu einer Verbreiterung der Kapitalbasis der einzelnen Unternehmungen und dem Streben nach Integration, das heißt der Vereinigung aller Produktionsstufen und des Verteilungsapparates in einer Hand. So erklärt es sich, daß wir neben einer großen Anzahl von kleineren Ölgesellschaften (die sich auf diese oder jene Sparte des Ölgeschäftes spezialisieren) es in der Hauptsache mit Konzernen zu tun haben, deren Kapitalmacht zum Teil jene manches kleineren Staatswesens übertrifft.

Wie zwischen den amerikanischen, besteht auch zwischen den europäischen Ölkonzernen sowie zwischen diesen und den amerikanischen eine gewisse Interessenverflechtung. Wohl am auffallendsten ist sie im Mittleren Osten, wo sich die bedeutendsten aller Ölgesellschaften in der Ausbeutung der gewaltigen, erst teilweise erforschten Ölvorkommen teilen.

Als Folge der Verschiebungen in bezug auf die Produktions-, Konsum- und die Verarbeitungszentren des Rohöls wird sich vermutlich immer stärker auch eine Wandlung hinsichtlich der Austauschwege der Erdölprodukte endgültig durchsetzen, etwa in der Weise, daß Europa vor allem aus dem Nahen Orient sein Öl beziehen wird, während die USA sich für ihre Einfuhr, die in der amerikanischen Erdölwirtschaft eine zunehmend wichtige Rolle spielen wird, immer mehr auf Südamerika stützen dürften.

Hält man sich die Pläne der Erdölindustrie nur für die nächste Zukunft vor Augen, die Pläne für den Auf- oder Ausbau ihrer verschiedenen Einrichtungen in den USA, im Mittleren Osten, in Europa, in Südamerika und anderswo, bedenkt man ferner, daß auch die innere Entwicklung dieser



Erdölgesellschaften im Mittleren Osten

Die Prozentzahlen zeigen die Größe der Beteiligungen an den im Mittleren Osten arbeitenden (doppelt eingefaßten) Unternehmen an

Industrie, namentlich in ihren chemischen Zweigen, noch lange nicht zum Abschluß gekommen zu sein scheint, dann vermögen wir uns ungefähr ein Bild zu machen von den sehr hohen Kapitalerfordernissen, welche die Erdölindustrie bereits stellt und noch stellen wird. Zu einem großen Teil erfolgen die neuen Investitionen ja auf dem Wege der Selbstfinanzierung, indem die erzielten (oft höheren) Gewinne nicht zu Dividendenausschüttungen, sondern zu Neuinvestitionen verwendet werden. Daraus erklärt sich auch u. a. die vielfach beobachtete konservative Dividendenpolitik großer Petrolgesellschaften. Nichtsdestoweniger sehen wir, daß auch der offene Markt zunehmend für die Finanzierung der Erdölindustrie in Anspruch genommen wird. Gelingt es der internationalen Erdölindustrie, wenn ungehindert durch die politische Entwicklung, ihre Pläne durchzuführen, so wird damit auch ein wichtiger Baustein zum Wiederaufbau Europas gefügt sein.

CH. SCHWEIZER

**Nouveaux brevets suisses    Neue Schweizer Patente    Nuovi brevetti svizzeri**

**Schädlingsbekämpfung, Pflanzenvertilgung, Förderung des Pflanzenwuchses**

**1. Bekämpfung von pflanzlichen Schädlingen, Unkrautvertilgung**

*Pest Control Limited, Harston (Großbritannien):*

**HP 257 317** (2. 8. 46). Unkrautvertilgungsmittel, enthaltend eine Verbindung, die das Radikal  $\text{ROCH}_2\text{COO}-$ , worin R eine Arylgruppe bedeutet (z. B. Phenoxyessigsäure oder deren Salze), und ein Nitrophenol oder ein Salz desselben.

*Imperial Chemical Industries Limited, London:*

**HP 257 640** (6. 9. 45). Verfahren zur Verhinderung des Wachstums bzw. Vertilgung von Unkraut. Der Boden wird mit einem Präparat behandelt, das 2,4,5-Trichloroessig-

säure oder ein wasserlösliches Salz derselben und ein für Getreide unschädliches Verdünnungsmittel enthält. Man kann so z. B. Ackersen in Haferfeldern ohne Schädigung des Hafers vernichten.

**HP 257 641** (15. 9. 45). Verfahren zur Verhinderung des Wachstums bzw. Vertilgung von Unkraut. Der mit Unkraut durchsetzte Boden wird mit einer Mischung eines Esters einer Arylcarbonsäure und eines Verdünnungsmittels behandelt.

*Zyma S. A., Nyon, et Manuel Armangué, Genève:*

**HP 253 422** (2. 5. 46). Vernichtung von für Pflanzen schädlichen Mikroorganismen. Man bringt letztere in Berührung mit einem desinfizierenden Mittel, das mindestens zum Teil aus einem Salz von Phenylquecksilber (z. B. Phenylquecksilberborat) besteht.

*Nederlandsche Centrale Organisatie voor Toegepast-Natuurwetenschappelijk Onderzoek, Den Haag:*

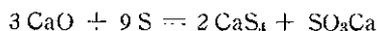
**HP 254 471** (18. 3. 47). Salicylanilid enthaltendes, als Pilzbekämpfungsmittel verwendbares Präparat, insbesondere gegen den Mehltau. Eine Mischung aus Salicylanilid und einem Emulgiermittel wird geschmolzen und die geschmolzene Masse in wässrigem Medium unter Anwendung eines stabilisierend wirkenden Mittels in fein verteilte Form gebracht.

*American Chemical Paint Company, Ambler:*

**HP 254 720** (20. 5. 46). Vertilgung von Unkraut. Letzteres wird mit einem Mittel behandelt, das ein Verdünnungsmittel und eine Monocarbonsäure oder ein funktionelles Derivat derselben mit der Atomgruppierung  $R_1-X-R-CO-$  enthält, wobei R eine Äthylengruppe, X ein Metalloid der Gruppen V b oder VI b des periodischen Systems (z. B. O, S oder N) und  $R_1$  einen homozyklischen aromatischen Rest bedeuten (z. B. Phenoxyessigsäure oder deren Salze).

*Mme Vve Roger Duprez, née Karin Brâât, Saint-Genoulph-Millancey, et François Robin, Vernou-en-Sologne (France):*

**HP 255 334** (5. 7. 46). Herstellung einer Schwefelkalkbrühe mit geringem Gehalt an Hyposulfit. Man läßt Schwefel und Kalk nach der Formel



aufeinander einwirken und homogenisiert das Gemisch während des ganzen Verlaufs der Reaktion, derart, daß jeder Überschuß von Schwefel vermieden wird, der Anlaß zur Bildung von Hyposulfit geben könnte.

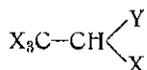
*Sirco AG., Zürich:*

**HP 256 414** (19. 4. 45). Herstellung eines für die Schädlingsbekämpfung besonders aktiven Kupferoxychlorids in hochdispenser, beinahe kolloider Form, indem man in einer elektrolytischen Zelle aus kupferhaltigen Anoden durch anodische Auflösung in einem chloridhaltigen Elektrolyten erzeugte einwertige Kupferverbindungen mittels gasförmiger Oxydationsmittel oxydiert.

## 2. Bekämpfung von tierischen Schädlingen

*J. R. Geigy AG., Basel:*

**ZP 255 299** (6. 4. 45) zum **HP 247 631**. Schädlingsbekämpfungsmittel aus einer Kombination von mindestens einem polyhalogensubstituierten Hydroaromaten (z. B. Hexachlorcyclohexan) mit mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel



worin X Halogenatome und Y einen über Sauerstoff gebundenen organischen Rest bedeuten. Eine Verbindung der letztgenannten Art ist z. B.  $\alpha, \beta, \beta, \beta$ -Tetrachloräthyl- $\beta'$ -chloräthyläther.

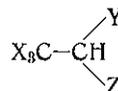
**HP 255 335** (1. 6. 44). Verfahren zur Schädlingsbekämpfung. Man verwendet einen insektizid wirksamen Äther der allgemeinen Formel  $R[O-CHCl CCl_3]_n$

worin R einen organischen Rest und n die Zahlen 1 bis 3 bedeuten, mit der Maßgabe, daß der Äther-Sauerstoff nicht direkt an aromatische Ringe gebunden sein darf (z. B. Benzyl- $\alpha$ -chlor- $\beta$ -trichloräthyläther).

**HP 255 886** (12. 6. 44). Man verwendet zur Bekämpfung von nichtkeratinfressenden Pflanzen-, Vorräte- und Wohnraumschädlingen eine Verbindung der allgemeinen Formel  $Ar-X-R$ , worin Ar einen mindestens in p-Stellung einen nicht salzbildenden kohlenstofffreien Substituenten tragenden aromatischen Rest, R einen organischen Rest und X

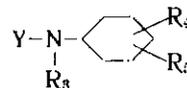
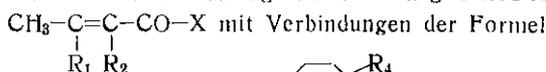
Schwefel oder eine schwefelhaltige Gruppe bedeuten, wobei R und Ar direkt an Schwefel gebunden sind. Eine Verbindung dieser Art ist z. B. 4,4'-Dichlor-diphenylsulfon.

**Zusatzpatente 255 297/8** (6. 4. 45) zum **HP 247 631**. Schädlingsbekämpfungsmittel, enthaltend mindestens einen polyhalogensubstituierten Hydroaromaten (z. B. Hexachlorcyclohexan) und mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel



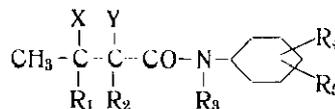
worin X Halogenatome, Y einen kohlenstoffgebundenen aromatischen oder einen über Sauerstoff gebundenen beliebigen organischen Rest und Z einen über Sauerstoff gebundenen organischen Rest bedeuten. Verbindungen der letztgenannten Art sind z. B. p-Chlorphenyl-trichlormethylcarbinol-monochloracetat oder Chloral-monobenzylacetalacetat.

**HP 257 648** (28. 6. 46). Wertvolle Mittel zur Insektenvergrämung, bestehend aus Amidn  $\alpha, \beta$ -ungesättigter Carbonsäuren. Durch Umsetzung von Verbindungen der Formel



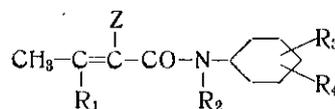
wobei  $R_1$  und  $R_2$  Wasserstoff oder Methyl,  $R_3$  Alkyl,  $R_4$  Wasserstoff oder wie  $R_5$  Halogen, Methyl oder Methoxy bedeuten. Eine so hergestellte Verbindung ist z. B. das Crotonsäure-N-äthyl-o-toluidid.

**HP 259 047** (28. 6. 46). Mittel zur Insektenvergrämung, bestehend aus Amidn von  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Carbonsäuren. Aus Verbindungen der allgemeinen Formel



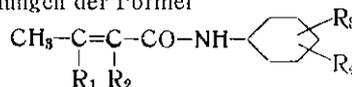
worin  $R_1$  und  $R_2$  Wasserstoff oder Methyl,  $R_3$  Alkyl,  $R_4$  Wasserstoff oder wie  $R_5$  Halogen, Methyl oder Methoxy und X und Y gemeinsam unter Bildung der Verbindung XY abspaltbare Reste bedeuten, wird die Verbindung XY abgespalten.

**HP 253 472** (28. 6. 46). Amide von  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Carbonsäuren, die fungizid wirken und wertvolle Mittel zur Insektenvergrämung darstellen. Man ersetzt in Verbindungen der allgemeinen Formel



in welcher  $R_1$  Wasserstoff oder Methyl,  $R_2$  Alkyl und  $R_3$  Wasserstoff oder wie  $R_4$  Halogen, Methyl oder Methoxy bedeuten, die Gruppe Z, die z. B. eine Carboxylgruppe ist, durch Wasserstoff.

**HP 253 473** (28. 6. 46). Mittel zur Insektenvergrämung, bestehend aus Amidn von  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Carbonsäuren. Verbindungen der Formel



in denen  $R_1$  und  $R_2$  Wasserstoff oder Methyl,  $R_3$  Wasserstoff oder wie  $R_4$  Halogen, Methyl oder Methoxy bedeuten, werden am Stickstoff alkyliert.

*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

**ZP 253 872** (11. 10. 44) zum **HP 245 599**. Bekämpfung von Schädlingen, insbesondere von Insekten, durch Verwen-

dung von Verbindungen der allgemeinen Formel



wobei X und Y je eine Nitrilgruppe bedeuten und R für einen Alkylrest mit 4 bis 14 Kohlenstoffatomen steht. Produkte obiger Formel sind z. B. Sebacinsäuredinitril und Adipinsäuredinitril.

**ZP 253 873 (11. 10. 44) zum HP 245 599.** Bekämpfung von Schädlingen, insbesondere Insekten, durch Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel



wobei X und Y je ein Halogenatom bedeuten und R für einen aliphatischen Rest steht, der aus Alkylresten mit 2 bis 14 Kohlenstoffatomen besteht, die durch Sauerstoff, Schwefel oder Selen miteinander verbunden sind (Beispiel: Dekamethylen-1,10-diol-bis( $\beta$ -chloräthyläther).

**ZP 255 308—10 (19. 10. 45) zum HP 249 117.** Als Insektizide verwendbare Dichlorvinyläther. Durch Umsetzung von Alkalisalzen von Phenolen bzw. Naphtholen mit Trichloräthylen in Gegenwart eines Lösungsmittels (Beispiel: p-Nitrophenol-dichlorvinyläther).

**HP 255 337 und 255 640 (17. 5. 46 bzw. 14. 3. 47).** Bekämpfung von Schädlingen, insbesondere Insekten, durch Verwendung von 3,4-Dichlor-1-tetrachloräthylbenzol, bzw. von Tetrachlor-äthyläthern von Phenolen.

**ZP 258 755 (17. 5. 46) zum HP 251 120.** Herstellung des 3,4-Dichlor-1-tetrachlor-äthylbenzols (wertvolles Insektizid) durch Kondensation von 3,4-Dichlorbenzaldehyd mit Chloroform und Ersetzen der OH-Gruppe im erhaltenen Carbinol durch Chlor.

*Imperial Chemical Industries Limited, London:*

**HP 258 216 (15. 1. 45).** Bekämpfen von Schädlingen, insbesondere Insekten, durch Verwendung des  $\gamma$ -Isomers des Benzolhexachlorids, vermischt mit einem Verdünnungsmittel.

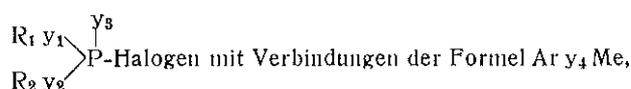
**HP 252 750 (18. 5. 45).** Verfahren zum Behandeln von durch Anlagern von Chlor an Benzol erhaltenem rohem Benzolhexachlorid zwecks Erzielung eines Endproduktes, welches im Verhältnis zum  $\alpha$ -Benzolhexachlorid mehr  $\gamma$ -Benzolhexachlorid enthält als das Ausgangsprodukt. Man extrahiert das rohe Benzolhexachlorid mit einem Lösungsmittel, welches eine normalerweise flüssige Verbindung des Benzols enthält, derart, daß die  $\gamma$ -isomere Verbindung gelöst wird, während mindestens ein Teil der  $\alpha$ -isomeren Verbindung ungelöst bleibt.

**HP 258 008 (6. 8. 45).** Herstellung des als Insektizid schon bekannten 2,2-Bis-(p-chlorphenyl)-1,1,1-trichloräthans durch Umsetzung von Chloralkoholat mit Monochlorbenzol in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure.

**HP 258 218 (3. 6. 46).** Rauchentwickelndes Mittel, enthaltend ein Gemisch, welches ein bei Erhitzung verdampfbare Schädlingsbekämpfungsmittel, Ammoniumnitrat und ein Salz der Chromsäure, welches die Zersetzung des Ammoniumnitrats begünstigt, in einer genügenden Menge enthält, um nach einem örtlichen Erhitzen der Mischung ein Vorwärtsschreiten der exothermen Reaktion durch die Mischung hindurch bei Atmosphärendruck zu bewirken.

*Sandoz AG., Basel:*

**HP 257 649 (16. 7. 47).** Schädlingsbekämpfungsmittel, insbesondere Insektizide, bestehend aus phosphorhaltigen Estern. Durch Umsetzung von phosphorhaltigen Esterhalogeniden der Formel



wobei  $R_1$  und  $R_2$  Alkyle, Aralkyle oder Cycloalkyle, Ar einen aromatischen Rest,  $y_1$ ,  $y_2$ ,  $y_3$  und  $y_4$  —O— oder —S— und Me ein Alkalimetallion oder ein wie dieses reagierendes Kation bedeuten. Beispielsweise erhält man durch Umsetzung von Diäthyl-phosphorsäurechlorid mit p-Nitrophenolnatrium den Diäthyl-p-nitrophenyl-phosphorsäureester.

*Société de participation à l'industrie cuprique, Fribourg:*

**HP 257 647 (30. 12. 44).** Insektizid, enthaltend Hydrazin, das wenigstens einen Substituenten enthält (z. B. Mono- oder Diphenylhydrazin), und eine toxisch wirkende Substanz (z. B. Nicotin). Das substituierte Hydrazin hat eine lösende Wirkung auf den Chitinpanzer der Insekten.

*Karl Arnold, Reiden:*

**HP 253 891 (3. 3. 47).** Mittel zum Vertilgen von Pflanzenschädlingen im Boden, wie Engerlingen, Werren u. dgl., enthaltend pulverisierten Kalk, Teer, Schwefelleber und ein Öl (z. B. ein Mineralöl).

*Wilfrid Lowe, Nice:*

**HP 257 052 (23. 7. 46).** Bekämpfung von Insekten durch Verwendung von Tribromphenol, z. B. dispergiert in einem Medium, das Wasser, Methylalkohol und sulfoniertes Ricinusöl enthält.

### Textilhilfsmittel, Veredlung von Faserstoffen

*Chemische Fabrik Ptersee GmbH., Augsburg:*

**HP 255 075 (22. 4. 43).** Konzentrierte wässrige Emulsion zum Imprägnieren von Faserstoffen, die Wachse, Fette, Öle, Paraffin und ähnliche Stoffe enthält. Zu ihrer Herstellung verwendet man nicht anionaktive Emulgatoren in einer Menge von höchstens 10 % der zu emulgierenden Stoffe, ferner Salze mindestens dreiwertiger Metalle, die sich zum wasserabstoßenden Imprägnieren von Faserstoffen eignen.

**HP 257 379 (22. 4. 43).** Herstellung von konzentrierten wässrigen schutzkolloidfreien, zum Imprägnieren von Faserstoffen bestimmten Emulsionen von Fetten, Ölen, Wachsen usw. Die zu emulgierenden Stoffe werden mit einer wässrigen Lösung einer kleinen, zur Bildung beständiger Emulsionen ungenügenden Menge einer oberflächenwirksamen organischen Säure oder eines Salzes derselben innig vermischt, worauf die Lösung eines Salzes eines mindestens dreiwertigen Metalles zugemischt und das Ganze kurze Zeit nachemulgiert und homogenisiert wird.

*J. R. Geigy AG., Basel:*

**HP 253 454 (17. 7. 46).** Pigment-Emulsion, die sich zum Färben von Stoffen eignet, bestehend aus einer pigmenthaltigen, wässrigen kontinuierlichen Phase und einer dispersen Phase, die ein organisches Lösungsmittel enthält, in dem ein Bindemittel gelöst ist.

**HP 253 455 (7. 8. 46).** Kondensationsprodukt, geeignet zur Verbesserung der Naßechtheit von mit Direktfarbstoffen gefärbten Cellulosefasern. Man erhitzt Dicyandiamid mit nicht weniger als einem halben und nicht mehr als 2 Molekülen Formaldehyd in praktisch wasserfreiem Medium, bis Wasserabspaltung eintritt, worauf man das erhaltene Produkt so hoch und so lange erhitzt, bis ein Produkt mit basischen Eigenschaften, welches in organischen Säuren löslich ist, erhalten wird.

**HP 256 484 (26. 9. 45).** Beständige Paste zur Herstellung von Hydrosulfitätzpasten zum Ätzen von Färbungen aus kupferhaltigen Farbstoffen, die sich von in metallfreiem Zustand ätzbaren Azofarbstoffen ableiten. Enthält ein

cyanionenabgebendes Mittel (z. B. Natriumzincyanid) und ein Verdickungsmittel.

**HP 257 380** (29. 5. 47). Färben von Leder unter Verwendung eines mehrfach sulfierten Farbstoffes aus einem Mol eines tetrazotierten 4,4'-Diamino-diphenyls, einem Mol einer kupplungsfähigen o-Oxycarbonsäure der Benzolreihe und einem Mol eines polysulfierten Monoazofarbstoffes der Chrysoidinreihe.

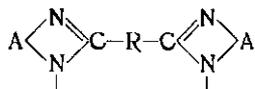
*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

**HP 253 011** (2. 5. 41). Textilhilfsstoff, insbesondere Mercerisiermittel, das mit Wasser schäumende Lösungen gibt. Durch Umsetzung von Cymolsulfamid mit Natriumformaldehydsulfoxylat bei erhöhter Temperatur.

**ZP 253 164** (19. 7. 43) zum **HP 248 208**. Textilhilfsstoff, insbesondere Waschmittel. Durch Umsetzung des sich von der technischen Stearinsäure ableitenden N,N'-Di-(chlor-methyl)-N,N'-distearoyl-methyldianins mit  $\beta$ -Oxyäthansulfosäure.

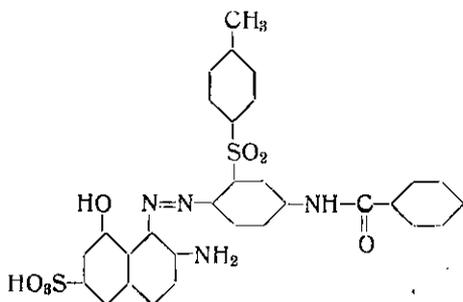
**ZP 256 763-7** (27. 2. 46) zum **HP 248 209**. Neue Halbestere, die sich als Textilhilfsstoffe, insbesondere als Weichmachungsmittel für Cellulosefasern, eignen. Durch Umsetzung von 1 Mol einer alkalilöslichen Verbindung mit wenigstens 12 C-Atomen, die eine alkoholische Hydroxylgruppe und ein die C-Kette unterbrechendes Heteroatom enthält, mit 1 Mol einer Dicarbonsäure oder eines funktionellen Derivates derselben. Es wird z. B. 1 Mol N-( $\beta$ -Oxyäthyl)-ölsäureamid mit 1 Mol Phtalsäure oder Phtalsäureanhydrid umgesetzt.

**ZP 235 876** (29. 9. 44) zum **HP 246 967**. Optisches Bleichmittel, enthaltend ein Waschmittel und eine Verbindung mit der Atomgruppierung



worin A einen aromatischen Kern, in welchem zwei vizinale Kohlenstoffatome mit den beiden Imidazolstickstoffatomen verknüpft sind, bedeutet und worin ferner R für einen aromatischen Rest steht, welcher mindestens zwei Doppelbindungen enthält, die mit den  $>C=N$ -Doppelbindungen eine ununterbrochene Reihe von konjugierten Doppelbindungen bilden. Diese Verbindungen, z. B. 1,4-Di-[benzimidazol-(2)]-benzol, fluoreszieren im Tageslicht oder im ultravioletten Licht blau bis violett.

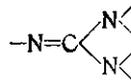
**ZP 257 281** (27. 11. 46) zum **HP 250 633**. Farbstoffpräparat, in trockener Form, das neben dem Farbstoff der Formel



Harnstoff enthält. Das Präparat zeichnet sich gegenüber dem harnstofffreien Farbstoff durch eine wesentlich verbesserte Wasserlöslichkeit aus.

**HP 255 696** (19. 2. 46). Farbstoffpräparate, die sich durch ihre Beständigkeit auszeichnen. Durch Zusammenbringen von Schwefelfarbstoffen mit Reduktionsmitteln und Stärke in wässrigem Medium unter quellenden Bedingungen und Entfernen des Wassers durch Trocknen.

**ZP 253 632** (29. 6. 45) zum **HP 247 682**. Präparat zum Verbessern der Echtheitseigenschaften von Färbungen und Drucken aus substantiven Farbstoffen, enthaltend ein Kondensationsprodukt von Formaldehyd mit einer Verbindung, die mindestens einmal die Atomgruppierung



aufweist (z. B. Dicyandiamid, Guanidin), und ferner Bildungskomponenten für eine komplexe wasserlösliche Kupferverbindung (z. B. ein wasserlösliches Kupfersalz, ein Ammoniumsalz und ein Alkalicarbonat).

**ZP 257 937** (24. 9. 46) zum **HP 248 194**. Härtpoliermittel, bestehend aus einer Emulsion, die als äußere Phase eine wässrige Lösung von mittels einer alkalischen Substanz aufgelöstem Säurecasein und einer wasserlöslichen, mittels eines mehr als ein C-Atom enthaltenden, mit Wasser mischbaren aliphatischen Alkohols verätherten Methylolverbindung einer Substanz von Amidcharakter, die mit Formaldehyd härtpolierbare Harze zu bilden vermag, und als ölige innere Phase eine organische, mit Wasser nicht oder nur teilweise mischbare Flüssigkeit, die zwischen 80 und 220 °C siedet, enthält.

*American Cyanamid Company, New York:*

**HP 253 938** (11. 6. 45). Beständiges Mittel zum Appretieren von Textilien, enthaltend ein alkyliertes Methylolamin, welches Alkylgruppen mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen aufweist, und einen aliphatischen Alkohol mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen in dispergiertem Zustand.

*A. Suter, Rüschiikon:*

**HP 256 479** (11. 9. 45). Als Netz-, Dispergier- und Waschmittel dienendes Erzeugnis. Durch Umsetzung von Glycerintrisulfid mit Kokosfettsäure im Molverhältnis 0,8 bis 1,2 : 1 und Überführung des erhaltenen Produktes in das Natriumsalz des Glycerinmonokokosfettsäuremonosulfidesters.

*«Solo» závody na zápalky, národní podnik, Sušice (Tschechoslowakei):*

**HP 256 481** (4. 2. 47). Bleichverfahren. Das zum Bleichen bestimmte Gut wird vorübergehend in ein Bleichbad getaucht, worauf durch Temperaturerhöhung und Einwirkung eines alkalischen Katalysators die am Gut haftende Menge Bleichbad zur Zersetzung gebracht wird.

*Stevensons (Dyers) Limited, Ambergate (Großbritannien):*

**HP 257 697** (19. 12. 45). Verfahren zur Behandlung von Wäsche- und Kleidungsstücken, die ganz oder teilweise aus animalischen Fasern bestehen, um das Einlaufen bei der Wäsche zu vermeiden. Man behandelt mit einer verdünnten Permanganatlösung und mit einer Lösung einer Halogenverbindung, die unter den Verfahrensbedingungen Halogen abzuspalten vermag.

*Dr. Ernst Jacobi, Bellach:*

**HP 257 698** (8. 7. 46). Zur Behandlung von faserhaltigen organischen Materialien geeignetes Produkt, gewonnen durch mindestens teilweises Eindampfen einer aus Käse- oder Gaurageeffekten, auf Flächengebilden, insbesondere Geweben, enthaltend ein Kunstharz in einem organischen

*Heberlein & Co. AG., Wattwil:*

**HP 255 936** (27. 12. 46). Haltbare, lackartige Druckmasse zum Fixieren von mechanischen Effekten, z. B. Kalander- oder Gaufrageeffekten, auf Flächengebilden, insbesondere Geweben, enthaltend ein Kunstharz in einem organischen

Lösungsmittel, das auf das Flächengebilde nicht quellend wirkt, sowie ein Cellulosederivat als Verdickungsmittel.

**ZP 257 936** (21. 2. 44) zum **HP 249 341**. Haltbares Produkt zum Transparentieren von Textilien, enthaltend mit Alkydharzen, die mindestens eine freie Hydroxylgruppe enthalten, verätherte Aminoplaste in 20- bis 70prozentiger Verteilung.

*Sandoz AG., Basel:*

**HP 258 276** (17. 11. 44). Kondensationsprodukte, die die Echtheiten von mit substantiven Farbstoffen gefärbten Cellulosefasern, insbesondere die Wasser-, Schweiß- und Waschbarkeit, zu erhöhen vermögen. Durch Umsetzung von aliphatischen Aminen, die mindestens eine Hydroxylgruppe enthalten, mit Dicyandiamid und Formaldehyd.

*Société Rhodiaca, Paris:*

**HP 259 100** (3. 9. 46). Bad zum Färben von Fasern aus Superpolyamiden, bestehend aus einer Dispersion eines Farbstoffes oder einer Farbstoffkomponente in einem organischen Medium, das Chloral in gelöstem Zustand enthält.

### Schmiermittel, Brennstoffe, Sprengstoffe

*Aktiebolaget Hässle Apotekare Paul Nordströms Fabriker, Hässleholm (Schweden):*

**HP 253 716** (13. 5. 46). Behandlungsmittel für Metalloberflächen, enthaltend als korrosionshinderndes Mittel eine kleine Menge einer aromatischen Oxycarbonsäure mit mindestens einer Nitrogruppe oder ein funktionelles Derivat derselben.

**HP 254 241** (13. 5. 46). Brennöl, enthaltend als korrosionshinderndes Mittel eine kleine Menge einer aromatischen Oxycarbonsäure mit mindestens einer Nitrogruppe oder ein funktionelles Derivat derselben.

*Paul Lainé, Tananarive (Madagascar):*

**HP 258 302** (29. 10. 45). Brennstoff für Explosionsmotoren, enthaltend ein alkoholhaltiges Gemisch von Brennstoffen, eine kleine Menge Wasser und als Stabilisator Benzoesäure, deren Salze oder Ester.

*Imperial Chemical Industries Limited, London:*

**HP 257 409** (22. 10. 45). Gas erzeugende Ladung, z. B. für Sprengvorgänge, enthaltend ein Guanidinderivat, das mindestens eine  $\text{NO}_2$ -Gruppe aufweist, und ein Hypophosphit.

*N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag:*

**HP 259 127** (19. 10. 46). Stabile Dispersion von Metallseifen in Schmierölen, enthaltend als Stabilisator eine kleine Menge eines Glykols, das mehr als 4 Kohlenstoffatome im Molekül enthält.

### Düngemittel

*Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Aktiengesellschaft, Basel:*

**HP 254 543** (19. 11. 46). Herstellung wasserarmer Nitrophosphate durch Aufschluß von Rohphosphaten mit Salpetersäure und Körnern der Aufschlußmasse. Man schließt mit einer 50- bis 60prozentigen Salpetersäure auf und trocknet sodann die heiße, blasig-teigige Reaktionsmasse oberhalb des Erweichungspunktes durch Hindurchblasen eines heißen Luftstromes von 50 bis 120 °C so lange, bis sie einen Gehalt von 2 bis 3 Mol Wasser aufweist. Die entwässerte Masse wird dann unter Vermischung und Verdichtung durch eine zerteilende Behandlung in die körnige Form übergeführt.

**HP 255 419** (4. 10. 46). Herstellung von Nitrophosphaten in körniger Form. Man schließt Rohphosphate mit Salpetersäure bis zu einem Aufschlußgrad von maximal 85 % auf unter solchen Bedingungen, daß das Endprodukt einen Wassergehalt von 2 bis 3 Mol Wasser pro Mol Calciumnitrat enthält. Ferner fügt man vor oder nach dem Aufschluß Ammoniak oder ein Salz desselben zu, so daß das Endprodukt 2 bis 5 % Ammoniakstickstoff, bezogen auf den vorhandenen Gesamtstickstoff, enthält. Die erhaltene teigige Masse wird in die körnige Form übergeführt.

*De Directie van de Staatsmijnen in Limburg handelend voor en namens den Staat der Nederlanden, Heerten:*

**HP 258 851** (10. 8. 46). Herstellung von gekörntem wasserarmem bis wasserfreiem Calciumnitrat durch Erhitzen einer schon konzentrierten Calciumnitratlösung unter Druck und nachfolgende Entspannung. Die Temperatur der konzentrierten Lösung und der Druck, bis zu welchem man entspannt, werden derart gewählt, daß eine Masse erhalten wird, deren Wassergehalt weniger als 10 % beträgt; die so erhaltene Masse wird gekörnt und getrocknet.

### Photographie

*«Kodak» (S. A.), Lausanne:*

**HP 254 261** (15. 5. 46). Photographische Silbersalzemulsion von hoher Empfindlichkeit (sogenannte Entwicklungsemulsion), enthaltend eine Goldverbindung, die in wässrigem Medium Goldionen liefert, und zwar höchstens 0,015 Gramm Ag auf 1 Gramm des vorhandenen Silbersalzes.

**HP 254 820** (15. 5. 46). Photographische Silbersalzemulsion (sogenannte Entwicklungsemulsion) von hoher Empfindlichkeit für Licht von einer bestimmten Farbe, enthaltend außer einem Sensibilisator für diese Farbe ein anorganisches Thiocyanat.

**HP 254 821** (15. 5. 46). Photographische Silbersalzemulsion (sogenannte Entwicklungsemulsion) von hoher Empfindlichkeit, enthaltend eine sehr kleine Menge einer Goldverbindung, die in wässrigem Medium Goldionen liefert, und ein Thiocyanat.

*Herman Baldinger, Bratislava:*

**HP 254 822** (18. 10. 46). Verfahren zur Herstellung eines lichtempfindlichen Materials, bei dem die lichtempfindliche Substanz in einem Polysaccharid kolloidaler Art emulgiert wird.

*Republic Pictures Corporation, New York:*

**HP 253 965** (19. 11. 46). Photographisches Material zur Herstellung von transparenten Farbkopien, enthaltend auf einer Seite einer transparenten Unterlage zwei Emulsionsschichten, die Halogensilber und je eine Farbkomponente enthalten, wobei die beiden Farbkomponenten zwei voneinander verschiedene Farben ergeben. Die beiden Schichten sind nicht farbeempfindlich, d. h. die Lichtempfindlichkeit jeder Schicht gegenüber weißem Licht oder Licht von irgendwelcher Farbe entspricht der normalen Lichtempfindlichkeit des Halogensilbers.

*Ernest Colloud, Bern:*

**HP 257 429** (8. 9. 47). Herstellung von maßhaltigen Positivkopien. Man mattiert eine durchsichtige Folie aus einem polymeren Acrylsäurederivat auf einer Seite, bringt auf die mattierte Seite eine dünne Gelatineschicht und auf die letztere eine lichtempfindliche, ein Silbersalz enthaltende Kollodiumemulsion, belichtet die Emulsion durch ein Negativ hindurch, entwickelt und fixiert.

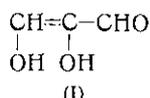
A. HALTER

## Eigenschaften und Wirkungen der Reduktone<sup>1</sup>

VON HANS VON EULER

Stockholm, Universität, Institut für organisch-chemische Forschung

Vor etwa sechzehn Jahren wurde durch Erwärmen von Glucose mit verdünnter Natronlauge eine gut kristallisierende farblose Substanz von der Zusammensetzung  $C_3H_4O_3$  gewonnen. Die Untersuchung ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften ließ bald die Struktur erkennen<sup>2</sup>:



Aus der Glucose hatte sich also Enol-tartronaldehyd (2,3-Dihydroxy-acrylaldehyd) gebildet. Auf Grund seiner außerordentlich hohen Reduktionsfähigkeit wurde der neue Körper «Redukton» genannt, und als «Reduktone» werden seither analoge, stark reduzierende Stoffe bezeichnet.

Zu den schon früher beschriebenen Substanzen Dioxymaleinsäure und Aminotetransäure wurden bald noch weitere Reduktone bekannt, von denen schon hier Oxytetransäure (MICHEEL) und Reduktinsäure (REICHSTEIN) erwähnt seien.

Weitaus am bekanntesten und wichtigsten unter den Reduktonen ist die Ascorbinsäure, das Vitamin C. Ihre Konstitution hat sich im Zusammenhang mit dem Studium der Reduktone ergeben, und zwar zur selben Zeit, in welcher HAWORTH und seine Schule, von anderen Gesichtspunkten ausgehend, die gleiche Formel aufstellten.

Noch bevor die Ascorbinsäure von SZENT GYÖRGYI entdeckt und isoliert war, hatte die starke Reduktionsfähigkeit des damals noch hypothetischen C-Vitamins die Aufmerksamkeit mehrerer Forscher erregt. Es bedeutete einen wesentlichen Fortschritt, als TILLMANS zur Vitamin-C-Bestimmung den Indikator Dichlorphenol-Indophenol einführte. Dieses TILLMANS-Reagens — es wird im folgenden mit TR bezeichnet — hat sich dann als ein wertvolles Hilfsmittel zur Erkennung der Reduktonstruktur erwiesen.

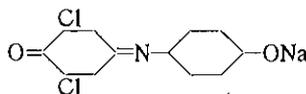
Die bei den so erfaßten Stoffen wirksame Atomgruppierung ist in den meisten Fällen die Endioldgruppe  $-\text{C}=\text{C}-$ . Demgemäß nehmen die Endiole



eine zentrale Stellung unter den Reduktonen ein.

Als Reduktone fassen wir also die Endiole mit einigen ihnen strukturell nahestehenden Stoffen zusammen, in welchen eine oder zwei Hydroxylgruppen durch  $\text{NH}_2$  ersetzt sind.

Das Reagens von TILLMANS (TR), 2,6-Dichlorphenol-Indophenol



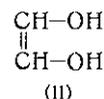
bildet oberhalb  $pH$  6 eine blaue Lösung, die bei  $pH$  5,5 in Rot umschlägt. Die Titration kann in der blauen, etwas weniger scharf in der roten Lösung geschehen. TR wird durch jedes aliphatische Endiol reduziert, wobei 1 Mol TR einem Mol Endiol entspricht.

Unter anderen organischen Stoffen, welche diese Reduktionswirkung ebenfalls besitzen, seien Hydroxylamin und Hydrazine erwähnt.

Unter anderen Endiolindikatoren ist das Methyleneblau (Mb) bemerkenswert, das auch zur Ascorbinsäure-Analyse vorgeschlagen wurde. Im System von Dehydrasen-Methyleneblau-Alkohol wird die Reduktion des Mb durch rotes Licht außerordentlich stark beschleunigt<sup>3</sup>. Die Photoreduktion des Mb tritt in Gegenwart des Wasserstoffdonators Alkohol auch in Abwesenheit von Enzym auf, und zwar sowohl bei Bestrahlung mit rotem als mit ultraviolettem Licht. Die Quantenausbeute der Reduktion des Mb für rotes und ultraviolettes Licht ist gemessen<sup>4</sup>. Ohne Belichtung wird das Redukton durch TR wesentlich schneller oxydiert als durch Methyleneblau.

### Die einfachen aliphatischen Endiole<sup>5</sup>

Das niedrigste Glied der aliphatischen, durch Alkali entstehenden Endiolreihe ist das Äthendiol, die enolysierte Form des Glykolaldehyds



Diese Form läßt sich mit TR quantitativ titrieren; dabei geht 1 Mol Glykolaldehyd in 1 Mol Äthendiol über.

<sup>1</sup> Auszug aus Vorträgen in den Chemischen Gesellschaften in Zürich und Basel am 18. und 19. Mai 1949.

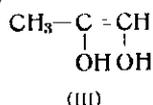
<sup>2</sup> EULER und C. MARTIUS, Svensk Kem. Tidskr. 44 (März 1933); Liebigs Ann. Chem. 505, 73 (1933). — EULER und E. KLUSMANN, Ark. Kemi, II B, Nr. 8 (1933).

<sup>3</sup> EULER und KLUSMANN, Naturwiss. 22, 777 (1934).

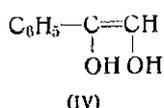
<sup>4</sup> EULER, H. HELLSTRÖM und K. BRANDT, Naturwiss. 23, 487 (1935).

<sup>5</sup> Siehe hierzu EULER und H. HASSELOQUIST, Ark. Kemi 26 A, Nr. 17, und 26 A, Nr. 25 (1948).

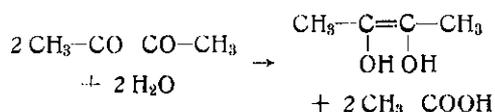
Propen-1-diol (III) entsteht aus Acetol (Mono-oxy-aceton)



Styren-diol (Phenyläthylen-diol, IV) wird in alkalischer Lösung aus Benzoylcarbinol gebildet

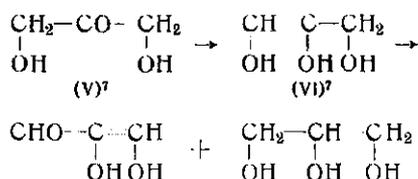


Interessant ist die Reaktionsfolge, welche eintritt, wenn Diacetyl als Ausgangspunkt gewählt wird. Nach kurzer Einwirkung von Alkali in der Wärme tritt schnelle Entfärbung des TR ein, wobei aus 1 Mol Diacetyl eine Endiolgruppe entsteht. Die nähere Untersuchung des Vorganges hat folgendes ergeben: Zwischen 2 Mol Diacetyl findet in alkalischer Lösung eine Oxydoreduktion statt, durch welche das eine zu Butendiol reduziert, das andere zu 2 Mol Essigsäure oxydiert wird.



Das so entstehende Butendiol wird seinerseits in 2 Mol Essigsäure gespalten, wozu 2 Äquivalente TR verbraucht werden. Gleichzeitig entsteht aus 2 Mol Diacetyl 1 Mol p-Xylochinon.

Reduktol (3-Oxy-propen-1-diol-1,2, VI). Dioxyaceton wird in alkalischer Lösung schnell in ein Endiol verwandelt. Erwärmt man Dioxyaceton kurz mit Bleiacetat und neutralisiert hierauf mit Essigsäure, so fällt ein hellgelbes Bleisalz aus. Nach dem Entbleien enthält die eingeeengte Lösung geringe Mengen von Reduktionkristallen. Der Reaktionsverlauf<sup>6</sup> läßt sich folgendermaßen formulieren:



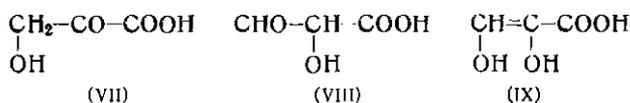
$\alpha, \beta$ -Dioxy-acrylsäure (IX). FENTON<sup>8</sup> hat bei der Oxydation von Glycerinsäure mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{Fe}^{II}$  eine Substanz erhalten, die man nach ihrer Zu-

<sup>6</sup> EULER und H. HASSELQUIST, Ark. Kemi 1, Nr. 24 (1949). (Seit 1949 erscheint eine neue Serie des «Arkiv», die mit Bd. 1 beginnt.)

<sup>7</sup> EULER und H. HASSELQUIST, Ark. Kemi 26 A, Nr. 25, S. 5 (1948).

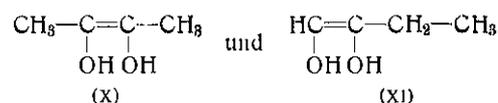
<sup>8</sup> FENTON und JONES, J. Chem. Soc. 77, 73 (1900). — FENTON und WILKS, J. Chem. Soc. 101, 1570 (1912).

sammensetzung als Oxybrenztraubensäure (VII)<sup>9</sup>, Tartronaldehyd (VIII) oder Dioxy-acrylsäure (IX) formulieren kann.



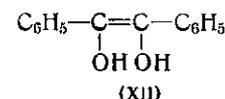
Da bei Zusatz von  $\text{FeCl}_3$  in Alkali eine blau-violette Färbung eintritt, liegt mit Sicherheit Struktur (IX) vor. Den Kristallen dürfte die Struktur (VII) oder (VIII) zukommen.

Buten-diole. Von den beiden möglichen isomeren Buten-diolen entsteht (X)

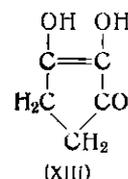


durch Enolysierung des Acetoin (allgemeine Acetoinreaktion). Hier wären auch noch viele andere Acetoinne zu erwähnen, welche zum Teil bereits dargestellt sind.

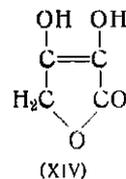
Benzoin wird, wie andere Ketonalkohole, in alkalischer Lösung zum entsprechenden Endiol, dem Diphenyl-äthendiol, Stilbendiol (XII), umgelagert<sup>6</sup>



Reduktinsäure, Cyclopenten-diolon (XIII). Die von REICHSTEIN und OPPENAUER<sup>10</sup> aus Pektin bzw. aus d-Xylose dargestellte Substanz reduziert Jod in saurer Lösung.



3,4-Dioxytetrone<sup>11</sup>, Oxy-tetrone (XIV) entspricht ihrem Bau nach der Reduktinsäure REICHSTEINS, und das gleiche gilt von dem von MICHEEL<sup>12</sup> dargestellten 5-Methyltetrone.



<sup>9</sup> Die Oxybrenztraubensäure konnte von D. B. SPRINSON und E. CHARGAFF isoliert werden. J. Biol. Chem. 164, 417 (1946).

<sup>10</sup> T. REICHSTEIN und R. OPPENAUER, Helv. Chim. Acta 16, 988 (1933). Siehe auch G. HESSE und E. BÜCKING, Liebigs Ann. Chem. 563, 31 (1949).

<sup>11</sup> MICHEEL und F. JUNG, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 1291 (1933); 67, 1662 (1934).

<sup>12</sup> MICHEEL und HAARHOPF, Liebigs Ann. Chem. 545, 28 (1940).

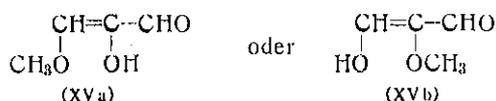
**Trioseredukton, Enoltetron-aldehyd<sup>13</sup>**

Die Isolierung dieses Reduktions ist in Gemeinschaft mit C. MARTIUS in folgender Weise durchgeführt worden:

Glucose wird in alkalischer Lösung bei 90 °C in Gegenwart von Bleiacetat unter N<sub>2</sub> während 2—3 Minuten erwärmt. Die Lösung wird neutralisiert, wodurch das Redukton als gelbbraunes Bleisalz ausfällt. Es wird nach Trocknen in Aceton aufgeschwemmt und mit konzentrierter Schwefelsäure entbleit.

Reines Trioseredukton ist eine farblose, gut kristallisierende Substanz, die bei 140 °C unter Zersetzung schmilzt. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, wenig löslich in Benzol, fast unlöslich in Petroläther.

Methyläther des Triosereduktions (XV). Wird leicht erhalten, wenn man zu dem in Methanol gelösten Redukton eine Ätherlösung von Diazomethan hinzufügt, bis die gelbe Farbe nicht mehr verschwindet.



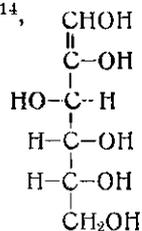
Die durch FeCl<sub>3</sub> entstehende dunkelblaue Farbe zeigt eine freie Enolgruppe an. Der Methyläther besitzt nicht die reduzierende Fähigkeit des Reduktions; er wird aber leicht verseift.

**Bildung von Endiolen aus Zuckerarten in alkalischer Lösung**

Hier sind zwei Gruppen von Vorgängen zu unterscheiden:

1. die alkalische Umlagerung, eventuell gefolgt von einer Spaltung der C<sub>6</sub>-Kette;
2. die alkalische Oxydation.

Bei der alkalischen Umlagerung der Hexosen, bei welcher vermutlich ein Hexoseredukton als Zwischenprodukt entsteht<sup>14</sup>,



werden stabile Endiolen nur in geringer Ausbeute (3—11 %) erhalten. Bei d-Xylose und bei d-Desoxyribose ist diese Ausbeute von der gleichen

<sup>13</sup> Das zuerst dargestellte Redukton wurde zunächst als Glucoseredukton bezeichnet. Zur Vermeidung von Mißverständnissen haben wir diesen Namen in Trioseredukton umgeändert.

<sup>14</sup> Vgl. KARRER, Lehrbuch der organischen Chemie, 10. Auflage, 1948, S. 353.

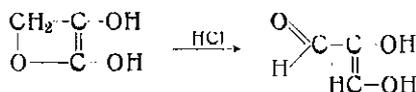
Größenordnung. Erwärmt man aber die Zuckerarten in N<sub>2</sub> in alkalischem Medium unter Zusatz von TR, wobei das entstehende Endiol sofort in sein Oxydationsprodukt übergeht, so erhält man die in folgender Tabelle verzeichneten Ausbeuten.

Oxydative Spaltung unter N<sub>2</sub> — 65 °C

Zuckerart	NaOH norm.	Mol titriertes Endiol
d-Xylose . . . . .	0,02	2,03
d-Desoxyribose . . . . .	0,08	1,85
d-Glucose . . . . .	0,08	1,07
d-Fructose . . . . .	0,08	1,04
Maltose . . . . .	0,08	2,08

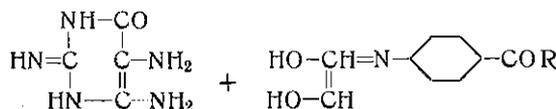
**Reduktonderivate**

Die stabilen Endiolen vom Typus der Ascorbinsäure sind durch eine Reihe von Derivaten charakterisiert worden, unter denen Semicarbazide und Hydrazine erwähnt seien. Sowohl Semicarbazid als Hydrazin reagieren in neutraler Lösung äußerst langsam mit Trioseredukton, sehr schnell dagegen in saurer Lösung. Dies hat uns veranlaßt, in Betracht zu ziehen, daß dem Trioseredukton in neutraler Lösung eine Ringstruktur (XVI) zukommt, welche erst beim Ansäuern in die freie Aldehydgruppe übergeht.



Unter den Reduktonderivaten haben die mit Amino-Pyrimidinen und mit p-Aminobenzoesäure erhaltenen spezielles pharmakologisch-technisches Interesse: sie führen zu Pteroylderivaten und also zu Vorstufen der Folsäure.

Eine Arbeitsgemeinschaft aus Lederle Laboratories, Amer. Cyanamid Corp.<sup>15</sup>, ließ Redukton mit Diäthyl-N-(p-Aminobenzoyl)-Glutamat in verdünnter Salzsäure in Reaktion treten, um Diäthyl-N-(p-dihydropropyliden-Aminobenzoyl)-Glutamat herzustellen. In ähnlicher Weise wurde eine Anzahl anderer Derivate von p-Aminobenzoesäure mit Redukton behandelt, um Zwischenprodukte für die Synthese von Pyrimidinderivaten zu gewinnen.



**Reduktone durch Ringsprengung von Chinonen und Cyclohexanolen**

Daß p-Chinon in alkalischer Lösung oxydative Spaltungen erleidet, war bereits bekannt. Bei der

<sup>15</sup> Lederle Laboratories Division, Amer. Cyanamid Corp., J. Amer. Chem. Soc. 70, 25 (1948).

näheren Untersuchung<sup>10</sup> ergab sich, daß die oxydative Spaltung Reduktion liefert und in gewissem Sinne eine Umkehrung der Kondensation aus Diacetyl darstellt.

Unsere Auffassung von der Reduktionbildung aus Chinon führte zur Folgerung, daß aus Anthrachinon kein Endiol entsteht, aus Naphthochinon nur halb so viel als aus Benzochinon, was durch die Zahlen der folgenden Tabelle bestätigt wird:

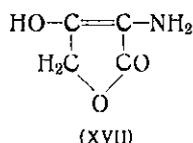
Chinon	Mol Endiol gebildet
Benzochinon . . . . .	1,84
p-Xylochinon . . . . .	1,91
1,4-Naphthochinon . . . . .	1,07
Anthrachinon . . . . .	0

Eine alkalische Endiolbildung, welche der an Benzochinon eintretenden entspricht, konnte auch an Meso-Inosit nachgewiesen werden<sup>17</sup>.

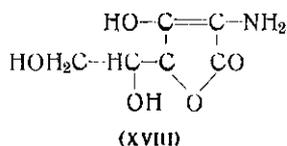
#### Aminoreduktone und Endiamine

An die Endiole schließen sich die entsprechenden Aminoderivate an, die ihrer Struktur und ihren Eigenschaften nach den Reduktonen zuzuzählen sind.

Amino-tetronsäure (XVII), bereits 1900 bekannt, ist nach MICHEEL und MITTAG ein ausgesprochenes Analogon der Oxytetronsäure.



Scorbaminsäure (XVIII), von MICHEEL<sup>18</sup> aus 2-Desoxy-1-Ascorbinsäure dargestellt, verbraucht in saurer Lösung 2 Atome Jod; reduziert saure Silbernitratlösung in der Kälte.



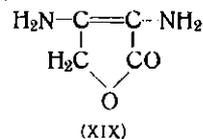
Besonders starke Reduktionsfähigkeit besitzt  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -ketobuttersäureester, der nach MARTIUS eine der stärkst reduzierenden organischen Substanzen darstellt.

<sup>10</sup> EULER und H. HASSELQUIST, Ark. Kemi 1, Nr. 24 (1949).

<sup>17</sup> P. FLEURY und G. POIROT (C. R. Acad. Sci. 220, 664, 1948) haben durch Einwirkung von Perjodsäure auf Inosit dessen oxydativen Zerfall unter Bildung eines stark reduzierenden Spaltproduktes beschrieben. Dasselbe ist offenbar identisch mit dem mit Hydroxybrenztraubenaldehyd isomeren Redukton.

<sup>18</sup> F. MICHEEL und R. MITTAG, Z. physiol. Chem. 247, 34 (1937).

Unter den Endiaminen ist das 3,4-Diamino-tetron (XIX) zu nennen, von MICHEEL<sup>19</sup> aus 4-Oxytetron dargestellt.



#### Aromatische und heterozyklische Endiole

Als o-Dioxybenzol gehört Brenzcatechin zu den Endiolen. Brenzcatechin entfärbt (reduziert) TR, allerdings auch in alkalischer Lösung langsam als die aliphatischen Endiole. Dabei ist die Mesomerie der Benzolderivate in Betracht zu ziehen. Pyrogallol, welches gewissermaßen 2 Endiolgruppen enthält, entfärbt unter den gleichen Bedingungen das TR etwa 30mal schneller als Brenzcatechin.

Auch Adrenalin ist, als Brenzcatechinderivat, den Endiolen zuzuzählen und steht durch seine hohe Tendenz zur Sauerstoffaufnahme und durch die Höhe seines Oxydoreduktionspotentials den Reduktonen recht nahe.

Arterenol (Noradrenalin), von DALE und LOEWY in tierischen Organen nachgewiesen, ist, wie die Untersuchungen von U. S. v. EULER<sup>20</sup> gezeigt haben, im Tierkörper weit verbreitet. Die oxydationskatalytische Wirkung dieses aromatischen Endiols dürfte eine biologisch bedeutsame Rolle spielen.

Die Reduktionswirkung gegen TR ist erheblich geringer als die des Adrenalins.

#### Heterozyklische Endiole

Hier sei nur die Dialursäure erwähnt, welche TR in alkalischer Lösung augenblicklich reduziert.

#### Physikalisch-chemische Messungen an Reduktonen

Dissoziationskonstanten. Die Endiole sind, soweit sie bisher gemessen wurden, mittelstarke Säuren. Die Dissoziationskonstante des Triosereduktions beträgt<sup>21</sup> bei 18° K =  $1 \cdot 10^{-5}$ ; es ist somit nur wenig schwächer als Essigsäure ( $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ). Die Dissoziationskonstante des Brenzcatechins ist wesentlich geringer, sie liegt bei  $3,3 \cdot 10^{-10}$ .

Die von KARRER gemessenen Konstanten der Ascorbinsäure stehen mit der Endiolformel durchaus in Übereinstimmung<sup>22</sup>.

<sup>19</sup> F. MICHEEL, G. BODE und R. SIEBERT, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1862 (1937).

<sup>20</sup> U. S. v. EULER, J. Physiol. 105, 38 (1946); Nature 157, 369 (1946); Schweiz. med. Wschr. 78, 777 (1948); Acta Physiol. Scand. 18 (1949).

<sup>21</sup> EULER und MARTIUS, Liebigs Ann. Chem. 505, 93 (1933).

<sup>22</sup> P. KARRER, H. SALOMON, B. MORF und K. SCHÖPP, Biochem. Z. 258, 4 (1933).

Oxydoreduktionspotentiale. Besonders wichtig für die Charakterisierung der einzelnen Reduktone sind die potentiometrisch und polarographisch gemessenen Oxydoreduktionspotentiale.

Für ein Element, das aus der Normalwasserstoffelektrode und der Redoxelektrode besteht, wird die Spannung mit  $E_h$  bezeichnet, wenn Red/Ox = 1 ist. In diesem Fall ist  $E_o$  die anzugebende Größe.

Spannungen, die nicht auf die normale Wasserstoffelektrode bezogen sind, werden mit  $W$  bezeichnet. Die polarographisch gemessenen Halbstufenpotentiale  $\pi_{1/2}$  sollten, bei vollkommener Reversibilität des Redoxsystemes, mit den potentiometrisch gemessenen  $E_o$ -Werten übereinstimmen. Es wurden gefunden:

Redukton (WURMSEK)	$E_o$	= 0,282 Volt
Redukton (BRDIČKA)	$(\pi_{1/2})_o$	= 0,595 Volt
Ascorbinsäure (BALL <sup>23</sup> )	$E_o$	= 0,395 Volt
Ascorbinsäure (BRDIČKA)	$(\pi_{1/2})_o$	= 0,595 Volt

Bei der Ascorbinsäure ist also der Unterschied zwischen den polarographischen und den potentiometrischen Potentialangaben erheblich. Nach BRDIČKA stimmen die Halbstufenpotentiale des Reduktions im breiten pH-Bereich praktisch mit denjenigen der Ascorbinsäure überein. Man kann somit mit MARTIUS den Schluß ziehen, daß dem Redukton ein Potential von etwa der gleichen Größe zukommt wie der Ascorbinsäure.

#### Bemerkung über den Mechanismus der Endioloxydation

Dieser Oxydationsmechanismus, der offenbar ein Problem von allgemeinem reaktionskinetischem Interesse darstellt, ist bisher noch nicht aufgeklärt. Unsere gegenwärtigen Versuche in dieser Richtung gehen einerseits von den bei 0 °C und darunter gemachten Beobachtungen aus, welche darauf hindeuten, daß primär die zu reduzierende Substanzgruppe an die Endiolgruppe gebunden wird, indem das die doppelte Bindung bildende Elektronenpaar zur Bildung der oxydierenden Substanz verwendet wird.

<sup>23</sup> P. G. BALL, J. Biol. Chem. **118**, 219 (1937).

Ich gehe dann weiter aus vom Begriff des  $\pi$ -Komplexes im Sinne der Definition von DEWAR<sup>24</sup>, welcher zwischen ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Säuren Protonbrückenassoziate untersuchte, also Assoziate, wie sie zwischen Äthylen und einer Säure bestehen. Ich nehme ferner an, daß die C=C-Gruppe des Endiols eine Auflockerung erleidet, wenn in alkalischer Lösung die Hydroxylsauerstoffatome eine Ladung aufnehmen.

#### Reduktone bei biochemischen Vorgängen

Ascorbinsäure spielt in Tier- und Pflanzenzellen eine mannigfache und zweifellos biologisch sehr wichtige Rolle. In Augenlinsen sowie in cytochromarmen Organen fungiert Ascorbinsäure als Hauptkomponente eines Oxydationssystemes. Allgemein wirkt Ascorbinsäure als Schutzstoff gegen oxydative Zerstörung des Plasmas und reguliert die Oxydationsreaktionen der Carotinoide, des A-Vitamins, des Adrenalins und vermutlich des Arterenols. Auf diese Verhältnisse kann hier nicht näher eingegangen werden.

Die Wirkungen von Ascorbinsäure und von Redukton (Trioseredukton) auf isolierte Enzymsysteme sind vor kurzem wieder erwähnt worden<sup>25</sup>. Im gleichen Beitrag zur KARRER-Festschrift wurde zusammenfassend mitgeteilt, daß Redukton in ganz kleinen Mengen die alkoholische Gärung und den Hefenzuwachs beschleunigt, schon bei Zusatz von 1 % Redukton die Zellvermehrung hemmt, während Ascorbinsäure sie fördert.

Der Tierkörper verträgt große Eingaben von Redukton (Mäuse bis 10 mg subkutan, Ratten bis 50 mg subkutan und peroral) ohne toxische Wirkungen.

Bei der Hefengärung durch *Saccharomyces cerevisiae* haben sich Reduktone als Zwischenprodukte nur spurenweise nachweisen lassen, obwohl man sie als Enolysierungsprodukte des Dioxyacetons, des Acetons u. a. hätte erwarten können. Bei bakteriellen Gärungen treten aber Reduktone in erheblichem Grade auf.

<sup>24</sup> M. S. DEWAR, J. Chem. Soc. **1946**, 406.

<sup>25</sup> Festschrift KARRER, S. 81 (1949). — EULER, KARRER und ZEHENDER, Helv. Chim. Acta **17**, 157 (1933).

## La documentation chimique en matière d'huiles essentielles

Par YVES-RENÉ NAVES, Genève

La chimie et la technologie des huiles essentielles constituent, de nos jours, des domaines de haute spécialisation. Les chimistes qui doivent, à des titres divers, par exemple dans l'exercice de la pharmacie, de l'expertise judiciaire, de la réglementation administrative, les aborder occasionnellement, se heurtent à des difficultés de documentation considérables. Il leur est difficile, si ce n'est impossible, de distinguer parmi une littérature, souvent aussi abondante qu'incohérente, les acquisitions certaines sur lesquelles ils puissent faire fonds. Il en résulte un découragement indéniable de ces non-spécialistes, la persistance de notions sommaires et fréquemment inexacts dont le crédit ne résulte que d'innombrables redites, l'infécondité relative d'acquisitions récentes dont il est difficile de faire apprécier la valeur.

C'est pourquoi j'ai entrepris de montrer quelles sont nos ressources documentaires actuelles, quelle en est la valeur et comment la prise de connaissance de nouvelles acquisitions pourrait être facilitée.

L'étude des huiles essentielles montre un passé prestigieux. Les premiers balbutiements de la chimie organique lui sont associés. Ces produits comptent parmi les matières premières les plus importantes de la parfumerie; l'art pharmaceutique utilise nombre d'entre eux. Nous n'obtenons qu'à partir des huiles essentielles des substances chimiques qui demeurent l'objet de la curiosité passionnée des chimistes et plusieurs d'entre elles sont les réactifs utilisés dans des synthèses de première importance. On peut dire de plusieurs ce que disait de la cellulose, STEINMETZ à BOSCH, un directeur de l'I.G., dans un propos que rapporte HARTLEY: «I know you can make indigo cheaper than God, you may some day make rubber cheaper than God, but you will never make cellulose cheaper than God.»

Comment s'étonner, par conséquent, de l'intérêt qu'accordent aux huiles essentielles, à leur description, à leur analyse, à leurs emplois, non seulement les meilleurs parmi les chimistes organiciens, mais d'autres chimistes encore et tant d'auteurs de publication plus ou moins superficielles.

La critique de ces travaux est rare car toutes les difficultés qu'implique l'acquisition d'une connaissance approfondie des huiles essentielles n'apparaissent qu'à faveur d'une expérience attentive, d'un contact assidu et prolongé avec un ensemble complexe de problèmes très divers. Aussi bien, des réputations de spécialistes qui sont usurpées se sont échafaudées; elles font illusion aux yeux de

qui n'est pas prévenu et n'est pas orienté vers des sources documentaires sérieuses. «Le papier — disait la grande Catherine —, le papier souffre tout.» Bien des publications relatives aux huiles essentielles le montrent chaque jour.

Il est indéniable que l'un des ressources les plus précieuses de la documentation en matière d'huiles essentielles est le justement célèbre «Bericht von Schimmel & Co. AG. über ätherische Öle, Riechstoffe usw.», qui fut semestriel jusqu'en 1915, annuel jusqu'en 1939, et dont une édition française parut jusqu'en 1924. Le dernier fascicule couvre la période 1944—1947. *Schimmel & Co.*, New-York, ont édité en 1948 un premier fascicule, couvrant les travaux publiés en 1945, intitulé: «Report on essential oils, aromatic chemicals and related materials», imitant le «Bericht» et dont on ne peut que souhaiter qu'il parvienne au moins à se hisser au niveau de ce dernier.

Le «Bericht» de Schimmel contient, en outre de la relation de travaux scientifiques originaux effectués dans les laboratoires de la Maison Schimmel, les résumés, ou tout au moins la mention des travaux récemment publiés de par le Monde et qui concernent la production, la chimie, la technologie, l'économie des huiles essentielles et de leurs principaux constituants. Durant longtemps, ces extraits furent complétés par des appréciations critiques pénétrantes et parfois véhémentes. J'ai le devoir de dire que cet esprit critique s'est malheureusement quelque peu abâtardi, et ceci plus particulièrement au cours de l'entre-deux-guerres. Il n'en demeure pas moins que c'est à l'aide du célèbre Bulletin que le chercheur abordera toute bibliographie approfondie d'une question relative aux huiles essentielles.

Sa besogne sera facilitée et complétée par la consultation d'un ouvrage de haute valeur, également publié sous les auspices de la Maison Schimmel: il s'agit du traité de GILDEMEISTER et HOFFMANN: «Die ätherischen Öle», dont la troisième édition, la plus récente, a été publiée il y a près de vingt ans. Son ordonnance monographique est si judicieuse qu'elle a inspiré celle d'autres ouvrages, d'une valeur approchante: «The chemistry of essential oils and artificial perfumes» de E. J. PARRY, dont la dernière édition est de 1922; «The essential oils» de FINNEMORE, paru en 1926 et, plus près de nous (deux tomes sur cinq sont déjà parus), «The essential oils» rédigé par GUENTHER assisté de plusieurs collaborateurs. Ces ouvrages décrivent la production, les constituants, l'analyse des

huiles essentielles et, sous la forme de monographies condensées, ce que nous savons de la plupart d'entre elles; ils fournissent les références relatives à un très grand nombre de travaux originaux.

Il existe certes beaucoup d'autres ouvrages qui couvrent des domaines plus restreints, qui ne concernent qu'une huile essentielle, ou qu'un groupe d'huiles essentielles. Ils sont mentionnés dans les traités généraux précités; ils sont énumérés, p. 524—5, dans la monographie «Huiles essentielles» que j'ai rédigée en 1940 pour le tome XVI du *Traité de chimie organique* de GRIGNARD, DUPONT et LOCQUIN paru en 1949. Mettant cette liste à jour, je voudrais mentionner que l'ouvrage «Les parfums naturels» que j'ai publié en 1939 à Paris, avec la collaboration de MAZUYER, a bénéficié d'une excellente traduction anglaise par ED. SAGARIN et que l'édition américaine a paru en 1947, que l'œuvre de SIMONSEN : «The terpenes», connaît une seconde édition, révisée par OWEN, tandis que les relations entre les huiles essentielles, leurs constituants et les phénomènes de l'olfaction sont sagacement traités dans les ouvrages suivants : «The chemical senses» par MONCRIEFF (1944) et «Odors, physiology and control» par MCCORD et WITHERIDGE (1949).

Beaucoup de publications relatives aux huiles essentielles apparaissent dans la presse spécialisée qui est liée à l'industrie et au commerce des matières odorantes. Parmi les périodiques de cet ordre cités dans la monographie du *Traité de chimie organique*, certains ont disparu, ainsi «Les Parfums de France — Revue des Marques»; «Recherches» qu'éditait la *Maison Roure-Bertrand et Justin Dupont*; «Fette und Seifen»; «Riechstoff-Industrie und Kosmetik». D'autres ont reparu sous une forme nouvelle : «La parfumerie moderne»; la «Deutsche Parfümerie-Zeitung», devenue «Parfümerie und Kosmetik». Enfin plusieurs ont surgi tel «Parfumerie» doué d'une existence fugace, auquel a succédé l'étonnant «L'industrie de la parfumerie».

Parmi ces périodiques anciens, ou modifiés, ou nouveaux, il en est de bons, de moins bons, de médiocres. Aucun, j'ose le dire, n'est entièrement satisfaisant. Aux exposés scientifiques ou techniques de travaux originaux ou prétendus tels, ils adjoignent des travaux de compilation, de revue, des exposés de l'actualité commerciale, des articles publicitaires et bien souvent des hybrides de ces genres, avoués ou non. Tant vaut le collaborateur, tant vaut l'article et il ne convient pas d'exiger des éditeurs une compétence semblable à celle des comités de rédaction des périodiques des sociétés scientifiques à l'activité étroitement circonscrite, ni une abnégation qui aille jusqu'à repousser ou à amender le concours d'auteurs que soutiennent des

commanditaires ou des annonceurs. On trouve donc souvent, et côte à côte, le meilleur et le moins bon, et peu de critique véritable et objective. On y trouve aussi des articles qui satisfont à des curiosités temporaires ou renouvelées, ayant trait aux problèmes de l'odeur par exemple, et dont la plupart pétrissent le vocabulaire pour masquer le vide de la pensée. De tous ces écueils, de toutes ces atteintes, les éditeurs n'ont su se dégager avec un égal bonheur.

Certains de ces périodiques publient des condensés de travaux originaux extraits d'autres périodiques, à la manière des grands périodiques d'extraits. Il s'agit bien souvent de «remplissages», d'assemblages de phrases prélevées au hasard et qui jurent de se trouver assemblées.

Et c'est pourquoi j'invite à ne retenir de tout ce «secteur» de la documentation que les publications dont la signature est une référence d'objectivité et de qualité. Des publications de références, telles que le «Chemisches Zentralblatt», les «Chemical Abstracts» font la part vraiment trop belle à ces revues en mentionnant des articles qui ne sont que vanités, ou dont les conclusions sont illusoires, sinon insuffisamment fondées. Comment ne pas s'irriter de la gymnastique à laquelle ce libéralisme indû condamne les usagers des bibliothèques?

Je sais, car c'est la confiance que m'ont faite des éditeurs de tels périodiques, qu'il est difficile de recruter des rédacteurs d'extraits qui fussent doués d'une satisfaisante compétence. Le petit nombre des spécialistes qualifiés est accaparé par d'autres besognes, de telle manière qu'il est même difficile de trouver des chefs de rubrique qualifiés pour les huiles essentielles. Enfin, bien des travaux sont dispersés parmi les innombrables bulletins de Sociétés chimiques, comptes rendus d'Académies, Annales d'Universités, etc. et leur collation dans une rubrique homogène est malaisée.

Voici certes un tableau bien sombre mais il montre quelles sont les causes principales des difficultés évoquées au début de cet article. On s'explique ainsi que des efforts de savants et d'organismes doués d'une haute bonne volonté, de remarquables qualités, mais ne s'occupant qu'occasionnellement d'huiles essentielles, soient issus des rédactions de pharmacopées, des réglementations administratives, des rapports d'expertises judiciaires dont le spécialiste éprouve quelque surprise. Comment remédier à cette préoccupante situation? Envisageons le en quelques phrases.

Tout d'abord, il faut considérer que des ouvrages de la classe de ceux de GILDEMEISTER et HOFFMANN, de PARRY, de FINNEMORE, de GUENTHER sont les fruits de vies entières de labeur et d'expérience

spécialisée. Il semble que les progrès incessants accomplis de toutes parts rendront désormais impossible l'élaboration de telles œuvres ou leur révision opportune, par une ou deux personnalités.

C'est donc d'équipes de spécialistes qualifiés qu'il faudra attendre la poursuite de l'effort, équipes qu'un seul pays ne saurait fournir, ainsi que l'actualité de démontre, et aussi l'énumération des concours auxquels GUENTHER a dû faire appel, timide essai dans cette voie.

Il serait souhaitable qu'un périodique scientifique international dévolu aux huiles essentielles naquit. Il pourrait reprendre l'ordonnance si profitable du célèbre Bulletin de la Maison Schimmel, s'ouvrir à l'édition des mémoires originaux ou de reproductions de mémoires originaux et à des revues ou à des mises au point de problèmes d'actualité. Il conviendrait qu'il fût placé sous la direction d'un Co-

mité de rédaction formé de spécialistes de haute valeur et de fort caractère, constituant une sorte d'académie internationale de la science des huiles essentielles, marquant une sévérité implacable pour tout ce qui n'est pas original ou authentique. Je ne crois pas, en effet, qu'un seul pays puisse donner le cadre d'une réalisation satisfaisante. Les Etats-Unis de l'Amérique du Nord sont tard venus à la science et à la technologie des huiles essentielles quoique ayant fourni quelques grands chimistes et quelques grands techniciens; l'œuvre dépasse aujourd'hui les moyens et l'emprise de pays qui ont été les berceaux de ces activités et jadis les auteurs de réalisations heureuses mais limitées. Il faut que l'organe soit à la mesure de la production diverse, souvent fort localisée des huiles essentielles, de la diffusion mondiale de la consommation de ces produits, à l'échelle de l'ensemble des Nations.

### Chronique Chronik Cronaca

#### Rücktritt von Prof. Dr. P. SCHLÄPFER

Nach mehr als 42jähriger erfolgreicher Tätigkeit tritt Prof. Dr. P. SCHLÄPFER, Direktor der Abteilung B der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt für Industrie, Bauwesen und Gewerbe (EMPA) und ordentlicher Professor für Chemie und Werkstoffkunde an der Eidgenössischen Technischen Hochschule, auf den 30. September 1949 aus dem Bundesdienst zurück.

Prof. SCHLÄPFER, geboren am 19. Juni 1881, Bürger von Rehetobel (Appenzell-Außerrhoden), begann 1900 seine Studien an der chemischen Abteilung des Eidgenössischen Polytechnikums in Zürich unter dem Direktor der Eidgenössischen Prüfanstalt für Brennstoffe, Zürich, Prof. Dr. E. J. CONSTAM.

1904 erhielt Prof. SCHLÄPFER das Diplom als Techniker-Chemiker und doktorierte 1906 an der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Universität Zürich als Dr. phil. mit der Dissertation «Studien über die Entgasung der hauptsächlichsten Steinkohlentypen». Anschließend daran betätigte er sich als Assistent an der Versuchsanstalt des städtischen Gaswerkes Zürich. Im Bundesdienst stellt der Scheidende seit 1907, anfänglich als erster Assistent, hernach ab 1909 als Adjunkt und von 1917 an als Direktor der Eidgenössischen Prüfanstalt für Brennstoffe bis zur Angliederung an die Eidgenössische Materialprüfungsanstalt im Jahre 1928. Seit 1937 leitet Prof. SCHLÄPFER die Hauptabteilung B der allgemeinen und technischen Chemie der damals neu organisierten Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt für Industrie, Bauwesen und Gewerbe, Zürich. Dieser Hauptabteilung sind folgende Unterabteilungen unterstellt: allgemeine und technische Chemie anorganischer Richtung, Silikatchemie, Keramik, Bodenkunde, allgemeine technische Chemie organischer Richtung (Kunststoffe, Öle, Schmiermittel usw.), Anstrichstoffe, Lacke, Straßenbau- und Isolierstoffe, Brenn- und Kraftstoffe, Feuerungs- und Wärmetechnik, Luftschutz.

Die Lehrtätigkeit an der ETH umfaßt in der Hauptsache den Chemieunterricht für Bau-, Maschinen- und Elektroingenieure. Sie ist durch folgende Etappen gekennzeichnet: 1922 Privatdozent, 1924 Verleihung des Titels eines Pro-

fessors an der chemischen Abteilung, ab 1927 Lehrauftrag für Gebiete der technischen Chemie, mit besonderer Berücksichtigung der Brennstoffe und Feuerungstechnik, und später ordentlicher Professor für Chemie und Werkstoffkunde in physikalisch-chemischer Richtung. SCHLÄPFERs zahlreiche Veröffentlichungen, teilweise in Gemeinschaft mit Mitarbeitern, betreffen Kohlen-, Brennstoff- und Treibstoffforschung, Untersuchung von Teeren, Probleme der Wärmetechnik und der Zementindustrie, Wasserenthärtung und Korrosion metallischer Werkstoffe. E. HERZOG

*Neue Direktoren der EMPA.* Der Bundesrat wählte mit Amtsantritt auf Anfang Oktober dieses Jahres als Direktoren der Hauptabteilungen A und B der Eidgenössischen Materialprüfungsanstalt in Zürich die Herren Ing. E. AMSTUTZ, zurzeit ordentlicher Professor für Flugzeugstatik und Flugzeugbau an der ETH, und Dr. E. BRANDENBERGER, zurzeit außerordentlicher Professor für allgemeine Metallkunde an der ETH. Prof. AMSTUTZ wurde zudem das Präsidium des Direktoriums der EMPA übertragen. Die beiden neuen Direktoren der Materialprüfungsanstalt wurden gleichzeitig zu ordentlichen Professoren für Werkstoffkunde und Materialprüfung in mechanisch-technischer bzw. in physikalisch-chemischer Richtung an der ETH gewählt.

*Ehrungen.* Prof. Dr. E. HANDSCHIN, Professor für Zoologie an der Universität Basel, ist von der Entomologischen Gesellschaft Lund (Schweden) zu ihrem korrespondierenden Mitglied ernannt worden.

Dr. med. K. REUCKER, der langjährige Redaktor der Ciba-Zeitschrift, wurde in Anerkennung seiner Verdienste um die Förderung der Medizingeschichte von der Schwedischen Ärztgesellschaft (Sektion Medizingeschichte) zum korrespondierenden Mitglied ernannt.

Tagung der «Gesellschaft für Geschichte der Pharmazie». Im Rahmen des Allgemeinen Deutschen Apothekertages 1949, der vom 14. bis 17. Juni in Hamburg abgehalten wurde, fand auch eine internationale pharmazie-geschichtliche Tagung verbunden mit der Hauptversammlung der Gesellschaft für Pharmazie statt. In der Hauptversammlung wurde Prof. Dr. A. HÄFLIGER wieder zum Präsidenten gewählt und in Anerkennung und Würdigung seiner

Verdienste um die Forschung auf dem Gebiet der Pharmazie-Geschichte wurde ihm die GEORG-URBAN-Medaille überreicht.

Universität Bern. Zum neuen Rektor ist der Inhaber des Lehrstuhls für Nationalökonomie, Prof. Dr. A. AMONN, gewählt worden.

Die Schweizerische Mikrobiologische Gesellschaft wählte zu ihrem neuen Präsidenten Prof. O. JAAG von der ETH Zürich.

*Neuer Kantonschemiker.* An Stelle des vor einigen Wochen verstorbenen Dr. R. VIOLLIER wurde dessen langjähriger Adjunkt, Dr. E. ISELIN, zum neuen Basler Kantonschemiker gewählt.

*Prof. Dr. E. WINTERSTEIN †.* Am 4. Juli starb Prof. Dr. E. WINTERSTEIN, ehemals Dozent am Agrilkulturchemischen Institut ETH, in seinem 85. Lebensjahr.

*Dr. E. KERN †.* In der Nacht zum 16. Juli verschied nach kurzem Krankenlager in seinem 55. Altersjahr Dr. E. KERN, Prokurist der Vereinigten Färbereien & Appretur AG, Thalwil-Zürich.

#### *Schweizerischer Technischer Verband*

Der Schweizerische Technische Verband (Vereinigung von Technikern, Ingenieuren und Architekten), der heute annähernd 7000 Mitglieder und 42 Sektionen zählt — worunter je eine in Mailand, Paris und in Buenos Aires —, führte am 21. Mai in Lausanne seine von 230 Abgeordneten besuchte Delegiertenversammlung unter der Leitung von Zentralpräsident H. HUBER (Zürich) durch. Die von der letztjährigen Tagung angenommene Verständigungsvorlage für die Gründung einer «Schweizerischen Berufskammer für Technik und Architektur», vor allem für die Regelung des Titelschutzes, ist vom Schweizerischen Inge-

neur- und Architekten-Verein zurückgewiesen worden. Es wurde beschlossen, auf dessen Ersuchen nochmals Verhandlungen darüber zwischen den beteiligten Verbänden und mit den technischen Hochschulen und mit den Technikumschulen aufzunehmen. Wenn diese nicht zum Erfolg führen, sollen die Letztgenannten und der Schweizerische Technische Verband für ihre Einflußgebiete eine selbständige Titelordnung schaffen. Mit dem neu gegründeten «Verein Ehemaliger des Technikums Winterthur» wird der Schweizerische Technische Verband zusammenarbeiten.

#### *Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung*

Vertreter aller schweizerischen Hochschulen versammelten sich auf Einladung des Senates der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft am Samstag, 28. Mai, in Bern. Die Versammlung diskutierte nach einleitenden Voten von Prof. A. VON MURALT (Bern), Prof. NIGGLI (Zürich), Prof. MATTHEY (Lausanne) und Schulratspräsident Prof. PALLMANN (Zürich) den Statutenentwurf zu einer «Stiftung Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung». Der Entwurf ist von einer um Wissenschaftler aller Richtungen erweiterten Spezialkommission der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft ausgearbeitet worden. Die Versammlung war einstimmig der Überzeugung, daß die Schweiz bedeutende zusätzliche Mittel aufwenden müsse, wenn sie andern Ländern gegenüber nicht im Rückstand bleiben, sondern ihren hervorragenden Platz in der wissenschaftlichen Forschung der Welt behaupten will. Der geplante Nationalfonds soll die Verwirklichung bedeutender Projekte der wissenschaftlichen Grundlagenforschung aller Gebiete, auch der Geisteswissenschaften, ermöglichen, zu deren Ausführung die bisherigen Mittel nicht ausreichen.

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

#### **Stellenofferten**

##### *An die Arbeitgeber in der chemischen Industrie*

Suchen Sie für Ihren Betrieb oder Ihr Laboratorium Chemiker? Dann wenden Sie sich bitte an die *Stellenvermittlung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes* (Rechtsanwalt E. A. DÜNKELBERG-LIER), *Seefeldstraße 8, Zürich 8*, Tel. 32 90 69, welche die bei Ihnen vakante Stelle *kostenlos* unter Chiffre in ihrem periodischen *Stellenbulletin* ausschreibt, das an alle bei ihr angemeldeten, stellensuchenden Chemiker und Chemikerinnen versandt wird. Eingehende Offerten werden Ihnen laufend zugesandt.

#### **Auswanderungsmöglichkeiten**

*Niederlande.* Der Antritt einer Stelle in den Niederlanden ist für Schweizer zurzeit nicht zu empfehlen. Da die Arbeitgeber in den Niederlanden an die gesetzlichen Höchstgrenzen für Löhne gebunden und diese nach Altersgrenzen abgestuft sind, erweisen sich die Löhne für allein-stehende Ausländer in vielen Fällen als ungenügend. Die Vorschriften betreffend Arbeitsbewilligung und fremdenpolizeiliche Anmeldung werden streng gehandhabt.

*Argentinien.* Die parlamentarische Kommission, die mit der Durcharbeitung des Vorschlages zur Abänderung der fremdenpolizeilichen Gesetze beauftragt ist, hat folgende Entscheidung getroffen:

Ausländer, die gemäß der derzeitigen Verfassung alle zivilen Rechte genießen, können, sobald sie sich zwei Jahre im Lande aufgehalten haben, das argentinische Bürgerrecht erwerben, ohne jedoch dazu gezwungen zu sein. Nach fünf Jahren Aufenthaltes wird das Bürgerrecht automatisch verliehen, es sei denn, daß der betreffende Ausländer darauf ausdrücklich verzichte. Auch in diesem Falle muß er das Land nicht verlassen.

Ausländer, die vor der Verkündung des neuen Gesetzes in Argentinien eingereist sind, werden von demselben nicht betroffen. Sie stehen übrigens bis zu ihrer endgültigen Niederlassung unter der Kontrolle und dem Schutze der argentinischen Einwanderungsdirektion, deren Aufgaben und Pflichten durch eine Verordnung der jüngsten Zeit neu geordnet und umschrieben wurden.

*Mexiko.* Die Einreisegebühren für dieses Land sind geändert worden. Sie sind seit dem 1. Januar 1949 nicht mehr in mexikanischer Währung, sondern in US-Dollars zu entrichten und betragen für Einwanderer, sofern sie von Kapitalerträgen leben oder in irgendeiner Form berufstätig sind, 103 \$.

Einwanderer («Inmigrantes»), die nach Ablauf von mindestens fünf Jahren die Eigenschaft von Eingewanderten («Inmigrados») erlangen können, haben hierfür nicht mehr 500 mexikanische Pesos, sondern nur noch 200 zu bezahlen. Wenn sie bereits zwanzig Jahre im Lande Wohnsitz haben, sind sie von Gebühren gänzlich befreit.

**Peru.** Das an Oberfläche drittgrößte, an Bevölkerungszahl viertgrößte Land Südamerikas bietet auch für Chemiker aussichtsreiche Arbeitsmöglichkeiten, sowohl für Angestellte wie für selbständig Erwerbende. Es darf aber nicht vergessen werden, daß das Leben in Peru, namentlich für Europäer, auch wenn er gute Kenntnisse des Spanischen mitbringt, nicht leicht ist, und daß es unter Umständen heißt, für den Anfang wenigstens, auf viele Annehmlichkeiten zu verzichten. Ein Wagnis ist die Auswanderung nach Peru immer.

**Venezuela.** Es schien eine Zeitlang, als ob Venezuela die die Einreise sehr erschwerenden Bestimmungen abschaffen wolle. Leider ist dem nicht so. Das Einwanderungs- und Kolonisationsamt (Instituto Técnico de Inmigración y Colonización) will an den getroffenen Einschränkungen festhalten. Einreisevisa werden Einwanderern nur noch erteilt, sofern sie in Venezuela direkte Verwandte haben, die eine produktive Tätigkeit ausüben; ferner Ausländern, die im Besitze eines Arbeitsvertrages und befähigt sind, eine bezahlte Beschäftigung auszuüben. In Erwartung neuer Weisungen werden vom venezuelischen Generalkonsulat in Genf vorläufig keine Einwanderungsvisa mehr erteilt.

**Algerien.** Da das französisch-schweizerische Abkommen über «stagiaires» nunmehr auch auf Algerien Anwendung findet, ist der Austausch von «stagiaires» zwischen der Schweiz und dem genannten Lande möglich. Junge Schweizer, die eine solche Stelle in Algerien antreten möchten, haben ein entsprechendes Gesuch an die Sektion für Arbeitskraft und Auswanderung des Bundesamtes für Industrie, Gewerbe und Arbeit in Bern zu richten.

Im übrigen ist die Einwanderung in Algerien, wie die im französischen Mutterlande, kaum zu empfehlen, solange die Lebensbedingungen dort so unbefriedigend sind.

**Tunesien.** Bekanntlich erstreckt sich die Aufhebung des Visumzwanges zwischen Frankreich und der Schweiz auch auf Tunesien. Immerhin ist zu beachten, daß schweizerische Staatsangehörige nach wie vor gehalten sind, ein konsularisches Visum einzuholen, wenn sie sich nach Tunesien begeben, um eine Stelle anzutreten oder sich als Industrielle, Kaufleute, Handwerker oder Landwirte niederzulassen.

**Indien.** Ob der Freundschafts- und Niederlassungsvertrag, der zwischen der Schweiz und Indien vor einem Jahre abgeschlossen wurde und am 5. Mai dieses Jahres in Kraft getreten ist, auch für Schweizer Chemiker neue Arbeitsmöglichkeiten bringen wird, kann sich wohl erst in Zukunft erweisen. Daß Schweizer in Indien beliebt sind,

weil sie als unbelastet gelten, ist eine bekannte Tatsache. Wie weit sich der Einzelne diese Beliebtheit zu erhalten versteht, hängt zu einem großen Teil von ihm selbst und von seiner Einstellung zu den indischen Problemen ab. Sehr schwierig ist für den auswandernden Europäer die Frage zu lösen, wie er eine einigermaßen befriedigende Wohnung findet.

**Afghanistan.** Obwohl dieses große Land zahlreiche Zukunftsmöglichkeiten bietet, kommt es für Chemiker als Auswanderungsziel nicht in Frage. Auf jeden Fall sollte jeder, der mit afghanischen Stellen über einen Anstellungsvertrag verhandelt, sich vor Abschluß eines solchen mit der Sektion für Auswanderung in Bern in Verbindung setzen.

**Neuseeland und Südafrika.** Die Befreiung von der Visumpflicht, die auch für diese beiden Teile des Commonwealth ausgesprochen wurde, gilt jedoch nicht für Schweizer, die dorthin auswandern wollen. Diese sind nach wie vor verpflichtet, sich vor ihrer Abreise eine Einreisebewilligung der zuständigen Behörden zu beschaffen.

**Philippinen.** Es sind jährlich 500 schweizerische Einwanderer zugelassen. Für die Einreise wird ein philippinisches Visum benötigt, das vom Interessenten durch die Vermittlung seines künftigen Arbeitgebers einzuholen ist. In kaufmännischen, landwirtschaftlichen und zum Teil technischen Berufen sind keine besonderen Bewilligungen zur Berufsausübung notwendig. Dagegen werden solche für die freien Berufe (Ärzte, Zahnärzte, Rechtsanwälte, Notare, Bücherrevisoren, Ingenieure, Architekten, usw.) verlangt. Die Arbeitserlaubnis ist durch den Arbeitgeber zu erwirken. Das Generalkonsulat der Vereinigten Staaten in Zürich (Bahnhofstraße 3) gibt Interessenten gerne Auskunft.

Der beste Weg zu einer Anstellung in den Philippinen ist die direkte Bewerbung bei den schweizerischen Unternehmen, die dort niedergelassen sind. Die Redaktion gibt Interessenten gerne die Adressen solcher Firmen bekannt, sowie weitere Einzelheiten, die beim Abschluß von Arbeitsverträgen wichtig sind.

(Zusammengestellt auf Grund des Mitteilungsblattes des Biga.)  
H. SCHÜRMAN

### Neues Mitglied

Keller Hans, Dr., Margarethenstraße 2, Basel

*Begründete Einsprachen sind laut Art. 9 der Statuten innert 2 Wochen an den Präsidenten des SChV zu richten.*

## Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

### Physikalische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 6. Januar 1949

C. J. CORTER (Leyden), *Helium II*

Helium II ist flüssiges Helium bei extrem tiefer Temperatur. Bestimmt man die Wärmekapazität des flüssigen Heliums in Abhängigkeit von der Temperatur, so ergibt sich bei 2,19 °K eine Diskontinuität. Die bis dahin glatte Kurve hat an dieser Stelle einen Knick. Dasselbe tritt auch bei der Bestimmung einiger anderer von der Temperatur abhängiger Eigenschaften ein. Man bezeichnet das Helium oberhalb 2,19 °K als Helium I und dasjenige unterhalb 2,19 °K als Helium II.

In diesem Helium II spielen sich Vorgänge ab, welche in ihrer Art ebenso überraschend sind wie die Superleitfähigkeit tief gekühlter Metalle. Bestimmt man die Viskosität von Helium II nach zwei verschiedenen Methoden, das einmal auf Grund der Strömungsgeschwindigkeit in einer Kapillare, das anderemal mittels einer in der Flüssigkeit schwingenden Platte, so erhält man zwei ganz verschiedene Werte. Erzeugt man im Helium II eine Schallwelle, so erhält man deren zwei mit ganz verschiedener Fortpflanzungsgeschwindigkeit, die eine normal, entsprechend der Fortpflanzungsgeschwindigkeit im Helium I, die andere viel langsamere.

Das auffallendste ist jedoch der «Springbrunneneffekt».

Haben wir zwei durch eine enge Kapillare verbundene Gefäße mit Helium II, und besteht zwischen diesen eine Temperaturdifferenz von einigen Tausendstelgrad, so strömt die Flüssigkeit mit großer Geschwindigkeit vom kälteren in das wärmere Gefäß. Die Strömung kann unter günstigen Bedingungen so stark werden, daß ein Springbrunnenstrahl von etwa 15 cm Höhe entsteht. Verwendet man aber eine weitere Kapillare oder ein größeres Temperaturgefälle, so wird die Erscheinung schwächer statt stärker und bleibt schließlich ganz aus.

Preßt man umgekehrt die Flüssigkeit unter einer Druckdifferenz durch eine Kapillare oder durch einen engen Spalt, so entsteht ein thermischer Effekt. Das eine Gefäß erwärmt sich, das andere kühlt sich ab. Ferner treten auch noch wesentliche Unterschiede auf, je nachdem, wie weit man die Kapillare bzw. den Spalt wählt.

Um diese Erscheinungen rechnerisch zu verfolgen, wurde die «Zweiphasentheorie» aufgestellt. Danach enthält das Helium II zwei verschiedene Formen von Helium. Die eine entspricht dem Helium I und ist eine viskose Flüssigkeit, die zweite aber ist «superfluid» und hat eine sehr geringe oder gar keine Viskosität. Je niedriger die Temperatur, um so höher ist der Anteil an dieser superfluiden Modifikation. Um aber eine befriedigende Übereinstimmung der berechneten Formeln und der empirisch erhaltenen Resultate zu erreichen, sind noch einige Zusatzhypothesen notwendig, auf welche wir hier nicht eingehen können.

E. HERZOG

**Naturforschende Gesellschaft Zürich**

Sitzung vom 21. Februar 1949

F. LEUTHARDT (Zürich), *Die Organisation des Zellstoffwechsels*

Bereits um die Jahrhundertwende stellte der physiologische Chemiker F. HOFMEISTER die Hypothese auf, die vielen in Protoplasma nebeneinander verlaufenden Reaktionen würden von einer großen Anzahl spezifischer Fermente regiert, die in dem kolloidalen Gerüst des Protoplasmas in bestimmter Weise lokalisiert sind. Diese Annahme ist von der modernen Forschung weitgehend bestätigt worden. Wir wissen jetzt, daß jeder biochemische Vorgang von einem bestimmten spezifischen Ferment bewirkt wird. Diese reagieren also nur mit einer ganz bestimmten Substanz oder mit einer kleinen Gruppe chemisch sehr ähnlicher Substanzen. Jedes Ferment besteht aus einer Wirkungsgruppe und einem Proteinrest. Wirkungsgruppen gibt es nur in beschränkter Anzahl, von denen jede mit verschiedenen Proteinresten verbunden sein kann. Die Spezifität ist also größtenteils durch den Feinbau der Proteinreste bestimmt. Zur Aufklärung der Stoffwechselfvorgänge genügt es nicht, Anfangs- und Endprodukt zu kennen. Die biochemischen Reaktionen gehen in kleinen Schritten vor sich, so daß es gilt, die oftmals sehr kurzlebigen Zwischenprodukte zu fassen. Die Aufteilung der Stoffwechselreaktionen in einfache Reaktionen ermöglicht dem Organismus, an jede Stufe neue Reaktionen anzuschließen und so den Stoffwechsel den wechselnden äußeren Bedingungen anzupassen.

Viele Stoffwechselfvorgänge verlaufen zyklisch, d. h. das Ausgangsprodukt (Ferment) wird schließlich wieder zurückgebildet und aufs neue in die Reaktion einbezogen. Beispiel: der zur Harnstoffbildung führende Ornithinzyklus.

Im Prinzip läßt sich ein solcher Vorgang durch folgendes Schema (s. Abb. 1) darstellen.

Derartige Zyklen sind viele bekannt, darunter sehr viel kompliziertere, wie nachfolgendes Schema der enzymatischen Dehydrierung (s. Abb. 2).

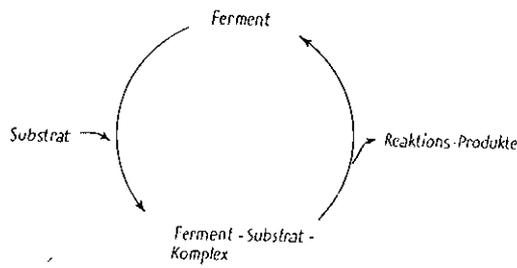


Abb. 1

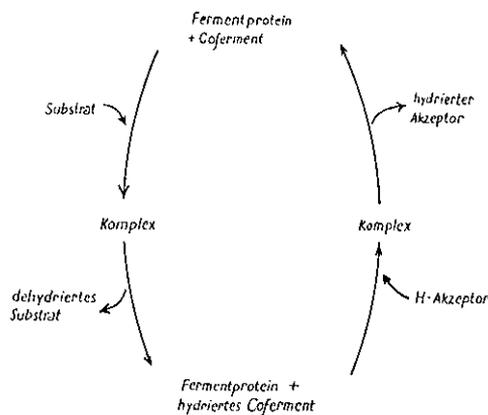
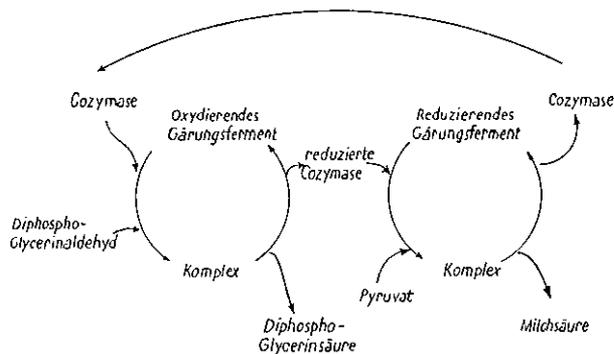


Abb. 2

Vielfach greifen mehrere derartige Zyklen ineinander:



Bilanz:  $Diphosphoglycerinaldehyd + Pyruvat \rightarrow Diphosphoglycerinsäure + Milchsäure$

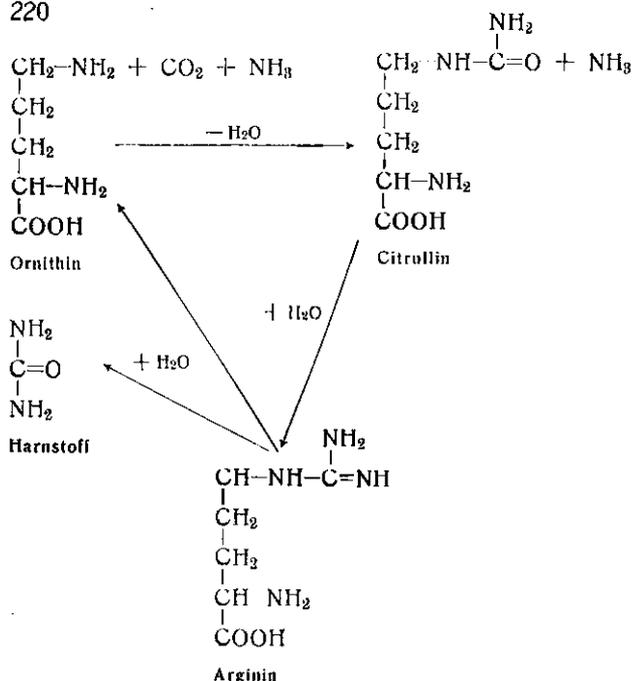
Abb. 3

Besonders wichtig ist der sogenannte «Tricarbonsäurezyklus», welcher den Hauptweg der Kohlehydratoxydation im Organismus darstellt (s. Formel S. 220 oben).

Einzelne Stoffwechselfvorgänge kommen bei allen Organismen vor und sind für die lebende Substanz als solche charakteristisch. Sie werden aber je nach den Bedürfnissen der einzelnen Organismen in der verschiedensten Art abgewandelt und zusammengesetzt.

Bestimmte Stoffwechselkrankheiten entstehen durch den Ausfall einer einzelnen Reaktion. Dieser Ausfall kann erblich sein; das ist in neuerer Zeit in besonders schöner Weise bei dem Pilz *Neurospora* bestätigt worden, bei welchem es gelang, Mutanten mit bestimmten Stoffwechselfdefekten künstlich herzustellen (BEADLE und Mitarbeiter).

Der geordnete Gesamtablauf des Zellstoffwechsels ist nur denkbar, wenn die Fermente innerhalb des Protoplasmas in bestimmter Weise lokalisiert sind. In diesem Zusammenhang wurde auf die modernen Theorien der



Plasmastruktur, insbesondere auf die Haftpunkttheorie von FREY-WYSSLING, hingewiesen, ferner auf die jetzt schon achtzig Jahre alte Entdeckung der Nucleinsäuren durch MIESCHER.

Nach neueren Untersuchungen, an denen auch das physiologisch-chemische Institut der Universität Zürich beteiligt ist, sind viele Fermente an die geformten, aber unterhalb der Grenze der mikroskopischen Sichtbarkeit liegenden «Mikrosomen» und «Mitochondrien» lokalisiert. Es gelingt, diese durch fraktioniertes Zentrifugieren zu trennen und getrennt zu untersuchen. Schon 1913 hatte auf diesem Wege WARBURG aus Leber Körnchenfraktionen isoliert, welche atmen. Später hat STERN gefunden, daß die Succinodhydrase im Herzmuskel auf ultramikroskopischen Körnchen fixiert ist. Dies erklärt die lange bekannte Unlöslichkeit und Strukturgebundenheit dieser Fermente.

Nach den Arbeiten von BRACHET und von CASPERSON ist die Ribonucleinsäure in den Mikrosomen des Protoplasmas lokalisiert, und offenbar spielen diese submikroskopischen Gebilde, die außerdem noch viele Fermente enthalten, bei der Eiweißsynthese eine große Rolle. Auch in den Mitochondrien der Leber konnte eine ganze Reihe von Reaktionen lokalisiert werden. So sind diese der Sitz des vorhin erwähnten Tricarbonsäurezyklus.

Die Untersuchung dieser Probleme hat Morphologie und Biochemie zu gemeinsamer Arbeit zusammengeführt.

E. HERZOG

Sitzung vom 7. März 1949

#### G. SCHWARZENBACH, Chemische Farbreaktionen

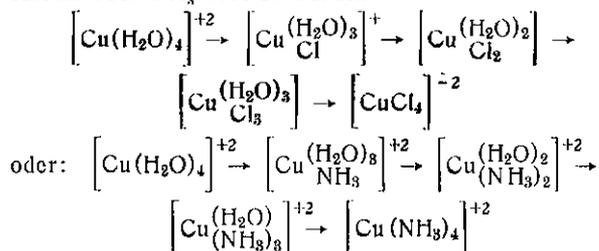
Bei gefärbten Stoffen sind chemische Reaktionen direkt sichtbar. Jede chemische Veränderung, die ein gefärbter Körper erfährt, muß auch eine Änderung seiner Lichtabsorption zur Folge haben, und jeder einigermaßen auffallenden Farbänderung entspricht andererseits ein chemischer Umsatz.

Wenn wir diesen einfachen Satz auf gefärbte anorganische Salze anwenden, so zeigen uns die mannigfaltigen Farbreaktionen, die diese in wässriger Lösung erleiden, daß die geläufigen Vorstellungen der klassischen Schulchemie unrichtig sein müssen. Gefärbt sind in der anorganischen Chemie vor allem Salze mit Kationen ohne Edelgaskonfiguration und ohne Schale mit 18 Außen-

elektronen, also in der ersten großen Periode des Systems der Elemente die Salze von Ti(III), V(II, III, IV), Cr(II, III), Mn(II, III, IV, VI, VII), Fe(II, III), Co(II, III), Ni(II, III) und Cu(II). Betrachten wir als Beispiel die Kupfer(II)-verbindungen, dann können wir beobachten, daß die Salze in festem Zustande ganz verschieden gefärbt sind, z. B.

{CuCl<sub>2</sub>}: braun, {CuSO<sub>4</sub>}: farblos, {CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O}: blau

usw. Da Chlorionen und Sulfationen farblos sind, so können diese Salze nicht einfach aus Ionen bestehen, da sie sonst alle ein und dasselbe gefärbte Kupferion enthalten müßten. Die Vorstellung der elektrostatischen Valenzlehre kann also nicht richtig sein. Viel eher wird die klassische unitarische Valenzlehre dem Augenschein gerecht, denn diese nimmt an, daß sämtliche Verbindungen aus Molekülen bestehen würden, und die kleinsten Teilchen der drei Salze wären dann: CuCl<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub>, und CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, und es wäre nicht verwunderlich, daß diese Teilchen verschiedene Farbe besitzen. Daß aber auch diese Auffassung falsch ist, zeigt das Verhalten wässriger Lösungen gefärbter Salze. Die verdünnten wässrigen Lösungen der drei genannten Kupferverbindungen zeigen alle ganz genau dieselbe Färbung und müssen somit alle ein und dasselbe farbige Teilchen enthalten, nämlich das hydratisierte Kupferion [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>+2</sup>. In wässriger Lösung liegen also Ionen vor. Bemerkenswert ist aber die Beeinflussung der Farbe solcher Lösungen durch mannigfaltige Zusätze. Mit konzentrierter Salzsäure entsteht aus dem lichten Blau ein intensives Grüngelb, ein Zusatz von Natriumacetat verschiebt die Farbe nach Grünblau und ein Zusatz von Ammoniak nach intensiv Rotblau, während Sulfate und Schwefelsäure, Nitrate und Salpetersäure oder Perchlorate und Perchlorsäure ohne Einfluß auf die Farbe sind. Nach der klassischen Ionentheorie müssen bei Zugabe von Salzsäure oder Natriumacetat die Salzmoleküle CuCl<sub>2</sub> bzw. Cu(Ac)<sub>2</sub> zurückgebildet werden. Dabei versteht man aber nicht, weshalb Zusätze von Sulfat, Nitrat oder Perchlorat ohne Einfluß sind, und weiter versteht man die beschriebenen Farbeffekte in quantitativer Hinsicht nicht. Wenn sich nämlich in einer mit Salzsäure versetzten Lösung von Kupferchlorid lediglich die Teilchen CuCl<sub>2</sub> und Cu<sup>+2</sup> als färbende Prinzipien vorfinden würden, so müßten sämtliche Tönungen, die mit verschiedenen Gemischen von HCl und Kupfer(II) zu erzielen sind, durch Addition der Extinktionen von CuCl<sub>2</sub> und Cu<sup>+2</sup> darstellen lassen. Das ist nun aber keineswegs der Fall. In solchen Lösungen spielt sich etwas wesentlich anderes ab als die Zurückbildung von Salzmolekülen, nämlich Komplexbildungsvorgänge, bei welchen die Wassermolekeln der Hydrathülle des Kupferions eins nach dem andern durch Cl<sup>-</sup>, Acetat oder NH<sub>3</sub> ersetzt werden:



Das Kupfer(II)-ion neigt zur Koordination, währenddem keine Tendenz zu verspüren ist zur Bildung von Salzmolekülen. Es hat das Bestreben, sich symmetrisch mit vier Teilchen, und zwar, wie wir heute wissen, quadratisch zu umgeben, z. B. 4 H<sub>2</sub>O-Molekeln, 4 Cl-Ionen oder Acetalionen oder 4 NH<sub>3</sub>-Molekeln usw. Auf die Ladung dieser Liganden kommt es offenbar in erster Linie nicht an, und wenn die Liganden geladen sind, so macht der Prozeß keineswegs bei der Bildung von ungeladenen Salzmolekeln

halt, sondern er geht weiter. Von Sulfationen, Perchlorationen oder Nitrationen will das Kupferion nichts wissen, obschon diese Teilchen geladen sind und es somit energetisch günstig wäre, dieselben anzulagern.

Genau dasselbe, was hier für das Kupfer besprochen wurde, findet man bei sämtlichen Metallkationen. Sind diese Kationen gefärbt, so kann man die mannigfaltigen Komplexbildungsprozesse sehr schön demonstrieren, z. B. beim Fe(III) oder Co(II), wo die Chlorokomplexe tiefgelb bzw. blau sind, währenddem die Aquokomplexe hellbraun bzw. rosa gefärbt erscheinen.

Farberscheinungen treten natürlich auch ein, wenn sich die Wertigkeit des Metalls ändert, was am Beispiel des Vanadins demonstriert wurde, dessen gelbe Lösungen im fünften Wertigkeitszustand durch Reduktion blau, dann grün und schließlich violett werden. Derart kann man mit Hilfe der Farbreaktionen zeigen, daß die Metalle bestimmte Wertigkeitsstufen anzunehmen bestrebt sind, indem sie Elektronen abgeben, und daß die dabei entstandenen Kationen weiter das Bestreben haben, sich mit ganz bestimmten ausgewählten Liganden zu koordinieren. Deshalb sind auch die stöchiometrische Wertigkeit und die Koordinationszahl die beiden notwendigen und hinreichenden Ordnungszahlen für alles Geschehen in der anorganischen Chemie.

E. HERZOG

### Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 20. April 1949

#### G. v. HEVESEY, Anwendung von radioaktiven Isotopen zur Erforschung der Vorgänge im Tierkörper

Die Aufklärungen von Stoffwechselfvorgängen und auch von Vergiftungserscheinungen wird durch die Verwendung radioaktiver Isotopen zum Markieren einzelner Moleküle sehr erleichtert. Die Messungen sind einfach und ersparen viel heikle analytische Arbeit. Es ist auch die Bearbeitung von Problemen, an welche man sich früher nicht herangewagt hätte, möglich geworden. So einfach aber die Arbeitsmethode ist, um so schwieriger ist die Deutung der Resultate.

Heute ist fast von jedem Element ein radioaktives Isotopes von geeigneter Halbwertszeit zugänglich. Die für biologische Versuche wichtigsten sind  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{24}\text{Na}$ ,  $^{32}\text{P}$ ,  $^{35}\text{S}$ ,  $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{42}\text{K}$ ,  $^{45}\text{Ca}$ ,  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{64}\text{Cu}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{82}\text{Br}$ ,  $^{89}\text{Sr}$  und  $^{131}\text{I}$ . Die Mehrzahl dieser Isotopen entstehen im Uranmeiler und sind von der amerikanischen *Atomic Energy Commission* erhältlich, eine Minderzahl muß im Cyclotron hergestellt werden.

Markiert man die in der Nahrung enthaltenen Moleküle, so kann man ihren Weg durch den Körper verfolgen, kann feststellen, in welchem Tempo sie von den einzelnen Organen aufgenommen werden, wie lange sie darin verweilen und auf welchem Wege sie schließlich wieder ausgeschieden werden. Ebenso läßt sich auch der Weg von Giften verfolgen. Das Ergebnis ist, daß alle Organe in ständiger Erneuerung begriffen sind, und daß sie oftmals ihre gesamte Substanz in relativ kurzer Zeit erneuern. Am langsamsten geht diese Erneuerung im Skelett vor sich; doch auch dort findet sie statt.

Begreiflicherweise darf man bei biologischen Versuchen nur minimale Mengen radioaktiver Substanz verwenden, um unerwünschte Nebenwirkungen zu vermeiden. Man setzt dabei voraus, daß die wenigen markierten Moleküle den gleichen Weg gehen wie die Mehrzahl der unmarkierten. Dieses dürfte aber zutreffen, da ja die Unterschiede im chemischen Verhalten der Isotope sehr gering sind, und weil man sogar den schweren Wasserstoff, für welchen dies am wenigsten zutrifft, mit Erfolg als Markierungssubstanz verwendet hat.

Besprochen wurde der Kochsalzstoffwechsel, welcher außerordentlich schnell erfolgt, der Phosphorstoffwechsel, dessen Tempo von Organ zu Organ außerordentlich wechselt, Blei- und Radiumvergiftung, die zur Einlagerung dieser Elemente im Skelett führen, die Bestimmung der Lebensdauer der roten Blutkörperchen usw.

E. HERZOG

### Eidgenössische Technische Hochschule

ROBERT-GNEHM-Vortrag vom 11. Mai 1949

#### M. SCHUBERT (Frankfurt am Main), Forschungen auf dem Gebiet der Schwefelfarbstoffe

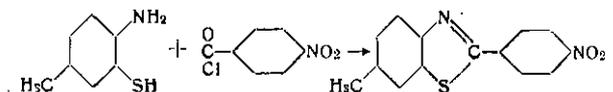
Die Konstitutionsaufklärung der Schwefelfarbstoffe setzte erst spät ein, einerseits wegen der unübersichtlichen Darstellungsweise dieser Produkte und andererseits wegen der Schwierigkeit, Zwischenprodukte und Farbstoffe zu isolieren und rein darzustellen.

Man kann zwei große Gruppen von Schwefelfarbstoffen unterscheiden: Die Backfarbstoffe, welche aus Amininen oder Nitrokörpern durch Schmelzen mit Schwefel und Schwefelnatrium dargestellt werden. Diese umfassen die Gelb, Orange, Gelbbraun und Schwarzbraun. Sie kühlen nicht, sondern sind infolge der Anwesenheit von Mercaptangruppen in schwefelnatriumhaltigen Bädern löslich. Die zweite große Gruppe sind die aus Indophenolen unter milderen Bedingungen erhaltenen blauen, grünen, violetten, rotbraunen und «roten» Schwefelfarbstoffe. Diese haben chinoider Konstitution, geben durch Reduktion alkalilösliche Leukoverbindungen und stehen den Küpenfarbstoffen näher als den Backfarbstoffen.

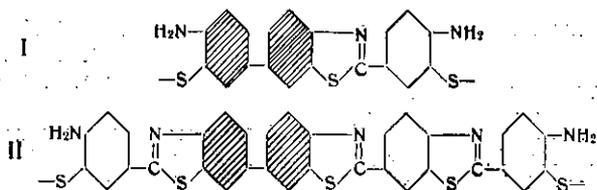
Die in den Laboratorien der Farbenfabrik Cassella durchgeführten Aufklärungsversuche wurden zunächst als Geheimnis behandelt, aber dann aus Anlaß eines im Jahre 1930 von A. VON WEINBERG in der Deutschen Chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrages der Allgemeinheit mitgeteilt.

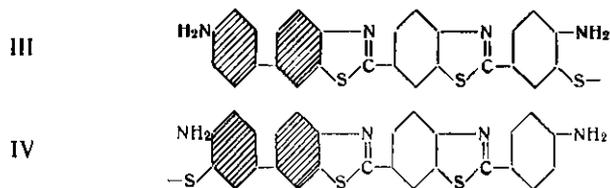
Eine weitere ausführliche Publikation erfolgte vor kurzem (ZERWECK, RITTER und SCHUBERT, *Angew. Chem.* A 60, 141—7, 1948).

Die Annahme, die Schwefelfarbstoffe aus p-Toluidin beständen aus aneinandergereihten Thiazolringen, stützte sich bislang lediglich auf Analogieschlüsse auf die Bildung des Dehydroparatoluidins und der Primulinbase, welche beide keine Schwefelfarbstoffe sind. Nun wurden derartige Ketten, ausgehend vom 4-Amido-5-mercapto-Toluol und 2-Nitro-Benzoesäurechlorid, synthetisch hergestellt:



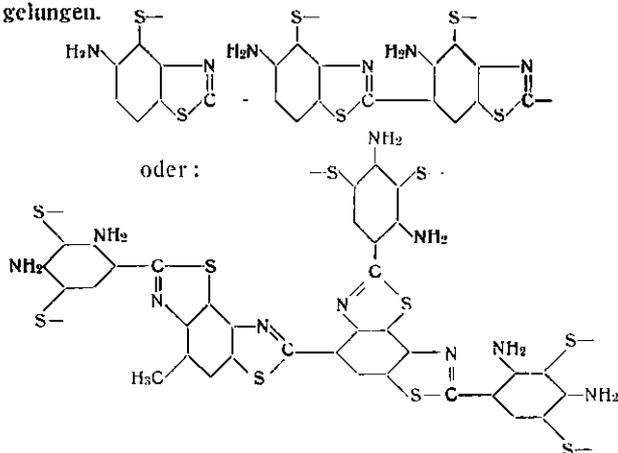
Eine weitere Versuchsreihe galt der Synthese des durch Schwefeln von p-Toluidin und Benzidin erhaltenen Immedialgelb GG. Dieses besteht aus vier Bestandteilen. Hauptprodukt ist I. Durch Mischen dieser vier Produkte ließ sich eine gute Übereinstimmung mit dem Handelsfarbstoff erreichen. Es ist eindeutig bewiesen, daß im Immedialgelb GG das Benzidin durch einen bzw. zwei Thiazolringe mit dem Dehydrothiotoluidin verknüpft ist. Seine Löslichkeit in Schwefelnatrium verdankt der Farbstoff Disulfidgruppen, welche *in ortho* zu den Aminogruppen stehen.





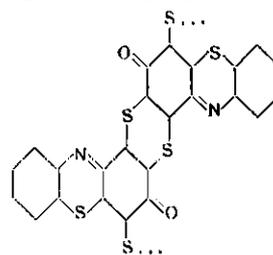
Auch das bei der Fabrikation entstehende, nicht in Schwefelnatrium lösliche Nebenprodukt wurde aufgeklärt. Es entspricht der Formel II, ohne die beiden Disulfidgruppen.

Ein weiteres wichtiges Ausgangsmaterial ist *m*-Toluylendiamin, aus welchem WEINBERG und LANGE die ersten gelben und orangen Schwefelfarbstoffe herstellten. Hierher gehört Immedialorange G. Es wurde durch Spaltung bewiesen, daß etwa 8–10 Molekeln Toluylendiamin durch Thiazolringe verknüpft sind. Es besteht aber kein Anhalt, um zu entscheiden, ob diese geradlinig oder verzweigt verknüpft sind. Ein synthetischer Aufbau ist bis jetzt nicht gelungen.



Bei den Schwefelfarbstoffen aus Indophenolen wissen wir seit der Aufklärung der Konstitution des Immedialreinblau, daß es sich um Thiazine handelt. Die einfacheren Thiazine sind aber keine vollwertigen Schwefelfarbstoffe, auch dann nicht, wenn sie Mercaptan- bzw. Disulfidgruppen enthalten.

Es wurde festgestellt, daß Substituenten im Benzolring des Indophenols auf Nuance und Eigenschaften des entstehenden Farbstoffes Einfluß haben. Dagegen werden Substituenten im chinoiden Kern des Indophenols entweder abgespalten, oder, wenn das nicht möglich ist, verhindern sie die Schwefelfarbstoffbildung. Es ist hieraus zu schließen, daß der Schwefel in den chinoiden Kern eintritt, und daß er dort alle drei verfügbaren Stellen beansprucht, und zwar greift er in zweierlei Weise ein: in den Stellungen 3 und 4 stellt er unter Bildung eines Thianthrenkernes die Verbindung mit einem anderen Azinmolekül her und in 1 bildet er Disulfidbrücken.



Die in diesem Sinne synthetisierten Produkte gleichen färberisch den entsprechenden Handelsfarbstoffen, waren jedoch im Gegensatz zu diesen einheitliche, gut kristallisierende Produkte. Leider lohnt sich eine Synthese im großen nicht.

Aufgeklärt wurden in dieser Reihe die Konstitutionen von Schwefelrotbraun, Indocarbon CL und Hydronblau R und Immedialschwarz V extra.

E. HERZOG

### Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensio

*Dust in Industry.* Vorträge und Diskussionen, die an einer Konferenz in Leeds vom 28. bis 30. September 1948 gehalten wurden. 175 Seiten. Verlag Society of Chemical Industry, London 1948. Kartoniert £ 2.2.0.

Die in diesem Band vereinigten Vorträge und Diskussionen behandeln die physikalischen Merkmale des Staubes, seine Bestimmung, die praktischen Gesichtspunkte des Staubproblems, die Feuer- und Explosionsgefahr sowie die Gefahren für die Gesundheit des Menschen. Zur Sprache kamen Fragen der chemischen Industrie im allgemeinen, sowie der Eisen- und Stahl-, Sprengstoff-, Gas-, Baumwoll- und Kohlenindustrie, ferner der Müllerei und der photographischen Industrie und andere. Von den gesundheitlichen Schädigungen wurden die Tetryl-dermatitis, die Silicose, die Manganpneumonitis, die Arsenvergiftung und das Eindringen von Mangandioxyd in die Lunge behandelt. Zahlreiche Tabellen im Text und Reproduktionen photo- und mikrographischer Aufnahmen bereichern das geschriebene Wort. CH. SCHWEIZER

*Ins Innere von Kunststoffen, Kunstharzen und Kautschuken.* 2., erweiterte Auflage. Von ERICH V. SCHMID. 203 Seiten mit 130 Abbildungen. Verlag Birkhäuser, Basel 1949. Ganzleinen Fr. 18.50.

Bei diesem Buch handelt es sich um eine ausgesprochen populäre Darstellung im besten Sinne des Wortes. Allerdings sind auch die wissenschaftlichen Grundlagen einge-

straut, doch sind sie für den viel beschäftigten Chemiker wegen den weitläufigen dazwischenliegenden populären Ausführungen schwer aufzufinden. Wenn aber der Chemiker seinen Mitarbeitern ohne abgeschlossene Ausbildung in Chemie einen Einblick in das Denken und Schaffen des Kunststoff- und Kautschukspezialisten geben will, so dürfte dieses ausgezeichnet ausgestattete Buch dazu sehr geeignet sein. An Hand einfacher Kugelmodelle (neben denen auch die chemischen Strukturformeln angegeben sind) und Beispiele werden die Zusammenhänge zwischen Aufbau und Eigenschaften, sowie die Herstellung und Verwendung der Kunststoffe und Kautschuke erörtert. Vollständigkeit wurde wohl nicht angestrebt. Eine kurze Besprechung der in letzter Zeit vielgenannten Silicone wäre aber erwünscht gewesen. CH. SCHWEIZER

*Techniques in Experimental Electronics.* Betrachtungen über Führung, Sammlung, Anwendung und Arbeitstechnik kontrollierter, teilengeladener Strahlen im Vakuum oder bei sehr niedrigen Drucken. Von C. H. BACHMANN. 245 Seiten, 128 Abh. und 22 Tab. Verlag John Wiley & Sons, Inc., New York 1948. Gebunden \$ 3.50.

Das Werk stellt ein neuzeitliches und praktisches Lehrbuch der Technik der Elektrizitätsleitung im Hochvakuum dar. Dem interessierten Leser werden nicht nur bloß sukzessive die Prinzipien in knappen mathematischen Formulierungen ohne langatmige Ableitungen dargeboten,

sondern auch alle, der reichen Erfahrung des Verfassers entnommenen Kniffe zur praktischen Realisierung dieser immer mehr überhand nehmenden Technik bis in die Einzelheiten mitgeteilt.

Besondere Sorgfalt ist der neuesten Quellenangabe über Beschaffung von Materialien und Apparaturen angediehen. Die auffallend sauberen Illustrationen sind zahlreich und deutlich erläutert. Die Tabellen und graphischen Darstellungen sekundieren in mustergültiger Ordnung den klaren Text. Obwohl die «Elektrizitätsleitung durch Gase» im Umfange dieses Buches keine Berücksichtigung finden konnte, stellt das Werk doch eine auf das Wesentliche und Praktische beschränkte Sichtung der bisherigen Literatur auf dem Gebiete der Elektronentechnik dar.

R. CH. BROWN

### Elektronentheorie der Chemie

Für das chemische Geschehen werden die äußeren Elektronen verantwortlich gemacht und es sollte daher im Prinzip möglich sein, die Chemie auf Änderungen der Elektronenkonfigurationen zurückzuführen. Formeln, die dies zum Ausdruck bringen, heißen «Elektronenformeln» und die darauf fußende Theorie ist die «Elektronentheorie der Chemie». Im nachfolgenden werden einige Bücher besprochen, die sich mit dieser Theorie befassen.

*The Theory of Organic Chemistry.* Von G. E. K. BRANCH und M. CALVIN. 523 Seiten. Verlag Prentice-Hall, Inc., New York 1947. Gebunden \$ 5.65.

Das vorliegende Buch erschien erstmals im Jahre 1941, und die letzte im März 1947 herausgegebene Auflage ist der fünfte Abdruck der ersten Auflage, was an sich schon für das große Interesse, dem das Buch in Fachkreisen begegnet, spricht. Elektronentheoretisch stützt es sich auf die Anschauungen von G. N. LEWIS, berücksichtigt aber auch die Forschungsergebnisse von C. K. INGOLD, F. ARNDT u. a. und bedient sich in weitem Maße der Quantenmechanik. Da die Verfasser immer wieder auf die quantenmechanischen Anschauungen zurückgreifen, erhält das Buch ein einheitliches Gepräge. Andererseits stellt es gerade aus diesem Grunde an den Chemiker, der nur in der Denkweise der klassischen Chemie ausgebildet ist, verhältnismäßig hohe Anforderungen, denn das Buch ist eine theoretische organische Chemie auf physikalischer Grundlage, das man aber mit großem Gewinn studieren wird. Zu begrüßen wäre es, wenn bald eine eigentliche Neuauflage erscheinen würde, damit auch nach dem Jahre 1941 erschienene Arbeiten berücksichtigt werden könnten.

*Chemismus und Konstitution.* Erster Teil. Von B. EISTERT. 387 Seiten. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1948. Geheftet DM 39.—, gebunden DM 41.50.

Der Verfasser dieses Buches wurde durch die vor rund zehn Jahren herausgegebene Monographie «Tautomerie und Mesomerie» bekannt, die nach verhältnismäßig kurzer Zeit vergriffen war. Anstelle einer Neuauflage erscheint nun ein auf zwei Bände veranschlagtes Werk mit neuem Titel. Der vorliegende erste Band behandelt nach einer kurzen historischen Übersicht: Atombau und formale Elektronentheorie einfacher chemischer Verbindungen. Struktur- und Energiewerte. Polarität und Polarisierbarkeit. Die Grundlagen der Lichtabsorptionsmethoden. Die Konjugation vom Standpunkt der Quantentheorie und der Mesomerie-Lehre. Quantitative Beziehungen zwischen Struktur und optischen Daten. Grundzüge der chemischen Thermodynamik und Kinetik. Allgemeines über Prototyp-Gleichgewichte. Die induktiven Effekte. Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülverbindungen. Addition, Substitution und Eliminierung. Im zweiten Band, der in zunächst

kurzer Zeit folgen soll, werden tautomere Systeme, andere Umlagerungen und mesomere Ionen besprochen werden. Wie schon die Inhaltsangabe zeigt, hat die Neuauflage gegenüber der ursprünglichen Monographie eine wesentliche Verbreiterung erfahren. Die neuere angelsächsische Literatur ist weitgehend berücksichtigt worden, auch diente die Quantenmechanik in vermehrtem Maße zur Interpretation chemischer Reaktion, so daß das neue Buch von EISTERT eine wertvolle Bereicherung der elektronentheoretischen Literatur darstellt.

*Electronic Interpretations of Organic Chemistry.* Von A. E. REMICK. Zweite Auflage. 600 Seiten. Verlag John Wiley & Sons, Inc., New York 1949. Gebunden \$ 6.00.

Wie der Titel dieses erstmals im Jahre 1943 erschienenen Buches besagt, will der Verfasser die organische Chemie elektronentheoretisch interpretieren, wobei er eine Kombination der englischen mit der amerikanischen Denkweise herbeiführt. Das Buch ist sehr klar und leicht lesbar geschrieben. Die neue Auflage ist gegenüber der ersten um fast 100 Seiten erweitert und zeigt folgende Gliederung: Pie-Electronic Theories of Chemical Affinity. Early Applications of the Electron Theory to Problems of Organic Reactivity. Applications of the LEWIS Theory to Problems of Molecular Structure. The Generalized Concept of Oxidation-Reduction. Outline of the Electronic Theory of the English School. Some Contributions from the Field of Chemical Physics. Some Contributions from the Field of Kinetics. The Role of the Solvent. Some Contributions from the Field of Stereochemistry. Electron-Sharing Reactions. Electron-Pairing Reactions. Some Contributions from the Field of Electrochemistry. Appendix: Table of Basic Principles; Table of Symbols. H. MOHLER

*Absorption Spectrophotometry.* Von G. F. LOTHIAN. 196 Seiten. Verlag Hilger & Watts, Ltd., London 1949. Gebunden 26 s.

Das Buch war ursprünglich als Neuauflage des Werkes von F. TWYMAN (1932) bzw. F. TWYMAN und C. B. ALLSOPP (1934), «The Practice of Absorption Spectrophotometry with Hilger Instruments», geplant. Da jedoch der Inhalt sich wesentlich von den früheren Auflagen unterscheidet, wurde ein neuer Titel gewählt. Das Buch umfaßt drei Teile: I. The Principles of Spectrophotometry. II. Applications of Spectrophotometry. III. The Technique of Spectrophotometry. Zunächst werden die bei der Absorption von elektromagnetischer Schwingung durch die Materie auftretenden Gesetze abgeleitet, hierauf wird an Beispielen gezeigt, wie diese Gesetze zur Lösung praktischer Probleme angewendet werden. Der behandelte Spektralbereich umfaßt das Gebiet von 2000 bis 250 000 Å (25 µ) und berücksichtigt somit auch den den Chemiker heute besonders interessierenden Teil des ultraroten Spektralbereiches. Bei der Besprechung der Apparaturen werden wie in den früheren Auflagen in erster Linie Hilger-Instrumente berücksichtigt. Das Buch ist sehr klar geschrieben, die physikalischen Begriffe sind präzise abgeleitet (der Verfasser ist Physiker), und es gibt gesamthaft einen guten Überblick über das Gebiet der Absorptionsspektrophotometrie. Druck und Ausstattung des Buches sind ausgezeichnet. H. MOHLER

*Philosophie der unbelebten Natur.* Eine Auseinandersetzung mit den Ergebnissen der Naturwissenschaft. Von J. SEILER. 509 Seiten. Walter-Verlag, Olten 1948. Gebunden Fr. 26.—.

Der Verfasser stellt zwei Arten der Naturbetrachtung einander gegenüber: einerseits die Naturwissenschaft, welche sich auf eine breite Erfahrungsgrundlage stützt und auf große Erfolge hinweisen kann; andererseits eine

Naturphilosophie, die auch den Griechen und den Einsichten mittelalterlicher Denker sich verpflichtet fühlt. Durch das Auftreten der modernen Naturwissenschaft entstand eine Kluft zwischen diesen beiden Arten der Naturbetrachtung, die mit dem vorliegenden Werk überbrückt werden soll. Die Hauptteile sind: Erkenntnistheoretische Voraussetzungen. Die Naturphilosophie und ihr Verhältnis zur Naturwissenschaft. Raum, Zeit und Masse. Die Energie und ihre Bedeutung für ein tieferes Naturverständnis. Die Naturgesetze. Fragen des Naturgeschehens. Die Bausteine der empirischen Körper und die Elementarvorgänge. Das Beharrende im Strome des Geschehens. Sosein und Veränderlichkeit der Körper. Weltall und kosmisches Geschehen. Das Manuskript wurde von Prof. FRIEDRICH DESSAUER einer kritischen Prüfung unterzogen. Wegen der ähnlichen und sich ergänzenden Fragestellung der beiden Bücher bietet die Naturphilosophie

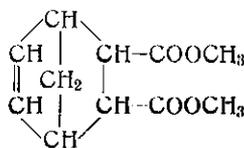
von SEILER ein Gegenstück zu BAVINKS «Ergebnisse und Probleme der Naturwissenschaften». Das Bekenntnis zum Schöpfer ist jedoch im Buche von SEILER positiver als bei BAVINK, wie folgende Zitate zeigen dürften: «Kein Naturforscher und Philosoph, der in aufrichtiger Schlichtheit den Kosmos auf sich einwirken läßt, kann sich vor dem Eindruck verschließen, daß der Urheber des Universums sich uns in der Natur offenbaren will.» Zitiert nach DESSAUER: «Naturforschen ist ein Wandern zu den göttlichen Gedanken des Schöpfers, ein Werben um die natürliche Offenbarung, ein Gottesdienst an einem anderen Altare.» Und nach W. GERLACH: «Wir wissen, daß die größten Naturforscher aller Zeiten Menschen tiefster Frömmigkeit waren, und bekennen uns dazu, daß nur der zur Pflege und Lehre der Wissenschaft berufen ist, der auf dem Boden einer ethischen Weltanschauung steht ...»  
H. MOHLER

### Extraits Referate Relazioni

#### Analytische Chemie/Chimie analytique

543/545... *Erste jährliche Übersicht über analytische Chemie. Grundprinzipien der Analyse.* Anal. Chem. 21, 3—173 (1949). — *Anwendung neuer analytischer Methoden in der Industrie.* Anal. Chem. 21, 196—278 (1949). — Die großen Fortschritte, die in den letzten Jahren in der analytischen Chemie gemacht wurden, veranlaßten die Herausgeber der Analytical Chemistry, eine Reihe von prominenten Analytikern die neuere Literatur ihrer Spezialgebiete referieren zu lassen. Die Referate erschienen in zwei Teilen. Der erste Teil behandelt in 29 Artikeln die Entwicklung der analytischen Grundprinzipien und der zweite Teil in 11 Artikeln die Anwendung neuer Prinzipien auf Spezialgebiete. Diese Zusammenfassungen sollen von nun an jedes Jahr in Analytical Chemistry erscheinen. Die betreffenden Sondernummern der Zeitschrift können zum Preise von \$ 1.50 bezogen werden beim Reprint Department, American Chemical Society, 1155, Sixteenth Street, N. W., Washington 6, D. C.  
H. FORSTER

543.8... *Bestimmung des insektenabstoßenden Mittels Dimalone.* J. GOLDENSON und S. SASS, Anal. Chem. 20, 1118—20 (1948). —



Dimalone hat sich als wirksames insektenabstoßendes Mittel erwiesen. Bei der quantitativen Bestimmung dieser Verbindung aus damit imprägnierten Kleiderstoffen stören gelegentlich Begleitstoffe und mitextrahierte Substanzen, so daß eine Kombination verschiedener Bestimmungsverfahren sehr erwünscht ist. Die Methoxylbestimmung, die Bromierung der Doppelbindung und die Verseifung mit kolorimetrischer Bestimmung des Methylalkohols führt meistens zum Ziele.  
H. FORSTER

545.82... *Bestimmung des Gamma-Hexachlorbenzols. Eine Massenisotopverdünnungsmethode.* N. R. TRENNER, R. W. WALKER, B. ARISON und R. P. BUHS, Anal. Chem. 21, 285—90 (1949). — Die Verwendung der Isotopverdünnungsmethode ist an und für sich nicht neu. Die Verfasser zeigen jedoch am Beispiel des Gamma-Hexachlorbenzols, daß die mühsame Methode der Verbrennung und Bestim-

mung der Dichte des isotophaltigen Wassers sehr gut durch die einfachere Infrarotspektrophotometrie ersetzt werden kann. Die erhaltenen Infrarotspektren der alpha-, beta- und gamma-Isomere des Hexadeuterobenzolhexachlorids im Gebiete von 2,5 bis 15  $\mu$  werden aufgeführt. Die Genauigkeit der Analyse von Gemischen ist größer als bei der direkten Infrarotanalyse.  
H. FORSTER

545.84... *Neue Methode zur Trennung, den Nachweis und die Bestimmung anorganischer Verbindungen.* T. V. ARDEN, F. H. BURSTALL, G. R. DAVIES, J. A. LEWIS und R. P. LINSTAD, Nature 162, 691 (1948); Ref. Chem. Abstr. 43, 2888 (1949). — Die Papierchromatographie wurde auf anorganische Verbindungen erweitert. Ca, Sr und Ba können als Chloride getrennt werden mit Pyridin als Lösungsmittel, das 4 % KSCN enthält. Na-rhodizonat wird zur Entwicklung von Ba und Sr verwendet, Alizarin für Ca. Al, Ga, In und Zn wurden mit HCl-haltigem Butanol als Chloride untersucht. Al und Ga werden mit «Aluminium» (NIEUWENBURG, Anal. Chem. Acta 2, 88, 1948) entwickelt und Dithizon wird verwendet für In und Zn. V kann getrennt werden durch Diäthyläther oder 2-Methyltetrahydrofuran, die HNO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> enthalten. Die Färbung wird mit 8-Hydroxychinolin entwickelt. Zur Trennung von HgCl<sub>2</sub> von anderen Metallchloriden wird Tetrahydrofuran oder Tetrahydropyran verwendet. Zur Entwicklung der Färbung dient Dithizon. CoCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, MnCl<sub>2</sub> und NiCl<sub>2</sub> werden mit HCl getrennt, welches Methyl-propylketon oder Aceton enthält. Ni, Co und Cu werden mit Rubensäure identifiziert, Mn durch Reduktion ammoniakalischer Ag-Lösung, Fe mit K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] und Ni und Co polarographisch.  
G. E. PERLMANN/H. FORSTER

539.16... *Nucleonics und analytisches Symposium.* Anal. Chem. 21, 318—68 (1949). — Die folgenden sieben Vorträge, gehalten an einem jährlichen von der Northwestern University, Evanston, Ill. veranstalteten Symposium über analytische Chemie, erschienen in der Analytical Chemistry *in extenso*. 1. Radioaktive Isotope als Tracers, 2. Radiochemische Aktivitätsanalyse (darunter wird verstanden die Erkennung und Bestimmung der durch individuelle Konstituenten verursachten Radioaktivität in Mischungen radioaktiver Materials), 3. Bestimmung natürlich vorkommender radioaktiver Elemente, 4. Die Methode der Aktivationsanalyse (die neue Technik zum Nachweis von Verunreinigungen durch Umwandlung in ihre künstlichen radioakti-



klärung der Konkurrenzfähigkeit der Kohlenverflüssigungsverfahren gegenüber der Erdölindustrie werden in den USA vom Bureau of Mines «Demonstrationsbetriebe» errichtet. Ihre Größe ist nach unten so bemessen, daß sie gerade noch die für eine industrielle Ausbeutung nötigen technischen und finanziellen Schlußfolgerungen ermöglichen, während andererseits ihr Umfang nicht so groß sein soll, daß durch ihre Produktion der einheimischen privaten Petroleumindustrie eine fühlbare Konkurrenz entstehen würde. Nachdem bereits 1946 eine solche Anlage für die Verarbeitung von Ölschiefer errichtet worden war, sollen nun in diesem Jahr solche für die Gewinnung flüssiger Brennstoffe durch Hydrierung eines aus Kohle und Schweröl bestehenden Gemisches (BILLWILLER-BERGIUS) sowie über Synthesegas ( $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ ) in Betrieb genommen werden. In diesem Artikel wird die Anlage für die Kohlenhydrierung eingehend beschrieben. CH. SCHWEIZER

662.763... *Die chemische Verarbeitung des Ferngases. 2. Teil.* H. SACHSSE, Chem.-Ing.-Techn. **21**, 129—35 (1949). — Da das Ferngas eine Reihe von wertvollen Bestandteilen enthält, die für die Verarbeitung auf Synthesegas (vgl. *Chimia* **3**, 92, 1949) zu schade sind, wird vorgeschlagen, zuerst eine vollständige Auftrennung des Ferngases durch Tieftemperaturdestillation nach LINDE vorzunehmen. Dabei können Stickstoff-Wasserstoff-Gemische für die Ammoniaksynthese, Äthan und Äthylen (von denen das erste ebenfalls auf Äthylen verarbeitet werden kann) ein kleiner Anteil höherer Kohlenwasserstoffe und Methan erhalten werden. Das Methan, dem Heizwert nach der umfangreichste Bestandteil des Ferngases, kann mit Sauerstoff einer Flammenreaktion unterworfen werden, die zum Acetylen führt. Dabei entsteht gleichzeitig ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff, das frei von Stickstoff ist und für die verschiedenartigen Kohlenoxyd-Wasserstoff-Synthesen herangezogen werden kann. CH. SCHWEIZER

665.54... *Antiklopfmittel.* H. A. BEATTY und W. G. LOVELL, Ind. Eng. Chem. **41**, 886—8 (1949). — Durch Zusatz von Antiklopfmitteln zu Benzin wird die langsame Oxydation am Ende der Verbrennungskette der Gase verhindert. Dadurch wird sowohl der Brennstoff wirksamer verbrannt als auch die Korrosion des Motors hintangehalten. Von den vielen vorgeschlagenen Antiklopfmitteln ist immer noch das Bleitetraäthyl das vorteilhafteste. Es wird zusammen mit Chlor- und Bromverbindungen verwendet, um einen Bleibeslag im Motor zu verhindern. Das andere metallhaltige Antiklopfmittel, welches ebenfalls im großen, aber nur für kurze Zeit und hauptsächlich in Europa, angewendet wurde, ist das Eisencarbonyl. Sein hauptsächlichster Nachteil war, daß es bei der Verbrennung Eisenoxyde ergab, welche die Maschinen außergewöhnlich rasch abnützten. Eine andere Klasse von Antiklopfmitteln sind aromatische Amine, wie Anilin und Xylidin; ihre Wirkung, die eine andersartige als die der metallhaltigen zu sein scheint, ist bedeutend geringer. Diese Antiklopfmittel wurden nur in geringen Mengen verwendet. Bleitetraäthyl wird meistens in einer Menge von etwa 1,5 cm<sup>3</sup> auf eine Gallone (3,7853 l) Benzin zugesetzt. Die durch Bleitetraäthyl erzeugte Klopfbarkeit hängt aber nicht nur von der verwendeten Menge, sondern auch von der Art des verwendeten Kohlenwasserstoffbrennstoffes und den im Motor herrschenden Bedingungen ab. Um die besten Resultate zu erzielen, ist deshalb eine Zusammenarbeit zwischen Motorenbauer, Brennstoffproduzent und Antiklopfmittelfabrikant erforderlich. CH. SCHWEIZER

665.54... *Beziehung zwischen Struktur und Wirksamkeit von Kupferdesaktivatoren.* R. W. WATSON und TH. B. TOM, Ind. Eng. Chem. **41**, 918—23 (1949). — Seitdem man

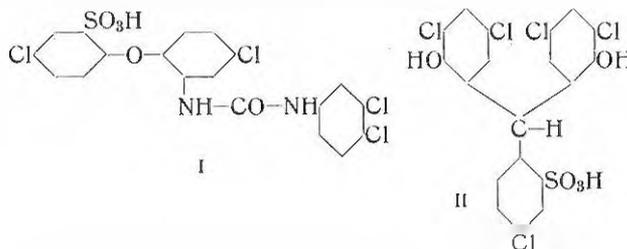
erkannt hat, daß Metalle, im besondern Kupfer, auf Kohlenwasserstoffe als Oxydationskatalysatoren wirken, setzt man dem Benzin auch sogenannte Metalldesaktivatoren zu. Als solche eignen sich ganz besonders Salicylaldehyd-1,2-diamin-Kondensationsprodukte und ihre Derivate sowie Dialkyldithiooxyamide. Sie binden das Kupfer als Koordinationskomplexe, so daß es seine Wirksamkeit als Ion verliert. Die Kupferwirkung durch diese Zusätze auszuschalten, soll sich als wirtschaftlicher erwiesen haben, als die Stabilisierung nur mit oxydationshemmenden Mitteln allein erreichen zu wollen. CH. SCHWEIZER

665.54... *Die Erscheinungen beim Altern von Schmierölen.* M. GRATZL, Technik **3**, 267—70 (1948); Ref. Chem.-Ing.-Techn. **21**, 152 (1949). — Das Altern der Schmieröle beruht auf Oxydationsvorgängen, Polymerisationen, Kondensationen und Krackungen der ungesättigten Anteile der Mineralöle unter dem Einfluß von Licht, Wärme, Metallen (Katalysatorwirkung) und Sauerstoff. Man wird aber diese ungesättigten Kohlenwasserstoffe nur bis zu einem gewissen Grade aus dem Schmieröl entfernen, da sie dem Öl eine höhere Haftfestigkeit am Metall verleihen. CH. SCHWEIZER

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

667.01.3... *Dermatitis beim Publikum, hervorgerufen durch neue Textilstoffe, Farbstoffe und Appreturmittel.* L. SCHWARTZ, Chem. Eng. News **27**, 1358—60 (1949). — Die wichtigsten Ursachen der Erzeugung von Hautentzündungen durch Tragen von Stoffen aus natürlichen oder synthetischen Fasern waren bisher Farbstoffe sowie Beiz- und Appreturmittel. In jüngster Zeit wurden in den USA solche Erscheinungen namentlich bei neuen synthetischen Harzen beobachtet, die als Ausrüstungsmittel angewendet werden. Vor der Verwendung neuer Produkte in der Ausrüstungsindustrie sollten diese deshalb auf ihre Ungiftigkeit und Reizlosigkeit geprüft werden. CH. SCHWEIZER

667.16... *Mottenschutz heute.* R. ZINKERNAGEL, Textil-Rdsch. **4**, 169—82, 212—6 (1949). — Unter den neuen Mitteln zur Appretur der Wolle nehmen jene, welche die Wolle mottenecht machen, einen ersten Platz ein. Hierfür kann man Kontaktgifte verwenden, wie DDT (vgl. DK 614.77), das für diesen Zweck unter dem Namen «Trix» in den Handel gelangt. Durch Aufspritzen als Lösung (Benzin) auf die Faser, erzielt man eine gute Schutzwirkung, die rund zwei Jahre anhält, aber nicht waschecht ist. Wasch- und walk-echte Imprägnierungen erhält man dagegen durch Verwendung gewisser farbloser Fraßgifte, die wie saure Farbstoffe auf die Wollfaser aufziehen (FIERZ-DAVID und MERIAN, Abriß der chemischen Technologie der Textilfasern, Basel 1948). Sowohl Mitin FF (I) als auch Eulan CN (II) und seine Nachfolger (wie Eulan SN, NK)



lassen sich in den Färbeprozess so einführen, daß ihre Anwendung keinen neuen Arbeitsprozeß verlangt.

CH. SCHWEIZER

667.16... *Die Herstellung wasserabstoßender Textilien mit chemischen Methoden, eine Literaturübersicht.* H. A. SCHUYTEN et al., *Textil Res. J.* **18**, 396 (1949); *Ref. Textil-Rdsch.* **4**, 228 (1949). — Anstelle von Kautschuklösungen, Paraffinemulsionen usw. verwendet man heute zum Wasserabstoßendmachen Derivate organischer Säuren. Ihre Anwendung beruht auf der Reaktion eines langkettigen Säureanhydrides, Halogenides oder anderen Säurederivates mit den Hydroxylgruppen der Cellulose oder Aminogruppe tierischer oder animalisierter Fasern. Auch die quaternären Stickstoffverbindungen bilden kommerziell eine sehr interessante Gruppe. Ihre Verwendbarkeit zur Erzielung wasserabstoßender Textilien beruht auf der Unbeständigkeit von quaternären Pyridinstickstoffverbindungen in der Gegenwart von Alkylhydroxydgruppen. Ferner finden Ester, Urethane, Amine, Amide, Aldehyde, polymere Verbindungen (die sich nachträglich in der Faser bilden), Äther, Cyanate usw. Verwendung. CH. SCHWEIZER

668.8... *Verschiedenartige Anwendungen von Farbstoffen.* I. P. GILL, *J. Soc. Dyers Colourists* **64**, 213 (1948); *Ref. Textil-Rdsch.* **4**, 233 (1949). — Absatzmöglichkeiten für Anilinfarbstoffe bestehen auch außerhalb des Textilgebietes. So werden öl- und wachslösliche Farbstoffe verwendet für Schuhcremen, Möbelpolituren, Carbonpapiere, Farbstifte, Kerzen, Motortreibstoffe, Seifen, Lebensmittel, Aluminiumfärberei, plastische Massen, Tinten, Holzbeizen. Auch die Medizin, Photographie und Kosmetik benötigen Farbstoffe. Ferner dienen sie zum Färben von Knöpfen, Siegellack, Zündhölzern und Schwämmen. Während des Krieges wurden Farbstoffe zum Färben der Auspuffgase von Flugzeugen verwendet. Die bekannte hohe Anfärbbarkeit des Wassers durch Fluorescein diente auf hoher See gestrandeten Fliegern zum Anfärben ihrer näheren Umgebung und so zum Erkennbarmachen für die sie suchenden Flugzeuge. Das gleiche Prinzip wurde verwendet zur Entdeckung von Undichtigkeiten in der den Kanal durchquerenden unterseeischen Treibstoffleitung. CH. SCHWEIZER

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

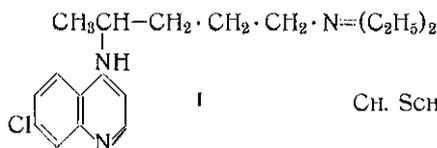
615.31... *Gibt es eine Gewöhnung an p-Aminosalicylsäure (PAS)?* H. HÜRNI, *Experientia* **5**, 128 (1949). — Im Gegensatz zu Streptomycin ergaben Versuche mit PAS an verschiedenen Stämmen des humanen Typus von *Mycobacterium tuberculosis* keine auf Angewöhnung beruhende Resistenz. CH. SCHWEIZER

615.32... *Herstellen und Lagern von Carotinkonzentrat.* M. L. MITCHELL et al., *Ind. Eng. Chem.* **41**, 570—2 (1949). — Um Carotinkonzentrate in feste Form überzuführen, namentlich zur Verabreichung an Haustieren, wird das Vermischen mit Leinsamenmehl vorgeschlagen, welches gleichzeitig eine gute stabilisierende Wirkung ausübt. CH. SCHWEIZER

615.46... *Neue Verwendungen von Nylon.* V. E. YARSLEY, *Times Rev. Ind.* **3**, Nr. 28, 44 (Mai 1949). — Als chirurgisches Nähmaterial wird Nylon vorgeschlagen, das sich durch glatte Oberfläche, große Zähigkeit, Unquellbarkeit und Sterilisierbarkeit in kochendem Wasser auszeichnet. Es kann in verschiedenen Farben geliefert werden, um die Identifizierung zu erleichtern. Ein anderer Nylontypus, der in Form eines durchsichtigen Films hergestellt wird, wurde kürzlich als Wundverband verwendet. Er gestattet den Durchtritt von Wasserdampf, so daß darunter die Haut nicht hermetisch abgeschlossen ist und dadurch nicht aufgeweicht wird. Die Durchsichtigkeit des Filmes gestattet

außerdem die Beobachtung der Wunde, ohne daß der Verband abgenommen werden muß. CH. SCHWEIZER

615.75... *Fabrikation von Chlorochin.* R. L. KENYON et al., *Ind. Eng. Chem.* **41**, 654—62 (1949). — In den USA wurde während des letzten Weltkrieges, ausgehend von m-Chloranilin, die Synthese von Aralen (Chlorochin, I) ausgebaut, das als Diphosphat zur Anwendung gelangt. Es soll von den bisher bekannten synthetischen Malariaabkämpfungsmitteln die beste Wirkung haben.



CH. SCHWEIZER

615.77... *Für Mensch und Tier unschädliche Insektenbekämpfung durch Stäubmittel auf Pyrethrinbasis.* U. S. I. *Chem. News*, Beil. zu *Chem. Eng. News* **27**, Nr. 21 (1949). — Die neuen Insektenbekämpfungsmittel, wie DDT, gehen durch Bestäuben des Viehs oder durch das Futter in die Milch über. Gegenwärtig herrscht namentlich in den USA eine gewisse Beunruhigung, daß durch Konsumieren solcher Milch das Insektizid im menschlichen, namentlich kindlichen Organismus bis zu einer schädlichen Konzentration angereichert werden könnte. Eine solche Gefahr scheint bei dem alten Insektenpulver aus Pyrethrum nicht zu bestehen, da es nach Anwendung im Stall in der Milch nicht nachgewiesen werden konnte. Seine Wirkung auf Fliegen und anderes Ungeziefer kann durch Zusatz von Piperonylbutoxyd erhöht werden. CH. SCHWEIZER

615.9... *Rückblick auf die gewerblichen Blasen- und Nierenschädigungen in der Basler Farbstoffindustrie.* A. MÜLLER, *Schweiz. med. Wschr.* **79**, 445—50 (1949). — Gewisse Zwischenprodukte der Farbstofffabrikation sind tumorregierend, vor allem das Anilin, das Benzidin, die Naphthylamine und ihre Homologen. Als Eintrittswege in den Körper kommen die Haut, der Magendarmkanal und die Atemwege in Betracht; die Haupteintrittspforten sind bestimmt die Atmungsorgane. Am Beispiel eines  $\beta$ -Naphthylaminbetriebes wird gezeigt, wie zehn Jahre nach dessen Eröffnung eine auffallende Vermehrung der Karzinome zu beobachten war. Das gab Veranlassung zu strengen Schutzmaßnahmen. In den Lokalen wurde alles Holzwerk durch Beton- und Eisenkonstruktionen ersetzt, um Staubansammlungen zu verhindern. Die Apparaturen wurden in neuen luftigen Gebäuden aufgestellt. Es wurde eine wirksame Ventilation und vollautomatischer Betrieb eingeführt, bei dem keine Staubentwicklung stattfinden kann. Auch die Fabrikationsmethoden wurden so geändert, daß gefährliche Phasen vermieden werden. Das  $\beta$ -Naphthylamin als Zwischenstufe wurde völlig ausgeschaltet. Das Benzidin wird in Form eines ungefährlichen salzsauren Salzes statt in freier Form als Base gewonnen und in feuchtem Zustand (Staubverhinderung) weiterverarbeitet. Seither haben sämtliche Unternehmungen im Basler Industriegebiet für ihre Arbeiter auch die periodische Kontrolle nach Bedarf eingeführt. Der Erfolg der technischen und namentlich ärztlichen Prophylaxe hat sich vor allem an den großen amerikanischen Serien gezeigt. Auch in England und Italien bessern sich die Verhältnisse. CH. SCHWEIZER

#### Kautschuk und Kunststoffe Caoutchouc et autres matières plastiques

675/678 + 679.5... *Symposium über Weichmachungsmittel.* *Ind. Eng. Chem.* **41**, 663—715 (1949). — Bekanntlich werden viele Hochpolymere nie allein verwendet, sondern nur zusammen mit Weichmachungsmitteln, wie Trikräsyli-

phosphat, Kampfer, Glycerintributyrat, Dioctylplitalat, Dibutylsebazat und viele andere. Die so erhaltenen Produkte stellen dann also keine reinen Hochpolymere dar, sondern Gemische dieser mit niedermolekularen Substanzen. Dieses Gebiet scheint noch weit davon entfernt zu sein, zum Abschluß zu gelangen, wie aus dem im Kreise der American Chemical Society gehaltenen Symposium hervorgeht. Nach Besprechung der Verwendung von Weichmachungsmitteln wurde die Verwendung von Oxyalkoholen, die Verwendung von Weichmachungsmitteln für polaren synthetischen Kautschuk, die Verwendung in Vinylchlorid-acetatharzen, das thermoplastische Verhalten von Celluloseacetat, die Polyvinylchlorid-Produkte, die Cellulose-acetat-butyrat-kunststoffe, das mit Weichmachungsmitteln behandelte Polyvinylchlorid und dessen Eigenschaften sowie das kautschukartige Lactopren EV behandelt.

CH. SCHWEIZER

675/678 + 679.5... *Verwendung von Weichmachungsmitteln.* W. A. WOODCOCK, Ind. Eng. Chem. **41**, 663—5 (1949). — Von den Weichmachungsmitteln wird verlangt, daß sie schwerflüchtig, wasserunlöslich, geruchlos und farblos sind sowie sich mit dem Hochpolymeren, dem sie zugesetzt werden, gut vertragen und eine gute Beständigkeit gegen Licht und Chemikalien aufweisen. Während des Krieges herrschte in den USA namentlich Nachfrage nach Weichmachern für Vinylpolymerisate. Die besten Resultate wurden mit Tri-2-äthyl-hexyl-phosphat (Trioctylphosphat) erzielt, das als «Flexol plasticizer TOF» bezeichnet wurde. Es ist sehr wasserbeständig und ergibt Produkte (z. B. Vorhänge für Duschen), die sich auch bei niedriger Temperatur leicht biegen lassen. Es stellt auch, wie andere Phosphate, einen ziemlich guten Feuerschutz dar. Dagegen hat es noch den Nachteil, daß es in gewissen Lacküberzügen wandert und diese zerstört.

CH. SCHWEIZER

677.47... *Neue und verschiedenartige Verwendungen von Nylon.* V. E. YARSLEY, Times Rev. Ind. **3**, Nr. 28, 44 (Mai 1949). — Den größten Absatz findet Nylon immer noch als wohlfeiler Konkurrent der Naturseide. Daneben ist es auch für tierische Borsten ein vollwertiger Ersatz geworden; Malerpinsel aus Nylonborsten sind sogar haltbarer und ergeben einen glatteren Anstrich als solche aus Naturborsten. Da Nylon in Wasser praktisch unquellbar ist, wird es unter dem Namen «Luron» auch für Angelschnüre und Fischnetze verwendet. Das für Tennisracketbespannung verwendete «Servon» ist ebenfalls ein Nylonprodukt und zeichnet sich vor den bisher gebrauchten Darmsaiten durch höhere Abscheuerfestigkeit und Indifferenz gegen Regen und Feuchtigkeit aus. Aus Nylon

wird auch chirurgisches Nähmaterial und Verbandstoff (vgl. unter DK 615.46) hergestellt. CH. SCHWEIZER

678... *Guayulkautschuk.* P. J. ALLEN und R. EMERSON, Ind. Eng. Chem. **41**, 346—65 (1949). — Eine Verbesserung des Guayulkautschuks konnte erzielt werden, indem man die Guayulpflanzen vor dem Auspressen einer mikrobiologischen Röste unterwarf. CH. SCHWEIZER

679.56... *Theorien und Tatsachen über Alkyde.* K. E. EARHART, Ind. Eng. Chem. **41**, 716—25 (1949). — Die Alkydharze sind Polyester, welche durch Einwirkung von mehrbasischen organischen Säuren auf mehrwertige Alkohole entstehen. Von den Säuren spielt immer noch die zweibasische Phthalsäure bzw. das Phthalsäureanhydrid die erste Rolle. Von den andern zweibasischen Säuren kommen aus verschiedenen Gründen, namentlich aber wegen der Kosten, nur die Maleinsäure und die mit ihr stereoisomere Fumarsäure praktisch in Betracht. Von den mehrwertigen Alkoholen steht Glycerin an erster Stelle, während Pentaerythrit für einige Sonderfälle verwendet wird. Mit dem sechswertigen Alkohol Sorbit werden Versuche gemacht. Die Alkydharze werden meistens mit Fettsäuren aus pflanzlichen Ölen, mit Harz sowie auch mit andersartigen Kunstharzen modifiziert. CH. SCHWEIZER

679.56... *Anwendung von Alkyden und Polyestern.* E. M. BEAVERS, Ind. Eng. Chem. **41**, 738—40 (1949). — Esterharze werden namentlich in der Anstrichtechnik verwendet. Fadenförmige Polyester ergeben auch Möglichkeiten zur Verwendung als kautschukartige Stoffe, Fasern, Schmiermittel und Preßpulver. CH. SCHWEIZER

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

631.84... *Einfluß der Stickstoffdüngung auf den Ascorbinsäuregehalt grüner Pflanzen.* B. ÅBERG, I. EKDAHL, Physiol. Plantarum **1**, 290—329 (1948); Ref. Chem. Abstr. **43**, 3552 (1949). — Spinat, Lattich, Radieschen, Kohl, Tomaten, Weizen und Petersilie wurden in Erdkulturen mit Ammoniumnitrat als Stickstoffquelle gezüchtet. Dabei wurde im allgemeinen festgestellt, daß bei hohen Stickstoffgaben der Ascorbinsäuregehalt der jungen Blätter niedriger war als bei suboptimalen Stickstoffzusätzen. Während der Entwicklungsperiode ist eine Zunahme des Ascorbinsäuregehaltes in den Blättern festzustellen.

W. A. SMITH / CH. SCHWEIZER

### Economie Wirtschaft Economia

#### Schweizerische chemische Industrie

Die schweizerische chemische Industrie hatte in den Monaten Juni und Juli 1949 folgende Exporte zu verzeichnen:

Warengruppe	Exportwerte in 1000 Franken	
	Juni 1949	Juli 1949
a) Apotheker- und Drogeriewaren	19 302	17 064
b) Chemikalien *	6 087	4 961
c) Farbwaren	17 475	21 270
d) Technische Fette, Öle usw.	967	734
Total	43 831	44 029
Zum Vergleich 1948	53 207	43 863

\* ohne Zollpositionen 1084—7

Die Gegenüberstellung der Exporte im ersten Semester 1948 und im gleichen Zeitraum des laufenden Jahres ergibt folgendes Bild:

Warengruppe	1. Semester 1948 1. Semester 1949	
	Exportwerte in 1000 Franken	
a) Apotheker- und Drogeriewaren	92 333	108 086
b) Chemikalien *	42 306	35 871
c) Farbwaren	124 698	105 112
d) Technische Fette, Öle usw.	5 433	6 567
Total	264 770	255 636

\* ohne Zollpositionen 1084—7

Das seinerzeit für die Periode vom 1. September bis 31. Dezember 1948 abgeschlossene und bereits einmal um vier Monate verlängerte Abkommen über den Waren- und Zahlungsverkehr mit Ägypten ist, rückwirkend auf den 1. Mai 1949, um weitere sechs Monate bis zum 31. Oktober 1949 verlängert worden. Die der chemischen Industrie für diesen Zeitraum zur Verfügung stehenden Exportkontingente betragen 6,3 Millionen Franken, was ziemlich genau einem Drittel des gesamten Exportvolumens entspricht.

Mit Norwegen ist ein neues Abkommen über den Waren- und Zahlungsverkehr für den Zeitraum vom 1. Juli 1948 bis 30. Juni 1950 abgeschlossen worden. Da die Einfuhr norwegischer Waren in die Schweiz in letzter Zeit auf einen Bruchteil der früheren Importschätzungen zurückgegangen ist und Norwegen im Verhältnis zum gegenseitigen Warenverkehr sehr große Finanzverpflichtungen gegenüber unserem Lande hat, war eine Reduktion der schweizerischen Ausfuhr unvermeidlich. Die schweizerischen Exportkontingente betragen für die neue Vertragsperiode 22,5 Millionen Franken, was gegenüber dem abgelaufenen Vertragsjahr einer Kürzung um ein Viertel gleichkommt. Der Anteil der Chemie beträgt 2,7 Millionen Franken oder 12%. Die vertraglichen Kontingente wurden vorläufig nur zu zwei Dritteln freigegeben; ob der restliche Drittel den Exporteuren ebenfalls zur Verfügung gestellt werden kann, hängt von der Entwicklung des Waren- und Zahlungsverkehrs und der norwegischen Devisensituation ab.

Am 25. Juni 1949 ist in Warschau eine neue Vereinbarung über den polnisch-schweizerischen Waren- und Zah-

lungsverkehr unterzeichnet worden. Ein weiteres Abkommen regelt die Entschädigung schweizerischer Interessen, welche durch die in Polen erfolgte Nationalisierung privaten Eigentums und durch andere polnische Maßnahmen betroffen worden sind. In bezug auf den Warenverkehr sind die von unserer Delegation erreichten Fortschritte unverkennbar. Gegenüber den insgesamt 21 Positionen der früheren Vertragsperiode enthält die neue schweizerische Exportliste 51 Kontingente, die zudem präziser umschrieben sind und in vermehrtem Maße einzelne bestimmte Waren oder Warenkategorien betreffen. Die vorgesehene schweizerische Gesamtausfuhr von 60 Millionen Franken für die Periode vom 1. Juli 1949 bis 30. Juni 1950 umfaßt Chemiekontingente in der Höhe von 10,5 Millionen Franken, was einem Anteil von 18% entspricht. Unter dem Titel der Entschädigung schweizerischer Interessen in Polen wird dieses Land einen Globalbetrag von 53,5 Millionen Franken entrichten. Der Betrag soll im Zeitraum von dreizehn Jahren, beginnend am 1. Januar 1951, an die Schweiz überwiesen werden. Die zuständigen schweizerischen Behörden werden die eingehenden Mittel auf die Gläubiger zu verteilen haben.

Neue Vereinbarungen über den Waren- und Zahlungsverkehr sind schließlich mit Österreich getroffen worden. Die Schweiz wird in der Zeit vom 1. August 1949 bis 31. Juli 1950 für insgesamt 78 Millionen Franken Waren nach Österreich exportieren. Davon entfallen rund 26% oder 20 Millionen Franken auf die chemische Industrie.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

**Nouveaux brevets suisses    Neue Schweizer Patente    Nuovi brevetti svizzeri**

**Elektrochemie**

*1. Galvanische Metallüberzüge*

*Westinghouse Electric & Manufacturing Company, East Pittsburgh (USA):*

**HP 255 106** (10. 10. 45). Galvanisierverfahren, bei welchem ein pulsierender Gleichstrom Anwendung findet, der zwischen einem Maximal- und einem Minimalwert schwankt, wobei der Minimalwert der Stromdichte den für die Galvanisierung bei konstantem Gleichstrom zulässigen Maximalwert der Stromdichte nicht übersteigt. Der pulsierende Gleichstrom kann erhalten werden, indem ein konstanter Gleichstrom des genannten Minimalwertes von einem pulsierenden Gleichstrom überlagert wird, dessen Maximalwert mindestens das Doppelte des konstanten Gleichstromes beträgt. Diese Arbeitsweise ermöglicht eine Verkürzung der Galvanisationsdauer, ohne daß eine Verschlechterung der abgeschiedenen Metallschicht eintritt.

*United Chromium, Inc., New York (USA):*

**HP 255 421** (17. 2. 45). Verfahren zur Erzeugung rissiger, galvanischer Chromüberzüge (insbesondere auf Gegenständen, die einer Abnutzung durch Reibung unterworfen sind). Man läßt eine Lösung, welche Chrom angreift (dreiwertige Chromsalze oder Chromsäure enthaltende Lösungen von Salzsäure, Schwefelsäure u. a.), so lange auf einen galvanischen Chromüberzug chemisch einwirken, bis sich darin ein Rißnetz gebildet hat. Vor der Behandlung mit der das Chrom angreifenden Lösung kann der Überzug durch kathodische elektrolytische Behandlung aktiviert werden.

**HP 255 708** (7. 5. 45). Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Kupfer mit einem Bade, das komplexe Kupferpyrophosphatreste der Formel  $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ , Nitratreste ( $\text{NO}_3^-$ ) und einen zwischen 6,5 und 8,0 liegenden pH-Wert besitzt. Die  $\text{NO}_3^-$ -Reste verhindern die Bildung von Wasserstoff an der Kathode und erlauben eine höhere Stromdichte.

ferpyrophosphatreste der Formel  $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ , Nitratreste ( $\text{NO}_3^-$ ) und einen zwischen 6,5 und 8,0 liegenden pH-Wert besitzt. Die  $\text{NO}_3^-$ -Reste verhindern die Bildung von Wasserstoff an der Kathode und erlauben eine höhere Stromdichte.

*The Mond Nickel Company Limited, London:*

**HP 258 597** (23. 10. 46). Verfahren zur Erzielung einer guten Verbindung zwischen einer Nickeloberfläche und darauf elektrolytisch niedergeschlagenem Nickel. Vor dem elektrolytischen Niederschlagen des Nickels wird die Nickeloberfläche in einem wässrigen Bade, welches mindestens 10 g Schwefelsäure und 0,5–30 g Cupriionen per Liter enthält, anodisch behandelt.

**HP 258 854** (23. 10. 46). Verfahren zur Erzielung einer guten Verbindung zwischen einer Nickeloberfläche und darauf elektrolytisch niedergeschlagenem Nickel. Vor dem elektrolytischen Niederschlagen des Nickels wird die Nickeloberfläche in einem wässrigen, sauren Bade behandelt, welches mindestens 9 g Chlorionen und 0,5–30 g Cupriionen per Liter enthält. Die Behandlung kann beschleunigt werden, indem ein elektrischer Strom durch das saure Bad geleitet wird, wobei die Nickeloberfläche als Anode geschaltet ist.

*2. Anodisches Glänzen und Polieren von Metallen*

*Agma Aktiengesellschaft, Vaduz (Liechtenstein):*

**HP 256 850** (19. 9. 44). Verfahren zum elektrolytischen Glänzen von Aluminium und seinen Legierungen in einer alkalischen Lösung, die eine Verbindung eines Nichtmetall-

les mit einem Atomgewicht zwischen 28 und 32 (Phosphat, Fluosilikat) enthält.

*Société Française Hispano-Suiza S. A., Bois-Colombes (Frankreich):*

**HP 258 595** (28. 2. 46). Verfahren zur Verbesserung des Oberflächenzustandes von Metallteilen (insbesondere von der Reibung ausgesetzten Motorenteilen) durch anodisches Polieren in einem sauren Bade (enthaltend Chromsäure und Phosphorsäure).

### 3. Aluminiumherstellung

*Ladislav Szegö, Budapest (Ungarn):*

**HP 251 311** (1. 4. 43). Einrichtung zur Herstellung von Aluminium durch Schmelzflußelektrolyse mit mehreren in Reihe geschalteten Zellen. Mit Ausnahme einer Endzelle steht das flüssige Aluminium einer jeden Zelle mit der Kohleanode der Nachbarzelle in direkter elektrischer Berührung. Diese Anordnung vermindert die Spannungsverluste in den Zellen und damit den Energieverbrauch.

*Compagnie de Produits Chimiques et Electrometallurgiques Alais, Froges et Camargue, Paris:*

**HP 257 787** (26. 8. 46). Zelle zur Raffination von Aluminium nach dem Dreischichtenverfahren. Die Stromzufuhr zur oben befindlichen Kathodenschicht der Zelle erfolgt über eine Masse aus raffiniertem Aluminium, die sich in einem Behälter seitlich außerhalb der Zelle befindet und durch einen die Zellenwand durchsetzenden Kanal mit der Kathodenschicht verbunden ist. Über der Zelle ist eine wärmeisolierende Haube angebracht, welche eine erhebliche Verminderung der Wärmeverluste bewirkt. Um die Zelle in Betrieb zu setzen, kann die Haube entfernt und eine bisher übliche Graphit-Elektroden-Anordnung eingesetzt werden.

## Metallurgie

### 1. Eisen und Stahl

a) Herstellung unter Anwendung eines Windes, der einen höheren Sauerstoffgehalt als Luft aufweist

*Gesellschaft der Ludw. von Roll'schen Eisenwerke AG., Gerlafingen (Schweiz):*

**HP 254 584** (13. 1. 47). Verfahren und Vorrichtung zur Verhüttung von Eisenerz. Der Brennstoff wird getrennt von den übrigen Möllerbestandteilen in den geschlossenen Schachtofen eingeführt und das Erz (eventuell auch weitere Möllerbestandteile) vor dem Einfallen in den Ofen durch Verbrennung des im Ofen entstehenden Reduktionsgases erhitzt. Der Brennstoff kann an der Gicht, die übrigen Bestandteile können seitwärts (durch einen Drehofen) in den Schachtofen eingeführt werden.

**HP 254 586** (17. 1. 47). Verfahren und Ofen zum Verhütten von Eisenerz. Dem im offenen Schachtofen entstehenden Reduktionsgas wird innerhalb der Beschickung unterhalb der Gicht Sekundärwind (der wiederum aus einem sauerstoffreicheren Gas als Luft bestehen kann) zugeführt. Dadurch kann bewirkt werden, daß CO zu CO<sub>2</sub> verbrennt, ehe das Reduktionsgas die Beschickung verläßt.

**HP 254 587** (21. 1. 47). Verfahren zur Herabsetzung der Temperatur an den Windformen von Verhüttungsöfen. Man führt mit dem sauerstoffreichen Wind Wasser (in Form von Dampf oder Nebel, oder durch Einspritzen von flüssigem Wasser in die Windformen) in den Ofen ein.

**HP 254 589** (21. 1. 47). Verfahren zur Überführung von Roheisen in Stahl. Der Konverter wird mit einem Wind geblasen, dessen Sauerstoffgehalt höher als in Luft ist. Die Temperatur kann durch Zusatz von Schrott (eventuell auch Erz) herabgedrückt werden. Auch Zusatz von Wasserdampf oder -nebel ist möglich.

**HP 254 590** (21. 1. 47). Verfahren zur Herstellung von Stahl. Man geht von einem kieselsäurereichen Erz aus und stellt unter Entfernung von Schwefel als Siliciumsulfid ein siliciumreiches Roheisen her, das man durch Frischen in Stahl überführt. Die hohe Temperatur, welche im mit sauerstoffreichem Wind betriebenen Niederschachtofen herrscht, ermöglicht, den gesamten Schwefel als Siliciumsulfid aus dem Ofen abziehen zu lassen. Ein Kalkzusatz ist nicht notwendig, da auch Schlacken mit höherem Schmelzpunkt verarbeitet werden.

**HP 254 860** (6. 3. 47). Verfahren zur Herstellung von Eisen durch unmittelbares Verhütten von feinstückigen bis pulverigen Eisenerzen auf einem Herdofen mit an Sauerstoff angereicherter Luft.

**HP 255 153** (23. 1. 47). Verfahren zur Verhüttung von Eisenerzen im Sauerstoff Niederschachtofen. Feinstückige Kohle und feinstückige Möllerbestandteile werden vor Eintritt in den Schachtofen einer Erhitzung bis zum Zusammenbacken unterworfen. Diese Erhitzung kann in einem Drehofen erfolgen, der dem Niederschachtofen unmittelbar angeschlossen ist.

**HP 255 155** (23. 1. 47). Verfahren zur Herstellung von Stahl. Aus Mineralien, die neben Eisenoxyd noch das Oxyd eines Elementes mit höherer Verbrennungswärme (Silicium oder Aluminium) enthalten, wird im Sauerstoff-Niederschachtofen ein Roheisen erzeugt, welches einen Gehalt von bis zu 30 % an diesem Element aufweist. Dieses Roheisen wird alsdann mit einem Eisenoxyd gefrischt.

**HP 255 156** (5. 3. 47). Verfahren zum Frischen von Roheisen im Herdraum eines Herdofens. Das Bad wird mindestens zum größten Teil durch die Verbrennung der Eisenbegleiter mit dem sauerstoffreicheren Gas als Luft erhitzt. Bei dieser Arbeitsweise können die umfangreichen Einrichtungen eines SIEMENS-MARTIN-Ofens, insbesondere die Kammern, vollständig wegfallen.

b) Andere Herstellungsverfahren

*Gesellschaft der Ludw. von Roll'schen Eisenwerke AG., Gerlafingen (Schweiz):*

**HP 254 583** (9. 1. 47). Verfahren zur Verhüttung von Erz im offenen elektrischen Ofen. Unterhalb der Gicht wird Luft zugeführt, um das aufsteigende Reduktionsgas zu verbrennen, wobei die Verbrennungswärme an die herabströmende Beschickung abgegeben wird.

**HP 254 585** (13. 1. 47). Verfahren zum Entschwefeln beim Verhütten von Eisenerz durch Beseitigung des Schwefels in Form von Siliciumsulfid. An der Gicht wird eine solche Temperatur (beispielsweise 500—700 °C) eingehalten, bei welcher das Siliciumsulfid in Form eines Rauches mit dem Reduktionsgas abzieht.

**HP 255 152** (23. 1. 47). Verfahren zum Verhütten von oxydischen Erzen im Niederschachtofen. Der mit Gaskohle versetzte Möller wird dem Schachtofen durch einen Drehofen zugeführt, in dem das Reduktionsgas aus dem Niederschachtofen mindestens teilweise verbrennt. Die aus dem Drehofen abziehenden Destillationsprodukte der Gaskohle werden abgeschieden. Dem Niederschachtofen kann zusätzlich Magerkohle zugeführt werden.

**HP 255 154** (6. 5. 47). Verfahren zur Verhüttung in Schachtofen mit offener Gicht. Das Ofengas wird unterhalb der Beschickungsoberfläche abgesaugt. Bei dieser Arbeitsweise wird das Arbeiten auf der Gichtbühne nicht mehr durch die Hitze der verbrennenden Gase gestört; das abgesaugte Ofengas kann in geeigneter Weise verwendet werden.

*Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie., Baden:*

**HP 251 859** (24. 1. 47). Verfahren und Einrichtung zur Erzeugung von Roheisen. Das aus dem elektrischen Roheisenofen stammende ( $\text{CO}_2$ -arme) Gas wird einem Eisenschwamm erzeugenden Ofen zugeleitet und das Abgas aus diesem Ofen wird für die Herstellung eines carbonatfreien Möllers für den Roheisenofen verwendet. Die Erzeugung von Roheisen in Verbindung mit der Erzeugung von Eisenschwamm ermöglicht die Verhüttung von Eisenerzen sehr verschiedener Qualität und einen wirtschaftlichen Kohlenverbrauch.

*Jean-Charles Fourmanoit, Brüssel (Belgien):*

**HP 258 897** (15. 1. 47). Verfahren zur Herstellung von Stahl. Zum Aufkohlen des Eisens wird gebrannter Kalk verwendet, in dessen Masse Kohlenstoff gleichmäßig verteilt ist (z. B. gebrannter Kalk, der unter Vakuum mit Bitumen oder Teer imprägniert wird).

*Diffusion Alloys Limited, London:*

**HP 258 915** (15. 3. 46). Verfahren zum Eindiffundieren von Metallen in Eisen oder Stahl durch Erhitzen des Eisens oder Stahls auf eine Temperatur von mindestens  $700^\circ\text{C}$  in einer Stickstoff-, Wasserstoff- und Chlor enthaltenden Atmosphäre (z. B. aus Chlorkalk und Ammoniak oder Methylaminchlorhydrat) in Gegenwart mindestens eines unter diesen Bedingungen eindiffundierenden Metalles (beispielsweise Chrom, Vanadium, Wolfram oder Aluminium).

c) Spezielle Eisen- und Stahlegierungen

*Solvay & Cie., Brüssel (Belgien):*

**HP 254 588** (30. 8. 46). Korrosionsbeständige Eisenlegierung, enthaltend 12–25 % Chrom, 2–6 % Nickel, 3–6 % Molybdän und 2–7 % Kobalt. Nach Erhitzen auf  $1100^\circ\text{C}$  und Abschrecken in Wasser weist eine 18 % Cr, 4 % Ni, 4 % Mo und 4 % Co enthaltende Legierung eine Festigkeit von 60–80  $\text{kg/mm}^2$ , eine Dehnung von 35–45 % und einen Izod-Wert von über 14  $\text{mkg}$  auf.

*Firth-Vickers Stainless Steels Limited, Sheffield (Großbritannien):*

**HP 257 159** (26. 4. 46). Stahlegierung mit hohem Kriechwiderstand, insbesondere für bis gegen  $800^\circ\text{C}$  arbeitende Maschinenteile, enthaltend höchstens 1,5 % Kohlenstoff, 15,0–25,0 % Nickel, 12,0–20,0 % Chrom, 2,0–6,0 % Molybdän, 2,0–6,0 % Kupfer und 0,25–2 % Titan.

*Gebr. Böhler & Co. Aktiengesellschaft, Wien:*

**HP 258 896** (19. 12. 46). Schnelldrehstahl mit hoher Warmfestigkeit und Schneidhaltigkeit, enthaltend Stickstoff, der mindestens teilweise an ein im Stahl schwer lösliches Nitrid bildendes Element der 3. oder 4. Gruppe des periodischen Systems (Titan, Zirkonium, Aluminium) gebunden ist. Der an das Nitrid gebundene Stickstoffgehalt kann 0,002–0,1 % betragen und eine Erhöhung der Standzeit um mehr als 50 % bewirken.

2. Aluminium

*A/S Ardal Verk, Oslo (Norwegen):*

**HP 255 157** (17. 7. 46). Verfahren zur Gewinnung von Aluminium. Aluminiummetall enthaltendes Material wird mit einer Salzschmelze behandelt, welche ein Aluminiumhalogenid ( $\text{AlCl}_3$ ) enthält, das bei Reaktion mit dem Aluminium ein Aluminium-Subhalogenid ( $\text{AlCl}$ ) bildet, woraus alsdann bei Temperaturerniedrigung Aluminiummetall ausgeschieden wird. Aus unreinen Ausgangsmaterialien (Hüttenaluminium, Aluminiumabfällen, technischen Aluminiumlegierungen) kann sehr reines Aluminium (99,85–99,98 %) erhalten werden.

*International Alloys Limited, Slough (Großbritannien):*

**HP 255 758** (19. 4. 45). Verfahren zur Gewinnung von Aluminium durch Einwirkenlassen von ein Halogen enthaltenden Dämpfen auf eine erhitze, Aluminium enthaltende Masse (unreines Aluminium oder Aluminiumlegierungen, insbesondere mit Si und Fe) und Abkühlen des erhaltenen gasförmigen Produktes. Bei dieser Arbeitsweise können auch leichtflüchtige Aluminiumhalogenide (wie  $\text{AlCl}_3$  oder  $\text{AlBr}_3$ ) Anwendung finden, wobei eine Abscheidung des Aluminiums ohne Mitkondensation des Halogenids möglich wird.

*Rolls Royce Limited, Derby (Großbritannien):*

**HP 257 786** (7. 2. 47). Aluminiumlegierung, enthaltend 1–3,5 % Magnesium und 0,2–2,0 % Silber. Der Silberzusatz ergibt gute Widerstandsfähigkeit gegen Korrosion; beim Altern wird eine Erhöhung der Brinellhärte von beispielsweise 45 auf 85 und eine Festigkeit von ca. 29  $\text{kg/mm}^2$  bei 22 % Dehnung erreicht.

**HP 257 799** (16. 9. 46). Verfahren zur Wärmebehandlung einer 5,0–7,0 % Kupfer, 0,01–0,5 % Titan, 0,01–1,0 % Mangan und zusammen höchstens 0,8 % Silicium und Eisen enthaltenden Aluminiumlegierung durch Glühen (Homogenisierung) bei  $535$ – $545^\circ\text{C}$ , Abschrecken in Wasser von einer Temperatur zwischen 37 und  $100^\circ\text{C}$  und Altern zwischen 200 und  $250^\circ\text{C}$ .

3. Magnesium

*Société d'Etude pour l'Industrie du Magnésium, Paris:*

**HP 254 310** (4. 5. 45). Verfahren zur Herstellung von flüchtigen Metallen, insbesondere Magnesium. Die Metaldämpfe werden in einer beweglichen Kammer erzeugt und in einer feststehenden Kammer kondensiert. Das Bewegen (Drehen oder Schwingen) der Kammer ermöglicht eine gute Durchmischung der Ausgangsstoffe, eine gleichmäßigere Erhitzung und eine raschere Bildung der Metaldämpfe.

*J. Stone & Company Limited, Deptford (Großbritannien):*

**HP 257 160** (8. 11. 46). Verfahren zur Herstellung von geschmolzenen Magnesiumlegierungen für Spritzguß. Man setzt Beryllium (0,01–0,10 %) zu, um die Oxydierbarkeit herabzusetzen, und verwendet einen Tiegel mit zwei unten verbundenen Abteilen, wobei nur der Inhalt eines Abteils durch eine Flußmittelschicht abgedeckt ist.

*Dominion Magnesium Limited, Toronto (Canada):*

**HP 258 899** (12. 10. 45). Verfahren zur Herstellung von Magnesium durch Erhitzen von Magnesiumoxyd und Ferrosilicium unter vermindertem Druck in einer metallenen Retorte. Am aus dem Ofen herausragenden Ende der Retorte befindet sich eine Anordnung von Prallplatten, die die Kondensation des Magnesiums erleichtern.

## 4. Andere Nichteisenmetalle

*Per Gunnar Brundell, Vänersborg,  
und Stig Harald Tjernström, Vargön (Schweden):*

HP 254 861 (26. 1. 46). Verfahren zur Gewinnung von mindestens einem der Metalle der Gruppen Va und VIa des periodischen Systems (insbesondere Vanadium) aus Kohlenstoff oder reduzierend wirkende Kohlenstoffverbindungen und Sulfidschwefel enthaltendem Tonschiefer, wobei das Schiefermaterial einem reduzierenden Schmelzen unterworfen wird, so daß eine Silikatschmelze und ein darunter liegender, hauptsächlich aus Eisen bestehender Metallfluß, der die genannten Metalle enthält, gebildet wird. Vor dem reduzierenden Schmelzen wird unter Luftzutritt erhitzt, um einen Teil des kohlenstoffhaltigen Materials zu verbrennen und einen Teil des Schwefels in oxydische Schwefelverbindungen überzuführen.

*Imperial Chemical Industries Limited, London:*

HP 256 599 (6. 4. 46). Verfahren zur Herstellung von korrosionsbeständigen Gegenständen aus einer Kupferlegierung. Es wird ein mindestens 95 %  $\alpha$ -Phase aufweisendes Aluminiummessing, welches 1—8 % Al, 5—30 % Zn und 0,05—1 % Cr enthält, verwendet und oberhalb 700 °C einer Lösungsglühung unterworfen, worauf derart rasch abgekühlt wird, daß das Chrom in der festen Lösung bleibt.

HP 258 914 (31. 12. 45). Verfahren zur Wärmebehandlung von Metallen oder deren Legierungen. Die metallischen Werkstoffe werden gegen eine oxydierende Einwirkung auf deren Oberfläche durch ein Alkalimetallhydrid geschützt. Insbesondere geeignet bei mehrere Tage erfordernden Wärmebehandlungen in einem abgeschlossenen Behälter.

*Rolls Royce Limited, Derby (Großbritannien):*

HP 257 800 (7. 2. 47). Verfahren zur Wärmebehandlung von Nickellegierungen mit mindestens 5 % Chrom, welche einer Ausscheidungshärtung fähig sind. Vor der die Ausscheidungshärtung bewirkenden Wärmebehandlung erfolgt eine Erwärmung auf eine Temperatur zwischen 650 und 895 °C (während 5—30 Stunden). Es wird eine Erhöhung der Kriechfestigkeit erreicht.

*N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Niederlande):*

HP 259 528 (6. 2. 46). Verfahren zum Härten von Gegenständen aus einer Legierung (insbesondere Kupfer- oder Silberlegierung) durch Eindiffundieren eines Nichtmetalles (Sauerstoff, Stickstoff). Zwecks Verminderung der Zerbrechlichkeit von wenigstens einem Teil des Gegenstandes besteht dieser Teil aus höchstens einer kleinen Anzahl von Einzelkristallen. Nach der Härtung (Eindiffundieren von Sauerstoff) ist ein Walzen oder Ziehen möglich.

## 5. Pulvermetallurgie

*Standard Telephon und Radio AG., Zürich:*

HP 257 798 (11. 9. 46). Verfahren zur Herstellung magnetischer Gegenstände durch Pressen und Sintern eines 30—70 % Eisen und 30—70 % Kobalt enthaltenden Pulvers. Durch Wärmebehandlung in einem magnetischen Felde kann die maximale Permeabilität noch vergrößert werden.

HP 258 367 (14. 9. 46). Verfahren zur Herstellung von Pulver aus magnetischem Material. Das Material (Siliciumeisen) wird unter Zusatz eines Versprödungsmittels (Eisensulfid) zu höchstens 20 mm dicken Platten gegossen, die so schnell abgekühlt werden, daß eine feinkörnige kristalline Struktur entsteht. Um eine noch feinere Kornstruktur

zu erzielen, kann bei Rekristallisationstemperatur abgeschreckt werden. Die Platten können in einer Hammermühle gebrochen und in einer Kugelmühle zu feinem Pulver zermahlen werden.

## 6. Schutzüberzüge auf Metallen

*Durand & Huguenin AG., Basel:*

HP 255 710 (21. 1. 47) und HP 258 309 (10. 4. 47). Verfahren zur Erhöhung des Farbstoffaufnahmevermögens bzw. des Aufnahmevermögens für Weißpigmente von oxydischen Schutzschichten auf Aluminium und dessen Legierungen. Die oxydische Schutzschicht wird vor dem Färben bzw. dem Einlagern des Weißpigmentes mit der wässrigen Lösung einer sauerwirkenden Substanz (anorganische und organische Säuren oder Salze, wie Natriumbisulfat oder Aluminiumchlorid) behandelt.

HP 258 308 (26. 10. 46). Verfahren zum Färben eines oxydischen Films auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen mit Estersalzen von Leukoküpenfarbstoffen der Indigoreihe in Gegenwart eines hydrolysierten Kollagens (Leim, abgebauter Leim, Gelatine).

*Dr. ing. Franco Vannotti, Lugano:*

HP 253 719 (23. 2. 45). Verfahren zur Herstellung eines für die Herstellung von Konservendüchsen geeigneten Eisenbleches, durch Behandeln in einem Salzsäure und Alkaliphosphat enthaltenden Bade, alsdann in einem alkalischen Bade, Trocknen und Überziehen mit einer Lackschutzschicht (Kopal, Leinölfirnis).

*Anton Jenny, Nidau (Bern):*

HP 255 979 (19. 3. 46). Verfahren zur Herstellung eines hitzebeständigen Rostschutzüberzuges auf Gegenständen aus Eisen und Stahl durch Aufspritzen von Aluminium oder Aluminiumlegierungen, wobei die Gegenstände während und nach dem Metallisieren eine Temperatur von mindestens 250 °C aufweisen, so daß der aufgespritzte Belag sich mindestens teilweise mit der Unterlage legiert. Nach dem Metallisieren können die Gegenstände bis auf 750 °C erhitzt werden. Es resultiert insbesondere eine sehr gute Haftung des Überzuges.

*American Chemical Paint Company, Ambler (USA):*

HP 259 454 (26. 8. 46). Verfahren zur Herstellung von Überzügen auf Aluminium und Aluminiumlegierungen durch Einwirkung einer wässrigen Lösung, die Phosphat-, Chromat- und Fluorionen und einen pH-Wert zwischen 1,6 und 2,2 aufweist, wobei das Verhältnis F : CrO<sub>3</sub> zwischen 0,135 und 0,405 liegt. Die Überzüge besitzen gute Haft- und Korrosionsfestigkeit.

*Westinghouse Electric Corporation, East Pittsburgh (USA):*

HP 259 830 (17. 3. 47). Verfahren zur Herstellung von korrosionsbeständigen Phosphatdeckschichten auf Metalloberflächen (Eisen, Zink, Cadmium und deren Legierungen). Vor dem Auftragen der Deckschicht wird die Metalloberfläche durch Auftragen einer wässrigen Lösung eines Dialkalimetallphosphates und eines wasserlöslichen Salzes eines Metalles der Gruppe IV b des periodischen Systems der Elemente (Blei, Zinn) aktiviert.

W. TSCHUDI

## Korrigenda

Chimia 3, 88 (1949), I. Spalte, 3. Zeile, muß es heißen: 5,8-Dioxy-1,4-Naphtochinon, und nicht: 7,8-Dioxy-1,4-Naphtochinon.

E. HERZOG

## Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie des Acetylens und Kohlenoxyds

VON WALTER REPPE

Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen am Rhein

Herr Direktor Dr. W. REPPE sprach am 11. und 12. Juli vor der Basler Chemischen Gesellschaft über «Fortschritte auf dem Gebiet der Chemie des Acetylens und des Kohlenoxyds», am 13. Juli vor der Chemischen Gesellschaft Zürich über «Synthesen mit Acetylen unter Druck» und am 14. bzw. 15. Juli 1949 im Rahmen der ROBERT-GNEHM-Vorträge der ETH über «Neue Chemie des Kohlenmonoxyds» und «Die Katalysatoren in der Chemie des Acetylens und des Kohlenmonoxyds». Der wesentliche Inhalt dieser Vorträge ist in der *Experientia* 5, 93—110 (1949) unter dem Titel «Neuere Entwicklungen auf dem Gebiete der Chemie des Acetylens und Kohlenoxyds» erschienen. Eine ausführliche Darstellung der in diesen Gebieten skizzierten Arbeiten erfolgt laufend in «Liebig's Annalen der Chemie». Mit Erlaubnis des Verfassers und der Redaktion der *Experientia* bringen wir im nachstehenden eine etwas gekürzte Fassung dieses Artikels und wir danken dem Herrn Verfasser und der Redaktion der *Experientia* für das Entgegenkommen verbindlichst, ebenso dem Verlag Birkhäuser, Basel, der uns die Klischees der Tabellen II, III und IV und die vier Formelbilder des Cyclooctatetraens, die schon in *Experientia* V/3 (1949) erschienen waren, in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt hat. Bezüglich der Literaturhinweise sei auf den Artikel in der *Experientia* verwiesen. Wir hoffen, später über den apparativen und technischen Teil der Ausführungen von Herrn Direktor Dr. REPPE berichten zu können.

Redaktion

### Einleitung

In den Jahren 1928—1944 hat der Verfasser gemeinsam mit einer größeren Anzahl von Mitarbeitern neue und wesentliche Fortschritte auf dem Gebiete des Acetylens und Kohlenoxyds erzielen können, über die im folgenden eine kurze Übersicht gegeben wird. Im Zuge dieser Untersuchungen entstanden vier große Arbeitsgebiete, die wir

Vinylierung,  
 Äthinylierung,  
 Zyklisierung (zyklisierende Polymerisation)  
 und  
 Carbonylierung  
 benannt haben.

Die charakteristischen Hauptmerkmale fast aller hierbei neu aufgefundenen Reaktionen sind

1. das Arbeiten mit unter erhöhtem Druck stehendem Acetylen,
2. der Einsatz der Schwermetallacetylide (in erster Linie des Acetylenkupfers) als Katalysatoren und
3. die Verwendung von Metallcarbonylen und Metallcarbonylwasserstoffen als Katalysatoren für Synthesen in der organischen Chemie.

Mit der Anwendung dieser Maßnahmen wurden neue Wege beschritten, die nach den bisherigen Anschauungen über die Gefährlichkeit unter Druck stehenden Acetylens und den explosionsartigen Zerfall der Schwermetallacetylide sowie in Anbetracht der bekannten Kontaktgiftwirkung der Metallcarbonyle als ungangbar erschienen. In allen Ländern bestanden zudem gesetzliche Vorschriften für die Handhabung komprimierten Acetylens (Acetylen-Druckentwickler und Dissous-Gas), die damit zum Teil auch chemische Umsetzungen unter Verbot stellten. Auf alle Fälle waren nach den bisherigen Kenntnissen derartige Versuche als ein außerordentliches Risiko zu betrachten. Es ergab sich deshalb die Notwendigkeit, mit allen überlieferten Anschauungen zu brechen, zunächst einmal den Acetylenzerfall unter Berücksichtigung der verschiedensten Versuchsbedingungen von Grund auf zu studieren und geeignete Sicherheitsmaßnahmen zu ermitteln, die ein gefahrloses Arbeiten auch im großtechnischen Maßstab ermöglichten.

Wenn nun heute z. B. die «Vinylierung» und «Äthinylierung» ebenso selbstverständliche technische Begriffe geworden sind wie etwa die «Nitrierung», «Sulfierung», «Oxäthylierung» oder «Sulfochlorierung», so darf nicht vergessen werden, daß hier beträchtliche Schwierigkeiten bei der Neuartigkeit der Arbeitsmethoden zu überwinden waren. Auch auf anwendungstechnischem Gebiet war erhebliche Arbeit zu leisten, um den neuen Produkten, die so ganz aus dem Rahmen des bisher Dagewesenen herausfielen, Eingang in die Praxis zu verschaffen.

Die den genannten vier Arbeitsgebieten zugrunde liegenden Hauptreaktionen lassen sich wie folgt definieren:

Unter «Vinylierung» ist die Umsetzung des Acetylens und seiner Monosubstitutionsprodukte mit Hydroxyl-, Mercapto-, Amino-, Imino-, Carboxyl- und Carbonamidgruppen tragenden organischen Verbindungen zu verstehen, wobei das Acetylen mit einem seiner Kohlenstoffatome unter Vermittlung eines Heteroatoms (O, S, N) an das Kohlenstoffgerüst des Reaktionspartners herantritt. Hierbei wird die Dreifachbindung des Acetylens zur Doppelbindung (Vinygruppe) aufgerichtet, unter Wanderung des am Heteroatom des Reaktionspartners sitzenden Wasserstoffatoms an das andere C-Atom des Acetylens.

Mit «Äthinylierung» werden Reaktionen des Acetylens oder seiner Monosubstitutionsprodukte mit

Aldehyden oder Ketonen, Aminen und Alkylolaminen bezeichnet, bei denen Acetylen unter Erhaltung der Dreifachbindung unmittelbar an das Kohlenstoffskelett des Reaktionspartners herantritt, wobei die Reaktionen beim Acetylen selbst einseitig oder auch doppelseitig erfolgen kann.

Unter «Zyklisierung» (zyklisierende Polymerisation) ist die Polymerisation von Acetylenen unter dem Einfluß selektiv wirkender Katalysatoren zu zyklischen Kohlenwasserstoffen (Cyclopolyolefinen der Formel  $C_{2n}H_{2n}$ , wobei  $n \geq 3$ ) zu verstehen.

Mit «Carbonylierung» werden die Umsetzungen von Acetylenen oder olefinischen Verbindungen mit CO und Stoffen mit beweglichen Wasserstoffatomen bezeichnet, die unter dem katalytischen Einfluß von Metallcarbonylen und Metallcarbonylwasserstoffen verlaufen.

### Vinylierung

Die hauptsächlichlichen Vinylierungsreaktionen sind aus den schematischen Gleichungen der Tab. I ersichtlich.

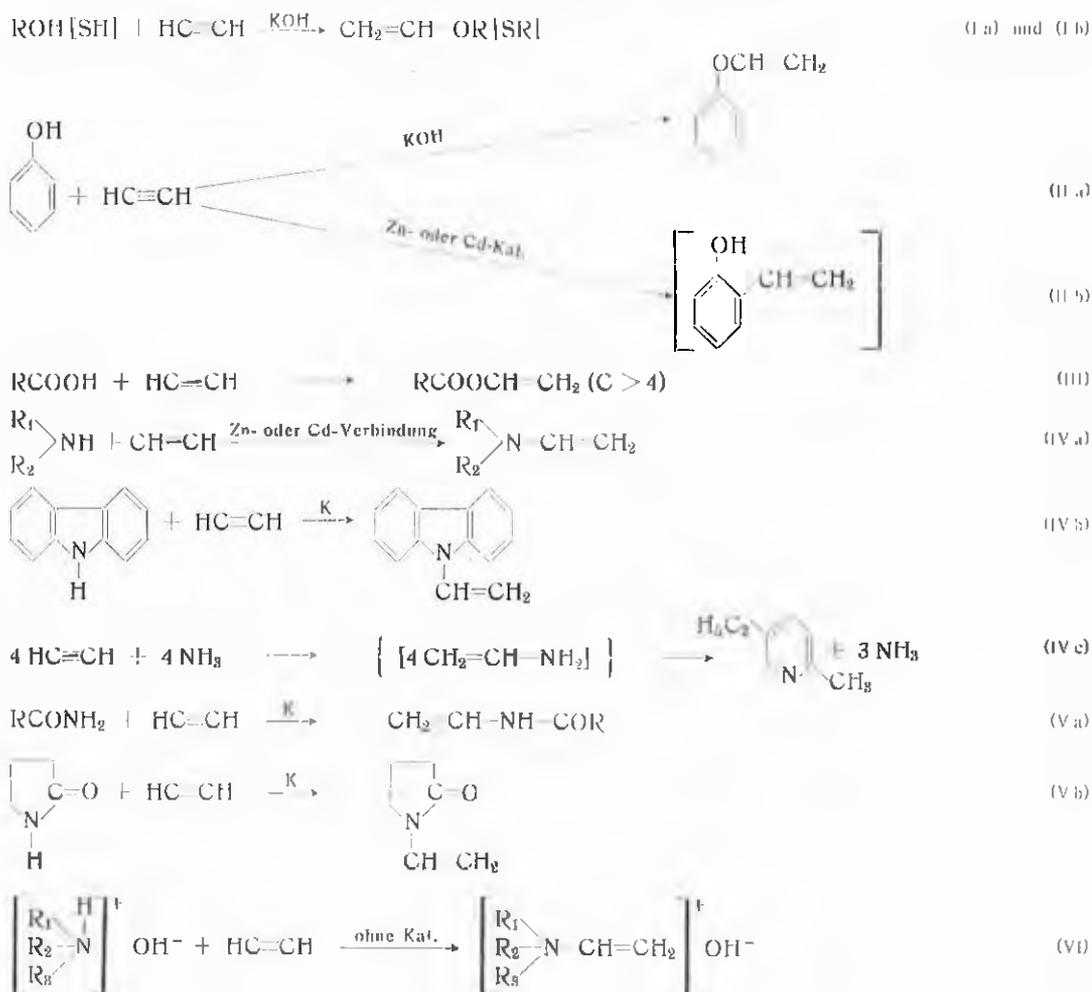
Bei Versuchen, in die monomeren Kunststoffvorprodukte (Vinylacetat, Vinylchlorid, Styrol, Acrylester, Acrylnitril usw.) auch die Vinyläther, die hinsichtlich der Unverseifbarkeit ihrer Polymeren besondere Vorteile versprochen, mit einzubeziehen, wurde zunächst entgegen allen Erwartungen und Literaturangaben gefunden, daß sich Vinylchlorid mit Alkoholaten bzw. mit Ätzalkalien in alkoholischer Lösung im geschlossenen Gefäß bei 80–100°C mit einer Ausbeute von über 90 % des Tetrahydrofurans zu Vinyläther und Alkalichlorid umsetzen läßt:



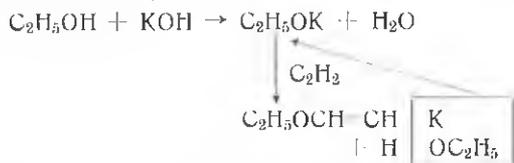
Die Reaktion ist unter Verwendung der doppelten Alkalimenge auch mit dem einfacher zu handhabenden Äthylenchlorid bzw. Äthylidenchlorid mit gleich gutem Erfolg durchführbar. Auf Grund hierbei gemachter Beobachtungen zeigte es sich, daß sich unter dem katalytischen Einfluß von KOH oder NaOH bei Temperaturen von 150–180°C Vinyläther glatt und praktisch quantitativ unmittelbar aus Al-

Tabelle I

Übersicht über die Vinylierungsreaktionen



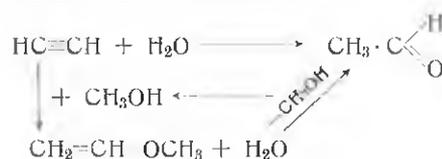
koholen und Acetylen gewinnen lassen. Diese Beobachtung war der Ausgangspunkt für eine Acetylendruckchemie, die zu den obengenannten vier Arbeitsgebieten führte. Ihre Ausweitung läßt sich heute noch nicht absehen. Die hohe Reaktionstemperatur der «Vinylierung» bedingt im Falle solcher Alkohole oder Vinyläther, deren Siedepunkte unterhalb der Reaktionstemperatur liegen, ein Arbeiten mit Acetylen unter Druck, der z. B. beim Methanol 20 atü, beim Äthanol etwa 10 atü und beim Butanol etwa 3 atü beträgt. Liegen die Siedepunkte der Alkohole oder der zu vinylierenden Hydroxylverbindungen (siehe unten) bei oder oberhalb der Reaktionstemperatur, so wird zweckmäßigerweise ohne Anwendung von Druck gearbeitet. Man kann auch die Vinylierung niederer Alkohole durch Verwendung erhöhter Alkalikonzentrationen und damit bedingter Siedepunktserhöhung ohne Anwendung von Druck durchführen. Der «Vinylierung», die wahrscheinlich, z. B. im Falle des Äthanol, gemäß dem folgenden Formelbild verläuft,



lassen sich sämtliche primären Alkohole vom Methanol aufwärts bis zu den Montanalkoholen unterwerfen sowie sekundäre und tertiäre Alkohole aliphatischen und aliipatisch-aromatischen Charakters. Desgleichen sind der Reaktion aromatische Oxyverbindungen, wie Phenole, Naphtole usw., zugänglich, ferner hydroaromatische Oxyverbindungen, wie Cyclohexanole und Decalole, Terpenalkohole, Hydroabietinol und schließlich freie Hydroxylgruppen tragende, teilweise verätherte oder acetalisierte Kohlehydrate. Die «Vinylierungsreaktion», die mit einigen Ausnahmen ganz allgemein auf organische Oxyverbindungen anwendbar ist, bietet ein bequemes Mittel, durch Anlagerung von Acetylen eine sehr große Zahl energiebeladener und somit polymerisationsfreudiger Stoffe herzustellen. Bisher wurden etwa 200 der verschiedenen Vinyläther hergestellt, davon etwa 15 in technischem oder großtechnischem Maßstab in Drucktürmen bei kontinuierlicher Arbeitsweise.

Die Vinyläther sind einer Reihe bemerkenswerter Reaktionen zugänglich. Durch katalytische Hydrierung lassen sie sich leicht in sonst schwer herstellbare gemischte Äther mit einer Äthylgruppe überführen. Mit Alkoholen entstehen die entsprechenden Acetaldehydacetale beliebiger Art, wobei auch gemischte Acetale erhältlich sind. Ferner addieren sie leicht Halogenwasserstoff und organische Säuren unter Bildung von  $\alpha$ -Halogenäthern und Alkoxy- bzw. Aryloxyäthylidenestern. Technisch wichtig ist ihre leichte, quantitativ verlaufende Spaltbarkeit

durch bereits sehr verdünnte Säuren, wodurch eine neue Acetaldehydsynthese ohne Verwendung von Quecksilber gegeben ist, die trotz des scheinbaren Umweges gegenüber dem Quecksilberverfahren wesentliche technische Vorteile bietet:

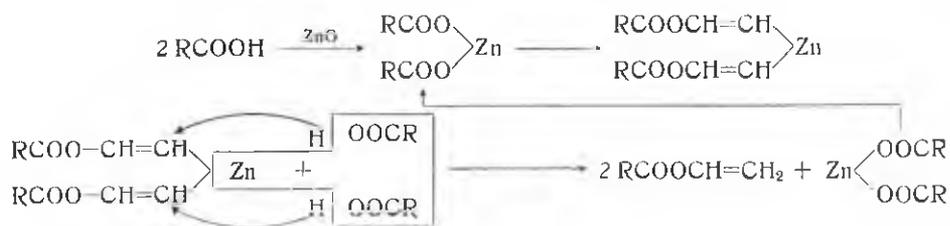


Die technisch bedeutendste Reaktion der Vinyläther ist ihre leichte Polymerisationsfähigkeit, die unter dem Einfluß sauer wirkender Katalysatoren, wie  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BF}_3$ -Ätherat,  $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  usw., spontan eintritt. Die Polymerisate sind je nach Wahl des Ausgangsmaterials und der Polymerisationsbedingungen (Block-, Emulsions- und Lösungspolymerisation, Polymerisationstemperatur, Menge und Art des Katalysators, Mischpolymerisation usw.) nieder- bis hochviskose Öle, kautschuk- oder wachsartige bis feste oder spröde Massen. In Emulsion können die Vinyläther in Mischung mit anderen Komponenten (z. B. Acrylester, Vinylchlorid) auch oxydativ mit Peroxyden oder Persulfaten polymerisiert werden. In den Mischpolymerisaten spielen die Vinyläther die Rolle von im Polymerisat fest verankerten, nicht flüchtigen Weichmachern. Die auf verschiedenen Wegen gewonnenen Vinylätherpolymerisate finden Verwendung als Klebstoffe, Leime, Heft- und Verbandpflaster, Lackrohstoffe, Textilhilfsmittel, Lederimprägnier- und -pflegemittel, für Kunstleder- und Wachtuchherstellung, Stockpunktserniedriger für Mineralöle usw. Sie sind unter den verschiedensten Bezeichnungen im Handel, als Igevine, Cosale, Lutonale usw.

Bei der Vinylierung von Phenolen, Naphtolen usw. unter Verwendung organischer Zn- oder Cd-Verbindungen (z. B. der Naphtenate) tritt das Acetylen in den Kern ein unter Bildung von Oxystyrolen, die bereits während des Herstellungsprozesses der Polymerisation anheimfallen (II b)<sup>1</sup>. Das Verfahren wird in flüssiger Phase bei Temperaturen von 150 bis 200 °C und Drucken von 10—20 atü durchgeführt. Die Polyoxystyrole finden als Kunstharze, Preßmassen, Bunahilfsprodukte (Koresin) usw. Verwendung.

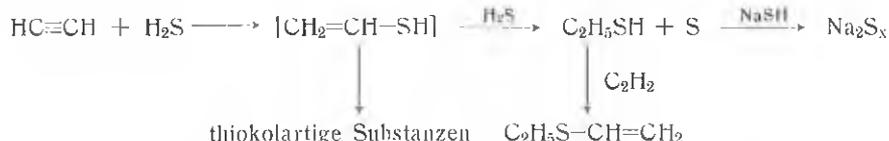
Beim Einsatz der gleichen oder ähnlicher Katalysatoren gelingt es leicht, auch höhere Fettsäuren in ihre Vinylester überzuführen. Z. B. sind u. a. die Vinylester der Öl-, Stearin-, Benzoesäure sowie der technischen Gemische der Montansäuren und der Tallölfettsäuren (III) auf diese Weise leicht herstellbar. Der Reaktionsverlauf kann gemäß folgender Formel angenommen werden:

<sup>1</sup> Beim Arbeiten in der Gasphase werden mit Zn- und Cd-Salzen keine harzartigen Produkte erhalten.

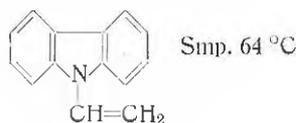


Mit der Vinylierungsmöglichkeit der Carbonsäuren mit  $C > 4$  ist wiederum eine weitere Gruppe polymerisationsfreudiger monomerer Vinylverbindungen zugänglich geworden, die für die verschiedensten Verwendungszwecke einsetzbar sind, z. B. hat der Tallölfettsäurevinylester die Eigenschaften eines trocknenden Öles (Lumitol).

Ähnlich wie die Alkohole und Phenole lassen sich auch ihre Schwefelanaloga, die Mercaptane, Thio-phenole, Thionaphthole usw., mit Acetylen unter den gleichen Bedingungen leicht zu den entsprechenden Vinylsulfiden umsetzen (Ib). Die Vinylsulfide reagieren im allgemeinen träger als die Vinyläther, doch zeigen die aus ihnen durch Oxydation erhältlichen Sulfoxyde und Sulfone bemerkenswerte Additionsfähigkeit, beispielsweise gegenüber Natriumbisulfid, Sarkosin und Taurinen. Schwefelwasserstoff selbst reagiert mit  $C_2H_2$  bei gewöhnlichem Druck unter Verwendung von NaSH als Katalysator, z. B. in Glykol als Lösungsmittel, bei etwa  $180^\circ C$ , nach folgendem Formelbild:



Amine sind ebenfalls mit Acetylen unter Druck in die entsprechenden Vinyl- und Divinylamine unter Verwendung der gleichen Zn- und Cd-Katalysatoren überführbar (IV). Die Vinylierung primärer und sekundärer aliphatischer Amine hat infolge der Unbeständigkeit der Vinylamine bisher noch zu keinem technischen Erfolg geführt. Hingegen entstehen bei der Vinylierung solcher zyklischer Amine, die den Pyrrolkern enthalten, wie Pyrrol, Indol und Carbazol, gut definierte N-Vinylverbindungen (IV b). Ähnlich verhalten sich Imidazole, wie Benzimidazol, und sekundäre aromatische Amine, wie Diphenylamin,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phenyl-naphthylamin usw. Technische Bedeutung hat bisher nur der stabilste Vertreter dieser Körperklasse, das N-Vinylcarbazol



erlangt, dessen Polymerisationsprodukt unter der Bezeichnung Luvican (in den USA als Pollectron)

als hoch wärmebeständiger, elektrisch hervorragender thermoplastischer Kunststoff im Handel ist. Neben den grundlegenden Vinylierungsarbeiten mußten in diesem Fall neue Wege bei der Polymerisation besprochen werden (alkalisch-oxydative Suspensionspolymerisation).

Ammoniak nimmt bei der Vinylierung eine Sonderstellung ein. Es reagiert in wäßriger Lösung mit Acetylen bei  $130-140^\circ C$  und 20—25 atü Druck bei Verwendung von Ni- oder Co-Hexaminalsalzen als Katalysatoren — wohl über die nichtisolierbare Vinylaminzwischenstufe — weitgehend unter unmittelbarer Bildung von 2-Methyl-5-äthylpyridin (IV c), das auch in der Gasphase bei  $200^\circ C$  und 200 atü aus Ammoniak und Vinyläthern als Acetylenlieferanten über Katalysatoren (Cu-Phosphat) entsteht. 2-Methyl-5-äthylpyridin ist ein wertvolles Ausgangsmaterial für Pyridindicarbonsäure, Nicotinsäure und Nicotinsäureamid (Coramin und Fermentbestandteil) sowie für eine technisch brauchbare Nicotin-

synthese (Umsetzung mit  $\gamma$ -Butyrolacton oder Methylpyrrolidon).

Die Vinylierungsreaktion ist ferner auf Carbon- und Sulfonsäureamide, wie N-Methyl- oder N-Phenylacetamid, p-Toluolsulfonamid usw., ausdehnbar, wobei u. a. die Kaliumsalze der Amide als Katalysatoren in Frage kommen. Größere Bedeutung erlangte bisher nur die Vinylierung der zyklischen Säureamide, in erster Linie des Pyrrolidons (V b), das, polymer als wasserlösliches Kolloid «Kollidon», in wäßriger Lösung Eingang in die Technik und als Blutersatzflüssigkeit «Periston» medizinische Verwendung gefunden hat.

Die Vinylierung tertiärer Amine in wäßriger Lösung bzw. Suspension verläuft unter Druck und ohne Anwendung von Katalysatoren bereits bei sehr geringen Bedingungen unter Bildung der entsprechenden quaternären Vinylammoniumverbindungen. Z. B. ist auf diese Weise aus Trimethylamin in etwa 20-prozentiger wäßriger Lösung bei etwa  $60^\circ C$  und 15 atü glatt Neurin erhältlich (VI).

Die bisher behandelten Vinylierungsreaktionen

sind richtiger als «Heterovinylierung» zu bezeichnen, da stets das Acetylen unter Vermittlung eines Heteroatoms (O, S, N) an das Kohlenstoffgerüst des Reaktionspartners herantritt. Die Vinylierung unter Bildung einer neuen C—C-Brücke («Kohlenstoff»- oder «C-Vinylierung») ist nur bei der Umsetzung des Acetylens mit sich selbst, bei der Bildung des Vinylacetylens und seiner höheren Homologa nach NIEUWLAND bekanntgeworden. Auch die direkte Herstellung von Acrylnitril aus Acetylen und

Blausäure mit Hilfe des NIEUWLANDSchen Katalysators kann in gewissem Sinn als «C-Vinylierung» aufgefaßt werden. Wenn auch in einigen Fällen, z. B. bei Substanzen mit beweglichen, durch Alkalimetalle vertretbaren Wasserstoffatomen, wie Inden und Fluoren, eine «C-Vinylierung» erzielt werden konnte und auch die Bildung der Oxystyrole (Tab. I, II b) als solche betrachtet werden kann, so steht doch das weite Gebiet der «Kohlenstoffvinylierung» der Forschung noch völlig offen. (Schluß folgt)

## Arbeitsmedizin

Von P.-D. Dr. D. HÖGGER, Zürich

Arbeitsarzt des Bundesamtes für Industrie, Gewerbe und Arbeit

Die Arbeitsmedizin setzt sich zum Ziel, den Einfluß der Berufsarbeit auf den Organismus des Arbeitenden abzuklären, insbesondere um zu verhindern, daß der Arbeiter infolge seiner Tätigkeit an seiner Gesundheit Schaden nehme.

Daß gewisse Arbeiten gefährlich sind, ist schon lange bekannt. Schon im Altertum kannte man die Gefährdung der Bergleute in Blei- und Quecksilbergruben (NIKANDER, PLINIUS, DIOSKURIDES, GALEN). PARACELsus erwähnt um 1530 in einer Abhandlung die Silikose. Der Italiener RAMAZZINI veröffentlichte im Jahre 1700 ein Buch «De morbis artificum diatriba», in dem die spezifischen Erkrankungen zahlreicher Gruppen von Berufsleuten beschrieben sind. Mit der allgemeinen Entwicklung der Medizin im Lauf der letzten hundert Jahre wurden auch die Kenntnisse auf dem Gebiete der Arbeitsmedizin stark erweitert.

Unter den Berufskrankheiten haben wohl immer die Vergiftungen eine Hauptrolle gespielt. Mit dem fortschreitenden Ausbau der Technik ist die Zahl der in Frage kommenden Giftstoffe stark angewachsen. Nicht nur in der Industrie, sondern auch im Handwerk, in der Landwirtschaft und im Bergbau kommt der Arbeiter heute immer wieder mit Substanzen in Berührung, die unter Umständen gesundheitsschädlich wirken.

Für das Zustandekommen und den Verlauf einer Vergiftung sind einerseits die besonderen Eigenschaften des betreffenden Stoffes, andererseits aber auch eine Anzahl wechselnder Umstände maßgebend, die zum Teil vom Arbeitsverfahren, zum Teil von der Person des Arbeiters abhängig sind. Es gibt Verhältnisse, wo große Mengen hochgiftiger Stoffe manipuliert werden, ohne daß es deswegen zu Schädigungen kommen würde, weil bei vorschriftsgemäßem Verhalten eine Aufnahme des Giftes in den Körper vermieden werden kann. Ein eindrückliches Beispiel dafür bieten die Härtereien. Die Härtebäder enthalten oft mehrere hundert Kilogramm Cyankali und Cyannatrium, die auf 800 °C

und höher erhitzt werden. Überdies stehen in den Nebenräumen der Härtereien oft Fässer mit erheblichen Mengen von Cyaniden, aus denen die Salze nach Bedarf in die Bäder geschaufelt werden. Trotzdem kommen Cyanvergiftungen in Härtereien kaum vor, da bei ordnungsgemäßem Betrieb das Gift nicht in den Organismus aufgenommen wird. Umgekehrt gibt es Situationen, in denen Stoffe, die an sich verhältnismäßig wenig giftig sind, sehr häufig zu Gesundheitsschäden führen. So bedingt der Beruf des Maurers und insbesondere derjenige des Plattenlegers oft einen so intensiven Kontakt mit Zement, daß ein großer Teil der Arbeiter schließlich an Ekzem erkrankt. Die Gefahr bei der industriellen Verwendung eines giftigen Stoffes hängt somit oft nicht so sehr von dessen Toxizität ab als vielmehr davon, inwieweit der Arbeiter durch die Verhältnisse gezwungen wird, das Gift in seinen Organismus aufzunehmen. Die Abklärung dieser Frage ist von der allergrößten Bedeutung. Besonders gefährlich sind Gifte, die als Verunreinigungen der Atemluft auftreten (Gase, Dämpfe, Staube, Rauche). Verfügt der Arbeiter in solchen Fällen nicht über einen besonderen Schutz, so kann er die Giftaufnahme in seinen Körper nicht vermeiden, selbst wenn er sich der Gefahr bewußt ist.

Eine große Zahl von Stoffen, wie Benzol, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Schwefelkohlenstoff usw., wirken als Verunreinigung der Atemluft auch in geringster Konzentration bei regelmäßiger Exposition außerordentlich giftig (Benzoldampf bis zu einer Konzentration von 100 cm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> Atemluft). Die Abklärung solcher Schadenfälle stößt oft auf große Schwierigkeiten. Das Krankheitsbild ist in vielen Fällen unspezifisch, so daß die Diagnose nur gestellt werden kann, wenn die Exposition bekannt ist. Arbeiterwechsel, Austausch der Arbeitsstoffe, Änderung der Arbeitsmethoden usw. verweisen die Zusammenhänge oft. Beim Ausbruch der Erkrankung ist der Arbeiter häufig bereits nicht mehr an dem Arbeitsplatz, wo er das Gift aufgenommen hat.

Besonders da, wo neue, bisher nicht gebrauchte Substanzen verwendet werden, über deren Wirkung auf den Organismus nur wenig bekannt ist, steht der Arzt oft vor sehr schwierigen Problemen. In Zweifelsfällen kann nur eine über längere Zeit sich erstreckende Beobachtung der Arbeitsverhältnisse, verbunden mit wiederholten Untersuchungen der Arbeiter, die notwendige Abklärung bringen.

Andere berufsbedingte Erkrankungen, wie Infrarotstar, Lärmschwerhörigkeit, Schädigungen durch Röntgen- und Radiumstrahlen usw., spielen im Vergleich zu der Gesamtzahl der Vergiftungen eine untergeordnete Rolle. Zwar ist die Lärmschwerhörigkeit sehr verbreitet; sie erreicht aber nur ausnahmsweise schwere Grade, die eine ernstliche Beeinträchtigung von Lebensfreude und Arbeitsfähigkeit mit sich bringen würden. Es ist heute glücklicherweise in den meisten Fällen möglich, durch persönliche Schutzmittel (Brillen, Gehörschützer, Schutzschirme und Schürzen) derartige Gefährdungen auf ein Minimum zu beschränken.

Während gewisse Berufskrankheiten schon seit sehr langer Zeit bekannt sind, haben andere Probleme der Arbeitsmedizin sich erst im Lauf der Entwicklung der Industrie während des letzten Jahrhunderts ergeben. Um 1820 betrug die tägliche Arbeitszeit für Kinder von sieben bis vierzehn Jahren in den Textilfabriken von Yorkshire 13 Stunden mit lediglich 30 Minuten Unterbruch für das Mittagessen. In den Bergwerken wurden gelegentlich fünf- bis sechsjährige Kinder in zwölfstündiger Arbeitszeit beschäftigt. In Derbyshire kamen Jugendliche von sechzehn Jahren oft 36 Stunden nicht aus dem Bergwerk. Unter diesen Verhältnissen bedeutete das Kinderschutzgesetz von 1833 (*Act to Regulate the Labour of Children and Young Persons in Mills and Factories*), das eine ärztliche Untersuchung aller Kinder von neun bis dreizehn Jahren hinsichtlich ihrer Arbeitstauglichkeit verlangte, einen gewissen Fortschritt. Das Gesetz hatte vorerst vor allem den Zweck festzustellen, ob die Kinder das vorgeschriebene Mindestalter erreicht hätten. Da oft kein Geburtsschein vorhanden war, mußte der Arzt die Entwicklung des Kindes schätzen. Im Lauf der Zeit hat sich dann die Zweckbestimmung dieser Untersuchungen, die heute in zahlreichen Ländern durchgeführt werden, stark geändert. Die Feststellung der Berufsreife ist zwar immer noch ein wesentliches Ziel. Daneben soll aber auch abgeklärt werden, ob der Jugendliche nicht etwa bestimmte körperliche oder seelische Mängel aufweise, die ihn für die vorgesehene Arbeit untauglich machen, weil er sonst sich selber und allenfalls auch seine Mitarbeiter gefährden würde. Eng verbunden damit ist die Frage nach der Berufseignung. Diese kann in einzelnen Fällen durch an sich belanglose Anomalien, wie Farbenblindheit, Plattfüße, leichte Krampfadern

usw., in Frage gestellt sein. Es ist Sache des Spezialarztes, der die Anforderungen in den einzelnen Berufen kennt, den Jugendlichen über die möglichen Auswirkungen solcher Zustände aufzuklären.

In mancher Beziehung verwandt mit der Frage der ärztlichen Überwachung der Jugendlichen ist das Problem der Wiedereingliederung von Rekonvaleszenten in den Arbeitsprozeß. Nach längerem Krankheitslager ist meist das Training für die körperliche Arbeit weitestgehend verlorengegangen und häufig sind auch irreparable Defekte zurückgeblieben. Wird der Genesene von einem Tag auf den andern plötzlich wieder vor die vollen Arbeitsanforderungen gestellt, so sind Versager häufig, und diese bedeuten für den Betroffenen oft eine große Enttäuschung. Es ist Sache des Arztes, den Rekonvaleszenten auf diese Umstände aufmerksam zu machen und ihn hinsichtlich eines zweckmäßigen Trainings zu beraten; ein Erfolg ist allerdings oft nur erreichbar, wenn auch der Arbeitgeber den vorliegenden Umständen in wohlwollender Weise Rechnung trägt.

Nach dem ersten und auch wieder nach dem zweiten Weltkrieg stellte sich in den ehemals kriegführenden Ländern die Aufgabe, einer großen Zahl von Kriegsinvaliden in der Industrie geeignete Arbeit zu verschaffen. Es gelang tatsächlich, durch Einrichtung passender Arbeitsplätze, durch die Konstruktion von Spezialprothesen und entsprechende Anlernkurse einen sehr großen Teil der Invaliden soweit zu bringen, daß sie wieder vollwertige Arbeit leisten konnten und den Gesunden meist lediglich wegen ihrer beschränkten Verwendbarkeit nachstanden. Die Erfahrungen mit den Kriegsinvaliden haben sich auch im Interesse der Invaliden des Zivillebens sehr günstig ausgewirkt. In England besteht heute eine Vorschrift, daß jeder Betrieb mit mehr als 25 Arbeitern 3 % Invalide beschäftigen muß. Dadurch wird nicht nur eine starke Entlastung der öffentlichen Fürsorge erreicht, sondern es gelingt auch, die psychologischen Nachteile, die die Invalidität oft mit sich bringt, weitgehend zu beheben, da der Invalide vom Gefühl der Unbrauchbarkeit befreit wird.

Ein weiterer Zweig der Arbeitsmedizin, die Arbeitsphysiologie, hat sich im Zusammenhang mit dem Aufkommen der wissenschaftlichen Betriebsführung und der Rationalisierung entwickelt. Sie ist bestrebt, die Bedingungen festzulegen, unter welchen eine bestimmte Arbeit am besten und raschesten bei geringster Ermüdung ausgeführt werden kann. Sie befaßt sich in erster Linie mit der Einrichtung der Arbeitsplätze (auch Werkzeug, Belichtung, Innenklima usw.), mit der Einteilung der Arbeitszeit (Pausen usw.), dem Zeitpunkt und der Zusammensetzung der Zwischenverpflegungen und ähnlichen Fragen und versucht dabei, neben den Anliegen des Technikers, die ja immer im Vordergrund stehen werden, diejenigen des Physiologen zur Geltung zu bringen.

Besondere Bedeutung hat die Arbeitsphysiologie für Berufe, wie denjenigen des Chauffeurs, des Piloten oder des Kranführers, wo jede körperliche Indisposition schwere Folgen haben kann. Aber auch bei Fließarbeit, wo besonders hohe Anforderungen an die genaue Zusammenarbeit einer größeren Gruppe von Personen gestellt werden müssen, hat sich die Analyse des Arbeitsvorganges nach physiologischen Gesichtspunkten oftmals als nützlich erwiesen. Wo unter extremen äußeren Bedingungen, z. B. bei großer Hitze oder bei großer Kälte, gearbeitet werden muß, sucht die Arbeitsphysiologie zusammen mit der Arbeitshygiene nach den Mitteln, mit denen allfälligen Nachteilen begegnet werden kann (Bekleidung, Getränk usw.): Sie stützt sich dabei in erster Linie auf die Erfahrungen, die bei Untersuchungen an Arbeitern unter den üblichen Arbeitsbedingungen gewonnen worden sind. Es hat sich gezeigt, daß bei Berufsarbeitern häufig eine sehr weitgehende Anpassung auch an ungewöhnliche Bedingungen erfolgt, so daß Laboratoriumsversuche, die an berufsfremden Versuchspersonen gewonnen werden, den praktischen Verhältnissen oft nicht genügen.

In engem Zusammenhang mit der Arbeitsphysiologie steht die Arbeitspsychologie. Englische Fachleute geben an, daß sehr viele Absenzen bei den Industriearbeitern (rund 30 %) nicht durch Unfälle und Krankheiten im üblichen Sinne des Wortes verursacht würden, sondern durch Beschwerden neurasthenischer Art, Depressionen, Angstzustände usw. Sie werden allerdings gewöhnlich unter anderen Bezeichnungen registriert und können nur erfaßt werden, wenn man systematisch darauf achtet. Die Bedeutung dieser Zustände erwies sich vor allem während des Krieges, wo unter erschwerten allgemeinen Bedingungen zahlreiche industrieungewohnte Arbeiter und vor allem Arbeiterinnen in die Fabrik geschickt werden mußten. Die Ursache der großen Häufigkeit der Absenzen liegt, abgesehen von den persönlichen Verhältnissen, zum Teil in den allgemeinen Lebensbedingungen der Industriebevölkerung, zum Teil aber auch unmittelbar in den Besonderheiten der industriellen Arbeit. Der Erfolg der industriellen Produktion hängt sehr weitgehend von einer straffen Organisation der Zusammenarbeit aller Beteiligten ab. Auf die persönlichen Bedürfnisse und Wünsche der einzelnen Arbeiter in bezug auf Verrichtung, Arbeitsplatz, Arbeitsdauer, Stundenplan usw. kann dabei naturgemäß nur in beschränktem Umfang Rücksicht genommen werden. Die Arbeitsteilung hat im weiteren dazu geführt, daß die Arbeit für den einzelnen oft sehr eintönig geworden ist und die vielfach notwendigen, sehr detaillierten Arbeitsvorschriften haben die Selbständigkeit in der Gestaltung der eigenen Tätigkeit stark eingeschränkt. Dementsprechend vermag die Arbeit oft ihre Funktion als Grundlage der Persönlichkeitsentwicklung

nur noch mangelhaft zu erfüllen. Der Arbeiter sucht zwar vielfach in seiner Freizeit eine Kompensation für das Ungenügen in seiner Broterwerbstätigkeit. Freizeitbeschäftigungen kommen aber oft über das Spielereische nicht hinaus und vermögen deshalb häufig nicht denjenigen Halt zu verleihen, den eine psychologisch vollwertige Berufsarbeit bietet. Wenn man berücksichtigt, daß der Arbeiter auch außerhalb des Betriebes oft in beschränkten Verhältnissen lebt, die manche Gelegenheit zu Zusammenstößen und Reibungen bergen, so wird verständlich, weshalb unter all diesen Einflüssen psychogen bedingte Störungen so häufig sind.

Die Arbeitsmedizin befaßt sich bei ihren Bemühungen zur Krankheitsverhütung in erster Linie mit den Verhältnissen am Arbeitsplatz. Es ist jedoch zu beachten, daß vielfach die moderne Arbeitsweise und Arbeitsorganisation nicht nur die Verhältnisse am Arbeitsplatz, sondern auch die allgemeinen Lebensbedingungen und Lebensgewohnheiten beeinflusst (z. B. Wohnen in städtischen Mietskasernen, Mahlzeiten auswärts, ungewöhnliche wechselnde Tageseinteilung bei Schichtarbeit, regelmäßiges Benützen zugiger, überfüllter Transportmittel usw.). Diese Umstände, die einen weiteren Umkreis erfassen, müssen oft in die arbeitsmedizinische Betrachtung einbezogen werden. Mancherlei bei der Arbeit manifest werdende Störungen sind nicht durch eine einzige wohlumschriebene Ursache am Arbeitsplatz, sondern durch eine ganze Reihe von Faktoren bedingt. Dies gilt vor allem für Überarbeitungsschäden, aber auch z. B. für viele rheumatische Erkrankungen, deren Bekämpfung nur dann gute Resultate ergeben kann, wenn sowohl allfällige Noxen am Arbeitsplatz als auch solche, denen der Arbeiter während der Freizeit ausgesetzt ist, beseitigt werden. Eine scharfe Abgrenzung zwischen Arbeitshygiene und allgemeiner Hygiene ist dementsprechend oft nicht durchführbar.

Der größte Teil der vorliegenden Aufgaben kann wohl von den praktischen Ärzten in Verbindung mit bestehenden Fürsorgeinstitutionen gelöst werden. Voraussetzung ist eine hinreichende Ausbildung auf diesem Spezialgebiet. Einzelne hygienische Fragen reichen allerdings so weit in das Gebiet der Technik hinein, daß ihre Bearbeitung nur spezialisierten Amtsärzten möglich ist, die jederzeit Zutritt zu den Fabriken haben, um dort ihre Erhebungen zu machen.

Das vermehrte Interesse, das in den letzten Jahrzehnten der Arbeitsmedizin entgegengebracht worden ist, ist auf verschiedene Umstände zurückzuführen. Von Bedeutung war zweifellos die Entwicklung der Medizin und die klarere Erkenntnis der verschiedenen Gefahren. Wichtiger ist aber wohl noch, daß die Einstellung gegenüber dem Arbeiter sich wesentlich gewandelt hat. Lange Zeit standen weite

Kreise dem Arbeiterstand mit Geringschätzung, zum mindesten aber völlig gleichgültig gegenüber. Heute, nachdem zwei Weltkriege den alten gesellschaftlichen Rahmen weitgehend zerstört haben und die zunehmende Zahl und die bessere Organisation den Fabrikarbeitern ein erhebliches politisches Gewicht verliehen hat, genießt der Arbeiter vermehrte Wertschätzung und seine Sorgen finden vermehrte Beachtung. Seit dem engmaschigen Ausbau der obligatorischen Versicherung sind weite Kreise an seinem

Wohlergehen unmittelbar interessiert. Allgemein werden Krankheiten und Siechtum heute viel weniger als früher als unabwendbares Schicksal hingenommen. Insbesondere gilt diese Einstellung gegenüber den berufsbedingten Erkrankungen, deren Ursache weitgehend in künstlich geschaffenen Umweltsbedingungen zu suchen ist. So kommt in der Entstehung der Arbeitsmedizin vielfach eine neue Einstellung gegenüber den Fragen der öffentlichen Gesundheitspflege zum Ausdruck.

**Assemblées, Congrès    Versammlungen, Kongresse    Riunioni, Congressi**

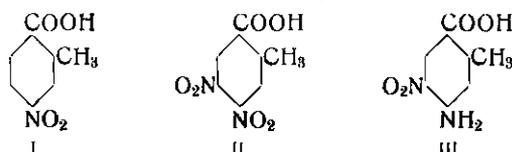
**Schweizerische Chemische Gesellschaft**

Sommerversammlung in Lausanne

3. und 4. September 1949

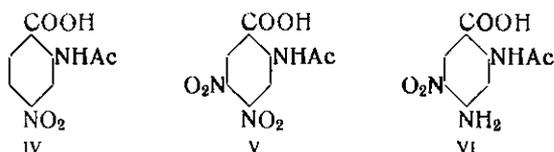
H. GOLDSTEIN, A. TARDENT, R. JAUNIN et M. URVATER (Lausanne), *Sur les acides méthyl-2-, amino-2- et fluoro-2-dinitro-4,5-benzoïques*

Par nitration de l'acide nitro-4-méthyl-2-benzoïque (I), on obtient l'acide dinitro-4,5-méthyl-2-benzoïque (II).



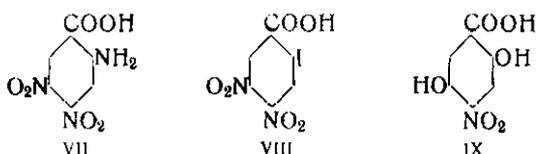
L'acide dinitré possède un groupe nitro mobile; sous l'action de l'ammoniaque, il se transforme en composé III; l'élimination du groupe amino, par réaction diazoïque, conduit à l'acide nitro-5-méthyl-2-benzoïque. Cette transformation prouve que la nitration de l'acide I a eu lieu en position 5 et que le groupe nitro mobile est celui qui est situé en 4. Le remplacement de ce groupe par d'autres substituants: hydroxyle, phénylamino, hydrazino, etc. se produit directement sous l'action de la soude caustique, de l'aniline, de l'hydrazine, etc.

De même, la nitration de l'acide nitro-4-acétylamino-2-benzoïque (IV) conduit au dérivé dinitré-4,5 (V); celui-ci, traité par l'ammoniaque, se transforme en composé VI, grâce au groupe nitro-4 mobile.



L'acétylation du composé VI donne le dérivé diacétylé correspondant; celui-ci a été obtenu aussi par oxydation du nitro-5-diacétylamino-2,4-toluène, ce qui confirme sa constitution.

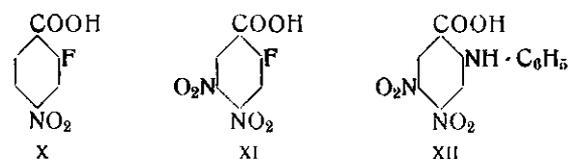
Par saponification, le composé V se transforme en acide dinitro-4,5-amino-2-benzoïque (VII).



Dans l'acide VII, le groupe nitro-4 est mobile: l'action de l'ammoniaque conduit à l'acide nitro-5-diamino-2,4-ben-

zoïque. Par diazotation de l'acide VII, en milieu sulfurique concentré, puis traitement par l'iodure de potassium, on obtient l'acide dinitro-4,5-iodo-2-benzoïque (VIII); le diazoïque se transforme facilement, par hydrolyse, en diazoxyde correspondant, avec élimination du groupe nitro-5; celui-ci devient, en effet, mobile sous l'action du groupe diazo en para; la décomposition du diazoxyde par chauffage avec une solution de sulfate de cuivre conduit au composé IX. En diazotant l'acide VII en milieu chlorhydrique, on provoque le remplacement du groupe nitro-5 par un atome de chlore; en éliminant alors le groupement diazoïque par l'alcool, on obtient l'acide nitro-4-chloro-3-benzoïque.

La nitration de l'acide nitro-4-fluoro-2-benzoïque (X) permet d'obtenir l'acide dinitro-4,5-fluoro-2-benzoïque (XI).



Dans l'acide XI, c'est l'atome de fluor qui est particulièrement mobile; sous l'action de l'ammoniaque, à froid, on obtient l'acide VII; l'action de l'aniline conduit à l'acide dinitro-4,5-anilino-2-benzoïque (XII) et, par suite du remplacement ultérieur du groupe nitro-4, à l'acide nitro-5-dianilino-2,4-benzoïque.    Autoreferat

J. CHATELAN-FLEURY (Lausanne), *Une méthode de fabrication de la déshydrase lactique* (Autoreferat verspätet eingegangen)

C. G. ALBERTI, B. CAMERINO und L. MAMOLI † (Mailand), *Ein neues Provitamin D: das  $\Delta^{5,7}$ -Norcholestadien- $3\beta$ -ol*

Ausgehend von  $\Delta^5$ -Norcholesten- $3\beta$ -ol-24-on, einem bei der Phytosterinoxydation anfallendem Keton, wurde durch Reduktion nach WOLFF-KISHNER das  $\Delta^5$ -Norcholesten- $3\beta$ -ol hergestellt, welches als Benzoat mittels N-Bromsuccinimid in das 7-Brom-derivat übergeführt wurde.

Aus letzterer Verbindung ließ sich mittels Kollidin Bromwasserstoff abspalten, und man erhielt auf diese Weise das  $\Delta^{5,7}$ -Norcholestadien- $3\beta$ -ol-benzoat, daneben in kleinerer Menge das isomere  $\Delta^{4,6}$ -Norcholestadien- $3\beta$ -ol-benzoat. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieses neuen Provitamins D sind denen des 7-Dehydrocholesterins ähnlich, einschließlich des UV-Spektrums, das dieselben Banden des 7-Dehydrocholesterins und Ergosterins aufweist, deren  $\epsilon_{\max}$  aber bedeutend niedriger sind. Das  $\Delta^{4,6}$ -Norcholestadien- $3\beta$ -ol wurde als Acetat durch sein UV-

Spektrum identifiziert, das drei Absorptionsmaxima bei  $\lambda = 232, 239$  und  $248 \text{ m}\mu$  aufweist. Dieses UV-Spektrum stimmt vollkommen überein mit dem von  $\Delta^4$ -Cholesta-3 $\beta$ -ol-acetat, das neu aufgenommen wurde, da in früheren Arbeiten nur ein Maximum bei  $\lambda = 239 \text{ m}\mu$  angeführt ist. Autoreferat

CH. WUNDERLY (Zürich), *Die spektralphotometrische Analyse der Antigen / Antikörper-Reaktion*

Trotz den wesentlichen Fortschritten, welche die Charakterisierung der Proteine mittels physikalisch-chemischen Methoden gebracht hat, gelingt es in vielen Fällen nicht, die eigentlich biologischen Eigenschaften der Proteine auf diese Weise zu messen. Das Elektrophorese-Diagramm gibt uns wohl Auskunft über die quantitative Zusammensetzung nach Fraktionen, sagt aber noch nichts aus über eine Gerinnungsanomalie oder den Antikörpergehalt. Ebenso wenig werden Proteine angezeigt, wie solche bei der Erkrankung der Eiweißbildungsstätten im Organismus entstehen, jedoch dieselbe Wanderungsgeschwindigkeit im elektrischen Feld besitzen wie physiologisch gebildete Proteine. Für den Nachweis solcher atypischen Proteine, die Paraproteine genannt werden, bedient man sich serologischer Methoden. Indem solche Paraproteine im Tierorganismus eine antigene Reizwirkung enthalten, werden spezifische Antikörper gebildet, die hinterher im Präzipitationsversuch festgestellt werden. Nachdem wir in den Besitz eines BECKMAN-Spektrophotometers, Modell DU, gelangt waren, stellten wir uns die Aufgabe, die kleinste Menge von Präzipitat zu ermitteln, welche spektralphotometrisch noch quantitativ meßbar ist.

Wie schon 1909 von DHÉRE gezeigt wurde, besitzen von den Aminosäurebausteinen der Proteine einzig Tryptophan und Tyrosin eine eigentlich selektive Absorption. Nun ist der Gehalt der wichtigsten Proteinfractionen an den genannten aromatischen Aminosäuren genau bekannt. Wir spritzen als Antigen im Tierversuch (welche von Dr. med. A. HÄSSIG vom Hygiene-Institut der Universität Zürich geleitet wurden) kristallisiertes Albumin. Nach etwa vier Wochen hatten zwei der Kaninchen reichlich Antikörper gebildet. Mit diesen Tiersera wurde die Reproduktionsgenauigkeit der Präzipitation geprüft, indem die Absorption von acht Präzipitaten bei  $\text{pH} > 12$  und den Wellenlängen  $280 \text{ m}\mu$  und  $305 \text{ m}\mu$  gemessen wurde. Es wurde ferner die Gültigkeit des BEER-LAMBERTSchen Gesetzes besprochen, sowie die mittleren molaren Extinktionskoeffizienten für Albumin und den Antigen / Antikörper-Symplex gemessen. Auf Grund einer Verdünnungsreihe wird festgestellt, daß in  $3 \text{ cm}^3$  Flüssigkeit noch  $50 \gamma$  des spezifischen Präzipitates mit einer Fehlerbreite von  $\pm 2,6 \%$  meßbar sind. Es bedeutet dies einen Fortschritt gegenüber der kolorimetrischen Methode mit dem Phenolreagens nach FOLIN. Da Tyrosin- und Tryptophangehalt von Antigen und Antikörper voneinander abweichen, sind Versuche in Vorbereitung, welche die Frage abklären sollen, ob aus dem Vergleich der molaren Extinktionskoeffizienten auf die Zusammensetzung des Präzipitates geschlossen werden kann. Autoreferat

V. PRELOG und O. HÄFLIGER (Zürich), *Über das polarographische Verhalten der Cyclanon-betainyl-hydrazone*

Die von J. K. WOLFE, E. B. HERSHBERG und L. F. FIESER (J. Biol. Chem. 136, 653, 1940) eingeführte Methode zur polarographischen Bestimmung der gesättigten Ketone und besonders der 17-Keto-steroiden, die darin besteht, daß man die Ketone mit GIRARD-Reagens T umsetzt und die gebildeten Betainyl-hydrazone polarographiert, wurde am Beispiel der ringhomologen Cyclanone eingehender unter-

sucht und insbesondere der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Stabilität und auf die Halbstufenpotentiale und Stufenhöhen der Cyclanon-betainyl-hydrazone ermittelt.

Es wurde weiter der Einfluß der Konzentration und der Ringgröße des Depolarisators, des Überschusses an GIRARD-Reagens T, der Tropfgeschwindigkeit usw. auf die Halbstufenpotentiale und Stufenhöhen untersucht und theoretisch diskutiert.

Aus diesen Untersuchungen ließen sich Versuchsbedingungen ableiten, die sich allgemein für die quantitative Bestimmung der Ketone eignen. Die polarographische Reduktion der Betainyl-hydrazone stellt eine bequeme Mikromethode zum qualitativen Nachweis und zur quantitativen Bestimmung der Ketone dar. Autoreferat

R. ROMETSCH (Basel), *Über die Fraktionierung von Gemischen durch Gegenstromextraktion*

Die Gegenstromextraktion oder die Gegenstromverteilung zwischen zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln bietet prinzipiell die gleichen Möglichkeiten wie die Destillation in Kolonnen. Für Gemische, die sich wegen zu hohen Siedepunkten, thermischer oder sonstiger Empfindlichkeit nicht zur Destillation eignen, sind die Extraktionsverfahren besonders interessant. Daß sie nicht öfters angewandt werden, mag wohl an den experimentellen Schwierigkeiten liegen. Außer den diskontinuierlichen Verfahren (z. B. mit dem CRAIG-POST-Apparat) ist dasjenige Extraktionsverfahren am einfachsten auszuführen, das der kontinuierlichen Kolonnendestillation (ohne Blase, Zufluß in der Mitte der Kolonne) entspricht. Dabei werden zwei nicht mischbare Lösungsmittel in einer Rühr- oder Füllkörperkolonne im Gegenstrom aneinander vorbeigeführt. Das leichtere, aufsteigende Lösungsmittel entspricht der Dampfphase, das schwerere, abwärts strömende dem Rücklauf in der Destillationskolonne. Die Relativgeschwindigkeit der beiden flüssigen Phasen und ihr Querschnitt muß der Diffusionsgeschwindigkeit der gelösten Stoffe angepaßt sein, damit ein häufiger Substanztausch zwischen den beiden Phasen erfolgen kann. In der Mitte der Kolonne läßt man das zu trennende Gemisch in konzentrierter Lösung zufließen. Sie wird beim Eintritt in die Kolonne verdünnt und die einzelnen Gemischbestandteile verteilen sich auf die beiden Phasen entsprechend ihrem Verteilungskoeffizienten  $k$  und dem Geschwindigkeitsverhältnis  $\varphi$  der beiden Lösungsmittel. Da man zur Vermeidung von Emulsionen und von Lösungsvermittlung niedrige Konzentrationen in der Kolonne einhalten muß, kann man zur Berechnung des Trenneffektes annehmen, daß jeder Gemischbestandteil sich so verhält, als ob die anderen nicht vorhanden wären, und daß die Verteilungskoeffizienten von der Konzentration unabhängig sind. Denkt man sich die Kolonne in  $N$  gleiche Kammern unterteilt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die aus ihnen austretenden Lösungen miteinander im Gleichgewicht stehen, dann kann man für den stationären Zustand (Dauerbetrieb) den Konzentrationsverlauf jeder einzelnen Substanz stufenweise ausrechnen. Man erhält dann für den die Kolonne unten verlassenden Bruchteil der zugeführten Substanz:

$$\alpha = \frac{1}{\frac{N+1}{2} + 1(k\varphi)}$$

Darin ist  $N$ , die theoretische Trennstufenzahl, noch eine Unbekannte. Sie kann für jede Kolonne bestimmt werden, indem man mit einer reinen einheitlichen Substanz  $\alpha$  als Funktion vom Geschwindigkeitsverhältnis  $\varphi$  mißt und aus der Steigung der erhaltenen Kurve  $N$  berechnet.

Mit einer einfachen Laborkolonne mit Siebplattenrührer von 1 m Länge erhält man neun theoretische Trennstufen. Sie erlaubt z. B., zwei fettlösliche Azofarbstoffe mit sonst sehr ähnlichen Eigenschaften auf Grund der Verschiedenheit ihrer Verteilungskoeffizienten zwischen n-Heptan und Methanol in kontinuierlichem Verfahren voneinander zu trennen.

Autoreferat

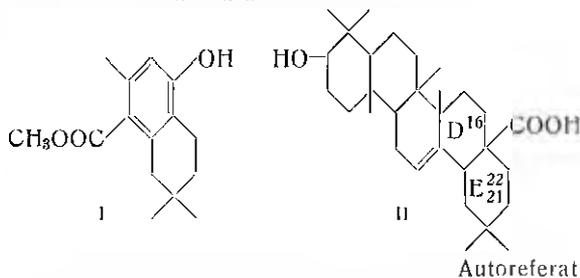
O. JEGER und B. BISCHOF (Zürich), *Über die Konstitution der Oleanol- und Echinocystsäure*

Durch Untersuchungen von NOLLER ist die pentazyklische Triterpenverbindung Echinocystsäure ( $C_{30}H_{48}O_4$ ) als eine Oxy-oleanolsäure charakterisiert worden. Für das zweite Hydroxyl der Echinocystsäure kamen bisher die Stellungen 16 im Ringe D oder 22 im Ringe E in Betracht.

Aus den Ringen D und E der Echinocystsäure wurde nun ein Abbauprodukt  $C_{15}H_{20}O_3$  gewonnen, dessen Konstitution als 5-Oxy-2,2,7-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin-8-carbonsäure-methylester (I) durch eine eindeutige Synthese bewiesen wurde. Darnach kann man ableiten, daß die zweite Hydroxyl-Gruppe der Echinocystsäure am Atom 16 im Ringe D gebunden ist.

An gleicher Stelle des Gerüsts wie in der Echinocystsäure findet man eine Hydroxyl-Gruppe bei den Triterpenen Quillajasäure ( $C_{30}H_{46}O_5$ ), Genin A aus den Wurzeln der Schlüsselblume ( $C_{30}H_{50}O_3$ ) und Maniladiol ( $C_{30}H_{50}O_2$ ), die mit der Echinocystsäure experimentell verknüpft werden konnten.

Durch die Konstitutionsaufklärung des Phenol-esters (I) wurden die zwei letzten, im Ringe E liegenden und bisher nicht aufgeklärten Kohlenstoffatome 21 und 22 des pentazyklischen Gerüsts der Triterpene der Oleanolsäure-Gruppe erfaßt und die Struktur der Oleanolsäure im Sinne der Formel II endgültig gesichert.



R. FLATT et P. CLERC (Lausanne), *Sur les diagrammes de solubilité à quatre dimensions*

Les auteurs ont étudié les possibilités de représentation des systèmes quinaires composés d'un solvant S et de quatre corps dissous A, B, C et D.

Un diagramme de solubilité complet établi pour tous les mélanges des cinq constituants indépendants exigerait cinq coordonnées, quatre pour indiquer la composition relative du mélange, une pour la température.

Lorsqu'on limite l'étude de la solubilité à une température déterminée, on obtient une isotherme qui est un diagramme à quatre dimensions. Ne disposant que de trois axes dans l'espace tridimensionnel, on ne peut indiquer sous forme de coordonnées que trois des quatre valeurs qui caractérisent chaque mélange de  $S + A + B + C + D$ . La quatrième valeur doit être marquée sous forme d'une «cote».

Si l'on désire obtenir la représentation ayant le maximum de symétrie, il y a lieu de poser

$$\text{quantité de } A + B + C + D = 1$$

et de porter la teneur relative de trois de ces quatre constituants sur les trois axes de coordonnées, les angles entre les axes étant de  $60^\circ$ . On aura donc

$$1^{\text{e}} \text{ coordonnée } (x) = \frac{\text{quantité de } B}{\text{quantité de } A + B + C + D} \quad (\text{teneur relative en } B)$$

$$2^{\text{e}} \text{ coordonnée } (y) = \frac{\text{quantité de } C}{\text{quantité de } A + B + C + D} \quad (\text{teneur relative en } C)$$

$$3^{\text{e}} \text{ coordonnée } (z) = \frac{\text{quantité de } D}{\text{quantité de } A + B + C + D} \quad (\text{teneur relative en } D)$$

La teneur en A s'obtient par différence: quantité de  $A = 1 - x - y - z$ .

Le diagramme englobant les points figuratifs de tous les mélanges possibles de  $A + B + C + D$  prend la forme d'un tétraèdre dont les quatre sommets représentent respectivement les points figuratifs des corps purs A, B, C et D. A chaque point P à l'intérieur du tétraèdre correspond un mélange déterminé de  $A + B + C + D$ . Les trois coordonnées en définissent la composition. La «cote» n de ce point P est la quantité de solvant nécessaire et suffisante à la dissolution d'une unité du mélange  $A + B + C + D$  représenté par P.

Il existe dans le tétraèdre de nombreux points qui possèdent la même cote n que le point P. Leur ensemble forme une surface. Au cas où le solvant est l'eau, on appellera une telle surface une «isohydre». On peut déterminer et marquer dans le tétraèdre un certain nombre d'isohydes correspondant aux cotes  $n_1, n_2, n_3 \dots$

Un diagramme dans lequel on peut librement choisir trois valeurs (x, y, z) et en déduire une quatrième (n) qui est fonction des trois premières présente la propriété la plus caractéristique d'un diagramme à quatre dimensions. Dans un diagramme spatial dans lequel on connaît un nombre suffisant d'isohydes il est possible d'établir par interpolation la cote de n'importe quel point choisi à l'intérieur du diagramme. A ce point de vue, c'est effectivement un diagramme à quatre dimensions.

Dans la pratique, il peut être avantageux d'abandonner ce diagramme en forme de tétraèdre et de choisir, pour les isothermes d'un système quinaire, d'autres valeurs qu'on portera sur les trois axes de l'espace tridimensionnel. Si, par exemple, on désire déterminer, dans le système  $S + A + B + C + D$ , la composition de solutions saturées du corps A, on peut fixer

$$\text{quantité de } B + C + D = 1.$$

Les trois valeurs représentées sur les trois axes du diagramme spatial seront

$$\text{teneur en } C = x = \frac{\text{quantité de } C}{\text{quantité de } B + C + D}$$

$$\text{teneur en } D = y = \frac{\text{quantité de } D}{\text{quantité de } B + C + D}$$

(la teneur en B est connue par différence; elle sera  $1 - x - y$ )

$$\text{teneur en } S = z = \frac{\text{quantité de } S}{\text{quantité de } B + C + D}$$

La teneur en A donnera la «cote»; elle sera

$$n = \frac{\text{quantité de } A}{\text{quantité de } B + C + D}$$

Ce choix de coordonnées facilite grandement le travail expérimental de l'établissement du diagramme de solubilité dans la région qui appartient aux solutions saturées de A.

Le diagramme a alors la forme d'un prisme dont la base est un triangle. Les sommets du triangle sont les points figuratifs des corps B, C et D. On lit en hauteur la quantité de solvant. Le prisme est traversé des différentes «surfaces de cotes». Chacune de ces surfaces de cotes réunit l'ensemble des points représentant des solutions à égale solubilité en A.

Autoreferat

W. LOTMAR (Aarau), *Interferometeranordnungen für Mikro-Elektrophorese*

Die Empfindlichkeit des von LABHART und STAUB (Helv. Chim. Acta 30, 1954, 1947) eingeführten interferometrischen Elektrophoreseverfahrens läßt sich dadurch verdoppeln, daß statt der Anordnung von JAMIN eine andere benutzt wird, bei welcher das Licht die Zelle zweimal durchsetzt. Es werden hierfür geeignete Interferometeranordnungen beschrieben, welche im Gegensatz zu derjenigen von MICHELSON nicht justierempfindlich sind. Bei der einfachsten derselben werden die beiden Teilbündel durch Reflexion an den Flächen einer Planplatte erzeugt, hierauf an der Vorder- und Rückseite der als Planplatte ausgebildeten Zelle reflektiert und durch die erste Platte wieder superponiert. Die Apparatur läßt sich dabei so ausbilden, daß die Zelle an eine Außenwand und in bequemen Abstand vom Beobachtungseinblick zu liegen kommt. Mit Hilfe einer Spezialzelle können auch Diffusionsmessungen durchgeführt werden.

Autoreferat

K. MIESCHER (Basel), *Die Entwicklung der Farbkreismetrik seit NEWTON und GOETHE*

Der «natürliche» symmetrische Farbkreis von 24 Stufen, wie er insbesondere vom Vortragenden experimentell entwickelt wurde, enthält 4 ausgezeichnete Punkte: Gelb, Rot, Blau, Grün, und dazwischen 4 Mittelfarben: Orange, Violett, Türkis und Grüngelb. Jede dieser 8 «Hauptfarben» ist durch drei Varianten im vollkommenen symmetrischen Kreise enthalten. Komplementär- sowie Kontrastfarben liegen aber im allgemeinen darin nicht auf Kreisdurchmessern. Die Farbstufen sind durch Aufnahme der Remissionskurven und Ermittlung der trichromatischen Koordinaten untermauert.

Der erste Farbkreis geht auf NEWTON zurück (Optik, 1704). In Anlehnung an die Tonleiter unterschied er 7 Farben und erkannte das Fehlen der Purpurtöne im Spektrum.

GOETHE (Farbenlehre, 1810) bediente sich erstmalig der Empfindungsanalyse. Sie führte ihn zu den beiden Gegensatzpaaren Gelb (zunächst dem Licht) und Blau (zunächst der Finsternis) sowie Grün und Rot (= Purpur). Ergänzend traten Versuche mit Kontrastfarben sowie «physischen» Farben (trübe Mittel, Prisma) hinzu, die ihm eine Sechserteilung nahelegten (Gelb fordert Violett, Blau Orange, Grün Purpur). Die heutige genauere Analyse ergibt aber, daß sich GOETHE'S Teilungsprinzipien nicht genau überdecken.

HELMHOLTZ ist die Unterscheidung zwischen subtraktiver und additiver Farbmischung zu verdanken (1852). Danach ist Grün keine Mischfarbe von Gelb und Blau.

GOETHE'S Empfindungsanalyse wurde durch HERING erneut aufgenommen. Er unterscheidet scharf zwischen Farbe als psychischem Phänomen, physikalischer Strahlung und physiologischen Vorgängen. Er ermittelte die 4 «Urfarben» und schuf den ersten symmetrischen Farbkreis (Lehre vom Lichtsinn, 1904), allerdings ohne genauere metrische Unterteilung. Einen ähnlichen Kreis zeigt POHL in seinem «Lehrbuch der Optik».

Eine eigentliche Farbkreismetrik unternahmen im ersten Viertel dieses Jahrhunderts WILHELM OSTWALD in Deutschland sowie MUNSSELL in den USA. Beide stützten sich auf das Kompensationsfarbenprinzip, gehen aber damit der für das leichtere Verständnis der Farbordnung erforderlichen Farbkreismetrie verlustig. Auch ist ihre Stufung noch unbefriedigend.

Die neue Farbkreismetrik dürfte nicht ohne praktische Auswirkung bleiben. Z. B. weist die Demonstration der Verteilung einer Farbstoffklasse im Kreise typische Lücken auf.

Autoreferat

FR. MÜLLER (Domat / Ems), *Die Beeinflussung der elektrolitischen Metallabscheidung durch Verwendung schwingender Kathoden verschiedener Frequenzen, insbesondere im Ultraschallgebiet*

Es wird über orientierende Versuche berichtet, welche im Rahmen größerer Forschungsarbeiten zur Beeinflussung des Kathodenfilmes — welchen die Metall- und Wasserstoffionen vor ihrer kathodischen Abscheidung durch Wanderung, Diffusion und Konvektion durchdringen müssen — durchgeführt wurden. Es ist für die praktische Anwendung wichtig, die Dicke dieses Kathodenfilmes zu verringern und die in ihm herrschende Metallionenkonzentration immer entsprechend der jeweiligen Stromdichte hoch zu halten, weil man dadurch noch bei wesentlich höheren Stromdichten als sonst arbeiten bzw. bei vorgegebener Stromdichte noch in sehr verdünnten Lösungen gute Abscheidungsbedingungen erzielen kann. Die im Kathodenfilm tatsächlich herrschende Metall- und Wasserstoffionenkonzentration kann sich von derjenigen in der Hauptmenge des Elektrolyten wesentlich unterscheiden und dadurch leicht zu Ausscheidungen von Metalloxyden oder basischen Salzen führen, die selbst als nicht sichtbare Einschlüsse in den Kathodenniederschlag eingebaut werden und dort Veränderungen in der Haftfestigkeit, Struktur und Härte verursachen können, die man früher ausschließlich auf mit abgeschiedenen Wasserstoff zurückführte.

Bei den — in Gemeinschaft mit KUSS durchgeführten — Arbeiten handelte es sich darum, den Kathodenfilm durch Verwendung schwingender Kathoden, insbesondere im Ultraschallgebiet, zu beeinflussen.

Die Hauptzeugungsarten des Ultraschalls werden kurz geschildert.

Auf dem Gebiete der eigentlichen kathodischen Metallabscheidung unter Einfluß von Ultraschall liegen bisher nur ganz wenige Arbeiten vor, welche alle daran krankten, daß bei der Übertragung der Schallwellen auf den Elektrolyten und die Kathode eine starke Dämpfung der ohnehin schon geringen vom Sender abgestrahlten Energie eintrat. Es wurde deshalb bei den referierten Arbeiten ein Magnetostruktionsender von einer Frequenz von 16 kHz verwendet, dessen schwingender Eisen/Nickel-Stab zur Vergrößerung der abstrahlenden Fläche tellerförmig erweitert war. Um nun die erwähnten Energieverluste zu verringern, wurde erstmalig der schwingende Tellerkopf zur besseren Ausnutzung der Schallenergie selbst als Kathode verwendet, die in den durch Rührer oder Umpumpen intensiv bewegten Elektrolyten tauchte, und zwar so, daß die Kathode senkrecht zur Anode schwang. Der Tellerkopf wurde zunächst ververkupfert und dann mit einer Silberjodidzwischen-schicht (diese ebenfalls schwach ververkupfert) versehen, von der sich die erzeugten Niederschläge leicht ablösen und dann untersuchen ließen.

Mit dieser Anordnung wurden eine Reihe von Metallabscheidungen, vor allem Kupfer, Nickel, Chrom und Messing, untersucht. Bei allen diesen Metallen zeigten sich zum Teil erhebliche Effekte in der Richtung, daß die Struktur der Metalloberfläche wesentlich verbessert, die Härte und Zerreißfestigkeit gesteigert wurden. Teilweise wurde auch die Stromausbeute der Metallabscheidung erhöht. Bei der anodischen Oxydation des Aluminiums trat bei Beschallung eine Verzögerung des Oxydationsvorganges ein. Durch das langsame Wachstum der Oxydschicht erfolgte eine bessere Ausbildung derselben, was sich in einer größeren Härte der Schicht auswirkte.

Wenn man den Sender nicht gleichzeitig als Kathode verwendet, sondern ihn zwischen Anode und Kathode im Elektrolyten frei anordnet, so ergeben sich in Übereinstimmung mit früheren Versuchen praktisch keine Effekte

wegen der starken Dämpfung. Läßt man den als Kathode geschalteten Sender nicht wie in den bisherigen Versuchen senkrecht, sondern parallel zur Anode schwingen, so treten die vorher geschilderten Effekte nicht ein, sondern eher eine Gefügeauflockerung.

Man kann aber in einer solchen Anordnung mit sehr schnell strömenden Elektrolyten arbeiten, wenn man das Elektrolysegefäß entsprechend ausbildet, und dann sehr verdünnte Metallsalzlösungen noch elektrolysiert. So gelang es unter diesen Verhältnissen z. B., aus einem mit 7 m/s strömenden Goldelektrolyten mit nur 0,5 mg Gold/Liter dieses noch abzuscheiden.

Die Versuche mit einem piezoelektrischen Quarzschwinger von einer Frequenz 320 kHz mit Abscheidungen von Kupfer, Chrom und Nickel zeigten zwar auch Verbesserungen des Gefüges, der Härte und Zerreißfestigkeit, doch wegen der Verluste infolge Reflexionen beim Übergang der Ultraschallwellen aus akustisch verschieden dichten Medien und Absorption im Elektrolyten nur in geringerem Maße als bei den Versuchen, in denen der Magnetostruktionschwinger direkt als Kathode geschaltet war.

Auch mit niedrigen Frequenzen und entsprechend höheren Amplituden konnten mit Magnetschwingern von nur 100 Hz Frequenz-Verbesserungen in den Abscheidungsbedingungen erzielt werden.

Die systematische Erweiterung der geschilderten Versuche wird für die grundlagenmäßige Aufklärung der Struktur des wichtigen Kathodenfilmes, aber auch aus technischen Gründen notwendig und erfolgversprechend sein, technisch allerdings erst, wenn Ultraschallsender mit größeren abstrahlenden Flächen, hoher Energieabgabe und geringen Dämpfungsverlusten zur Verfügung stehen.

Das hier skizzierte Anwendungsgebiet des Ultraschalles ist nur eines der vielen. Ultraschall hat in den letzten Jahren als Forschungsmittel und in seiner Anwendung gerade für den Chemiker eine große Bedeutung gewonnen. Man denke nur an die wenigen Beispiele, wie die Erforschung der Struktur der Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemische, Konstitutionsermittlung, Beeinflussung von Gleichgewichten, Hilfsmittel zu reaktionskinetischen Untersuchungen, Verbesserung von Emulgierungsvorgängen, Abbau von Makromolekülen und vieles andere mehr. Bekannt ist die steigende Verwendung des Ultraschalles zur zerstörungsfreien Werkstoffprüfung.

Für die Herstellung von Emulsionen besitzen die Gasschwinger, wie sie neuerdings in der sogenannten Ultraschallpfeife vorliegen, große Entwicklungsmöglichkeiten. Wegen Wegfalls des elektrischen Teiles sind diese Verfahren viel wirtschaftlicher und werden in Zukunft bei entsprechenden Abänderungen auch für andere Anwendungen eine wichtige Rolle spielen. Autoreferat

H. ZORN (Domat/Ems), *Über die Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution und dem Viskositäts-Temperatur-Verhalten synthetischer Kohlenwasserstoffe und Ester*

Der Vortragende zeigte anhand zahlreicher Tabellen den Zusammenhang zwischen der chemischen Konstitution synthetisch hergestellter isoparaffinischer Kohlenwasserstoffe von genau bekanntem Aufbau und ihren physikalischen Eigenschaften, wie Schmelzpunkt, Viskositätshöhe und Viskositäts-Temperatur-Verhalten. Es wurde hierbei gefunden, daß durch Einführung von Seitenketten in eine gerade paraffinische Haupt-C-Atomkette der Schmelzpunkt und die Viskositäts-Temperatur-Höhe erniedrigt und das Viskositäts-Temperatur-Verhalten verschlechtert wird. Die Wirkung dieser Seitenkette ist um so stärker, je mehr sie nach der Mitte der Hauptkette gerückt ist. Allgemein wird die Viskositätshöhe um so mehr erniedrigt und das

Viskositäts-Temperatur-Verhalten um so mehr verschlechtert, je mehr Seitenketten eingeführt werden, und zwar wirken zwei kürzere Ketten stärker als eine mit der doppelten Kettenlänge. Auch bei den isoparaffinischen Kohlenwasserstoffen gilt, daß bei Wahrung des C-Ketten-Bauprinzipis durch die Molekülvergrößerung die Eigenschaftsänderungen in dem gleichen Sinne erfolgen wie bei den geradkettigen Paraffinen. Die Synthese wurde durchgeführt bis zu einem Kohlenwasserstoff mit einem Molekulargewicht von 900; dieses entspricht dem mittleren Molekulargewicht natürlicher Erdöldestillationsrückstandsöle, wie Heißdampfzylinderöle. Ein solcher synthetischer isoparaffinischer Kohlenwasserstoff zeigt eine überraschend niedrige Viskosität, nämlich die eines normalen Sommer-Autoöles, dagegen ist sein Viskositäts-Temperatur-Verhalten und sein Kälteverhalten wesentlich besser als das eines natürlichen Autoöles.

Die gleichen Gesetzmäßigkeiten, die bei den synthetischen Kohlenwasserstoffen aufgedeckt wurden, konnten bei synthetisch hergestelltem Ester bestätigt werden. Hier zeigte sich, daß die Wirkung der Estergruppe selber etwa gleich derjenigen einer Methylgruppe bei den Kohlenwasserstoffen ist. Durch Kombination synthetischer Kohlenwasserstofföle mit synthetischen Estern gelang es dem Vortragenden, besonders kältebeständige Schmieröle zu entwickeln, die auch bei  $-60^{\circ}\text{C}$  eine einwandfreie Schmierfunktion ermöglichen. Autoreferat

F. ALMASY und H. LAEMMEL (Zürich), *Temperatureinfluß auf die Absorptionsspektren von Benzol- und Diphenyldampf im nahen Ultraviolett. Extinktionsmessungen zwischen 55 und 500  $^{\circ}\text{C}$*

Das aus zahlreichen Banden bestehende Absorptionsspektrum des Benzoldampfes im nahen Ultraviolett wird bei Temperaturerhöhung, wie bereits HENRI festgestellt hat, zunehmend diffus und erscheint oberhalb  $400^{\circ}$  nahezu kontinuierlich. Die von SPONER, NORDHEIM, SKLAR und TELLER durchgeführte Analyse dieses Bandensystems erwies es in Übereinstimmung mit seiner geringen Intensität [ $\epsilon \sim 100 (\text{Mol/l})^{-1}, \text{cm}^{-1}$ ] als verbotenen Elektronenübergang. Abgesehen vom allgemeinen Bedürfnis nach quantitativen Daten über die Extinktion organischer Dämpfe erschien es von Interesse festzustellen, ob der Wert der totalen Absorptionsintensität  $\int \epsilon d\nu$  im vorliegenden Spektrum bei Temperaturerhöhungen bis  $500^{\circ}$  konstant bleibt — wie bei erlaubten Elektronenübergängen zu erwarten ist — oder, ob das allmähliche Verschwinden der Bandenstruktur mit Änderungen der totalen Absorptionsintensität einhergeht. Das Absorptionsspektrum des Diphenyldampfes im nahen Ultraviolett zeigt einen kontinuierlichen Verlauf mit Intensitätsmaximum [ $\epsilon \sim 12000 (\text{Mol/l})^{-1}, \text{cm}^{-1}$ ] bei  $42000 \text{ cm}^{-1}$ ; es entspricht einem erlaubten Elektronenübergang vom MULLIKENSchen Typus  $N \rightarrow V$ .

Wir haben beide Spektren bei einer Reihe von Temperaturen untersucht. Die Absorptionsgefäße wurden mit abgemessenen Benzol- bzw. Diphenylmengen beschickt. Die Extinktionsmessung erfolgte mit Hilfe spektraler Schwärzungsmarken, die mit zentrischem Sektor und kontinuierlicher Punktlichtquelle auf jeder Platte mit aufgenommen wurden. Die Schwärzungsmessungen führten wir mit einem MOLLschen Registriermikrophotometer durch. Die Möglichkeit photochemischer Umsetzungen im Absorptionsrohr wurde gebührend kontrolliert.

Die von uns erhaltenen Extinktionskurven des Benzoldampfes zeigen in Bestätigung von HENRIS qualitativen Befunden bei Temperaturen über  $200^{\circ}$  eine Intensitätsabnahme der Bandengipfel und Ausebnung der Absorptionsminima. Bei  $400^{\circ}$  sind die Banden nur noch wenig

ausgeprägt, bei 507 ° läßt die Extinktionskurve keinerlei Struktur mehr erkennen; das Bandensystem hat sich in ein Absorptionskontinuum verwandelt mit Intensitätsmaximum  $\epsilon = 175 \text{ (Mol/l)}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei 39 000  $\text{cm}^{-1}$ . Die zwischen 33 000 und 43 500  $\text{cm}^{-1}$  vorgenommene Integration der Extinktionskurven ergab bis 342 ° einen innerhalb 10 % konstanten Wert der totalen Absorptionsintensität des Systems. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur auf 400, 445 und 507 ° nimmt die totale Absorptionsintensität um 62, 89 und 128 % zu. Die Analyse der Extinktionskurven scheint auf einen Zusammenhang dieser Zunahme mit der thermischen Anregung der zweiten nicht total-symmetrischen C—C-Grundschiwingung 1596  $\text{cm}^{-1}$  hinzuweisen.

Diphenyldampf ergab bei 170, 260, 360 und 520 ° kontinuierliche Extinktionskurven mit Maximum bei ungefähr 42 000  $\text{cm}^{-1}$ . Mit zunehmender Temperatur sinkt die Extinktion im Maximum und nimmt im langwelligen Ausläufer des Kontinuums zu. Die Kurven zeigen in ziemlich guter Näherung einen gemeinsamen Schnittpunkt bei 39 700  $\text{cm}^{-1}$ , desgleichen mit geringerer Übereinstimmung bei etwa 45 500  $\text{cm}^{-1}$ . WIELAND, HERCZOG und SULZER haben ähnliche Verhältnisse in Absorptionsspektren einfacher anorganischer Molekeln beobachtet. Die Integration der erhaltenen Extinktionskurven des Diphenyldampfes zwischen 31 000 und 46 000  $\text{cm}^{-1}$  ergab für die Temperaturen 170, 260, 360 und 520 ° einen innerhalb 10 % konstanten Wert der absoluten Absorptionsintensität. Autoreferat

F. ALMASY, H. HEUSSER und G. VON INS (Zürich), *Zur mikrobiologischen Bestimmung von Lactoflavin im Blut*

Mit der Entdeckung der mikrobiologischen Testiermethoden zeichnete sich auch für die Bestimmung kleiner Lactoflavinnengen ein aussichtsreicher Weg ab. Nachdem SNELL und STRONG ein geeignetes Versuchsmedium angegeben hatten, führten STRONG, FEENEY, MOORE und PARSONS die mikrobiologische Lactoflavinbestimmung im Menschen-, Hunde-, Ratten-, Kälber- und Schweineblut durch. Sie fanden als Normalwerte: Mensch 0,49, Hund 0,97, Ratte 0,45, Kalb 0,44 und Schwein 0,95  $\gamma$  Lactoflavin pro  $\text{cm}^3$  Vollblut.

Im Rahmen einer Arbeitsgemeinschaft, welche gewisse, durch amerikanische Forscher vermutete Zusammenhänge zwischen Lactoflavinnmangel und der periodischen Augenentzündung der Einhufer zu prüfen beabsichtigt (Arbeit mit Unterstützung der F. HOFFMANN-LA ROCHE-Stiftung), unternahmen wir mikrobiologische Lactoflavinbestimmungen im Pferdeblut nach der Methode von STRONG. Man setzt nach dieser Methode die Blutproben in Form 10—20 % Vollblut enthaltender Bluthämolyse der SNELL- und STRONGSchen Nährlösung zu, autoklaviert, beimpft mit einem Tropfen *Lactobacillus-casei*-s-Suspension und titriert nach 72stündiger Bebrütung die durch die Bakterien produzierte Milchsäure. Durch Bezug auf eine mit abgemessenen Lactoflavinnmengen unter analoger Arbeitsweise erhaltene Eichreihe läßt sich der Lactoflavingehalt der Blutproben einfach berechnen. Die Resultate, welche wir auf diese Weise erhielten, erschienen im Vergleich zu den vorstehenden Blutlactoflavinspiegeln verschiedener Arten auffallend niedrig. Wir versuchten auch nach der Methode von BRADFORD und COKE zu arbeiten — die STRONGS Methode dadurch verbessern wollten, daß sie an Stelle von hämolysiertem Vollblut einen salzsauren (auf pH 6,7 gebrauchten) Blutextrakt dem Nährboden zufügen —, erhielten jedoch noch kleinere Lactoflavinwerte. In der Folge ließ sich feststellen, daß das Autoklavieren der Ansätze nahezu 50 % des Pferdeblutlactoflavins dem mikrobiologischen Nachweis entzieht. Wärmebehandlung der Ansätze bei einer Reihe von Temperaturen ergab, daß bereits bei

60 °C, ungefähr parallel mit dem Eintritt der Hitzeaggregation, ein Teil des Lactoflavins dem Nachweis im Pferdeblut entzogen wird. In der Folge haben wir steril entnommene und hämolysierte Blutproben der autoklavierten und wieder abgekühlten Nährlösung zugefügt. Im Parallelversuch wurden nach dem Vorgehen von STRONG die gleichen Blutproben der Nährlösung vor dem Autoklavieren zugesetzt. Die weitere Verarbeitung war in beiden Versuchsreihen die gleiche. Im Durchschnitt aus 7 Versuchen ergaben die autoklavierten Proben 0,178  $\gamma$  Lactoflavin pro  $\text{cm}^3$  Blut und die nicht autoklavierten Proben 0,378  $\gamma$  pro  $\text{cm}^3$  Blut, somit einen um 112 % höheren Wert.

Gegen die Verwendung von Ansätzen, die nicht autoklaviertes, wenn auch steril entnommenes und verarbeitetes Blut enthalten, kann der Einwand erhoben werden, daß die Analysenergebnisse durch Infektion der Ansätze verfälscht seien. Zur Kontrolle dieser Möglichkeit führten wir Versuche durch, in denen die Blutproben mit 6prozentigem Wasserstoffperoxyd behandelt wurden, bevor wir sie der autoklavierten Nährlösung zusetzten. Die Ergebnisse von 16 derartigen Parallelversuchen stimmten im Durchschnitt innerhalb 1,5 % überein, mit maximaler Abweichung von 15 %.

Abgesehen von dieser Kontrollmöglichkeit weist die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Behandlung des Pferdeblutes Vorteile auf, die ihre ständige Anwendung nahelegen. Sie hellt die Farbe der Ansätze stark auf, was die Titration erleichtert, und erhöht die Haltbarkeit der Blutproben auf einige Tage. Da die Beurteilung des Farbumschlages (von Bromthymolblau) bei der Titration auch unter diesen Umständen noch reichlich unsicher bleibt, kontrollieren wir alle Titrationsergebnisse elektrometrisch mit einer hochohmigen Glaselektrode und (COLEMAN-) Röhrenpotentiometer.

Mit Hilfe des dargelegten Vorgehens konnten serienmäßige Lactoflavinbestimmungen im Pferdeblut bis auf einige Ausfälle anstandslos durchgeführt werden, bei denen es sich um zu lange oder unsachgemäß aufbewahrte Blutproben handelte. In 23 Zusatzversuchen wurden Lactoflavinzusätze von 0,120—0,500  $\gamma$  pro  $\text{cm}^3$  Blut mit einer durchschnittlichen Ausbeute von 100,8 % erfaßt, wobei die extremen Grenzen bei 83,2 bzw. 117,5 % lagen.

Autoreferat

F. ZEHENDER (Zürich), *Über einige in Trinkwässern vorkommende Ionengleichgewichte*

Bei der Untersuchung von Trink- und Brauchwässern werden in der Regel die TILLMANSschen Formeln angewendet, um die freie Kohlensäure aus dem Calciumbicarbonatgehalt zu berechnen. Durch dieses Vorgehen wird der Gleichgewichtszustand des Systems Wasser—Calcit als Bodenkörper—Kohlensäure—Calciumbicarbonat ermittelt. Die Formeln lauten:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{K_2}{K_1 \cdot L} \cdot [\text{HCO}_3^-]^2 \cdot [\text{Ca}^{+2}] \quad (1)$$

bzw. nach J. TILLMANS (Werte in  $\text{mg/L}$ ):

Allgemeinfall:

$$[\text{freie CO}_2] = K \cdot [\text{geb. CO}_2]^2 \cdot [\text{CaO}] \quad (2)$$

Spezialfall, reines Calciumbicarbonatwasser:

$$[\text{freie CO}_2] = K' \cdot [\text{geb. CO}_2]^3 \quad (3)$$

(J. TILLMANS, Z. Unters. Nahr. Genussm. 58, 33, 1929.)

Die TILLMANSschen Formeln enthalten folgende Unsicherheiten. 1. Es ist nur der Fall der reinen Calciumbicarbonatlösungen experimentell belegt, nicht aber die Fälle, in denen noch andere Salze, z. B.  $\text{CaSO}_4$ , anwesend sind. 2. Die Funktion zwischen Kohlensäure und Bicarbonat soll von der Konzentration der Lösung unabhängig sein. Es wird nichts über den Anwendungsbereich der

Formeln ausgesagt, insbesondere nichts über den Einfluß anderer Salze. Da das Massenwirkungsgesetz strenge genommen nur für stark verdünnte Lösungen gültig ist, wäre es von Interesse, bei welchen Ionenkonzentrationen Abweichungen von den durch die Formel berechneten Werten zu erwarten sind.

Zur Prüfung dieser Fragen erweisen sich die von G. L. FREAR und J. JOHNSTON (J. Amer. Chem. Soc. 51, 2082, 1929) beschriebenen Versuche als geeignet. Die Autoren haben die hier in Betracht fallenden Gleichgewichte untersucht. G. L. FREAR und J. JOHNSTON berechnen aus ihren Versuchsergebnissen den thermodynamischen Wert des Löslichkeitsproduktes des Calcits und geben experimentell ermittelte Werte für die Aktivitätskoeffizienten von reinen und gipshaltigen Calciumbicarbonatlösungen verschiedener Ionenkonzentrationen an.

Auf Grund dieser Angaben lassen sich analog Formel 1 für einige bestimmte Fälle die Werte für die freie Kohlensäure aus den thermodynamischen Konstanten  $K_1$ ,  $K_2$  und  $L$  unter Verwendung der Aktivitätskoeffizienten berechnen. Vergleicht man die erhaltenen Kurven mit den entsprechenden, welche aus den TILLMANSSchen Formeln erhalten werden, so wird bei reinen Calciumbicarbonatwässern praktisch keine Abweichung festgestellt, während bei den gipshaltigen Calciumbicarbonatlösungen die Werte für freie Kohlensäure deutlich herabgesetzt sind. Es wird deshalb vorgeschlagen, bei Wasserproben mit höherer Ionenkonzentration die Kohlensäure aus den Aktivitäten unter Anwendung thermodynamischer Konstanten zu berechnen und nicht auf Grund der TILLMANSSchen Formeln.

Autoreferat

G. WOKER (Bern), *Schwefelhaltige negative Biokatalysatoren der Wasserstoffperoxydzerersetzung und ihre funktionelle Bedeutung*

Es wurden eine Anzahl biologisch wichtige, zweiwertigen S enthaltende Substanzen, so Cystein, Cystin, Methionin, Glutathion, Biotin, Aneurin, Insulin, Penicillin, Kaliumrhodanid und mit Schwefelwasserstoff gesättigtes Wasser auf ihre Fähigkeit geprüft, die spontane wie die durch Hämoglobin katalysierte Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds in Wasser und Sauerstoff zu hemmen.

Die ursprüngliche Annahme, daß der herabsetzende Einfluß auf das in Freiheit gesetzte Sauerstoffvolumen im katalysierten und nichtkatalysierten System als eine negative Katalyse zu betrachten sei, mußte im Verlauf der einschlägigen Versuche dahin korrigiert werden, daß die betreffenden Substanzen bei ihrer Wirkung eine bleibende chemische Veränderung erfahren. Für ihre Beteiligung an den Reaktionen des Systems wurden drei Fälle in Betracht gezogen: der direkte Verbrauch des vorhandenen Wasserstoffsperoxyds durch die zweiwertigen Schwefel enthaltenden Stoffe; die Bindung des der Wasserstoffsperoxydzerersetzung entstammenden Sauerstoffs; eine von vornherein mit der katalytischen Reaktion konkurrierende Oxydation der schwefelhaltigen Körper wie auch anderer oxydabler Substanzen, so des chromogenen p-Phenylendianins. Äußert sich im letzteren Fall die mit der Wasserstoffsperoxydzerersetzung konkurrierende Oxydation, durch welche die Menge des entwickelten Sauerstoffs herabgesetzt wird, durch Farbstoffbildung, so wird diese Oxydation andererseits bei zahlreichen schwefelhaltigen Stoffen durch eine mit Sulfosäurebildung einhergehende Azidifizierung der Reaktionsgemische erwiesen. Es wurde, im Zusammenhang mit diesen Befunden, auf die gemeinsame Ursache von Katalase- und Peroxydasereaktionen hingewiesen und die Verhinderung des Freiwerdens von Sauerstoff durch schwefelhaltige Hormone des Organismus in Betracht gezogen.

Autoreferat

CH. HÄNNY et E. WIKLER (Lausanne), *Contribution à l'étude des échanges isotopiques du fer*

Cette étude a été faite en utilisant dans les réactions d'échanges le radiofer 59 dont la période est de 44,4 jours.

Pour une solution diluée (0,00015 M) et fortement acide (HCl-8-N) de ferricyanure de potassium et chlorure ferrique radioactif, un facteur d'échange de l'ordre de 3% a été trouvé après 9 jours de contact, le mélange contenant des cristaux d'iode. Un même facteur d'échange a pu être mesuré si le mélange (sans iode) est exposé pendant 45 heures à la lumière directe du soleil. Ce faible échange prouve une dissociation partielle de l'anion complexe ferricyanure sous l'action de la lumière ou des cristaux d'iode. Un mélange «témoin» préparé dans les mêmes conditions, mais qui est resté à l'obscurité et ne contenait pas de cristaux d'iode n'a donné lieu à aucun échange.

Un échange rapide et complet a été trouvé entre les ions complexes ferrocyanure et ferricyanure, les deux complexes étant séparés par la méthode au  $Pb^{++}$  ou par la méthode au  $Fe^{+++}$ . Dans ce dernier cas des corrections particulières s'imposent pour éliminer l'erreur importante due à la coprécipitation d'une partie du ferricyanure dans le Bleu de Prusse. Cet échange total s'explique par le transfert facile d'un électron d'un ion complexe à l'autre.

L'échange très rapide entre l'ion ferrique et le fer du ferrioxalate confirme le résultat trouvé par HÄNNY-ROCHAT (Chimia 2, 124, 1948) et peut s'expliquer par la dissociation de l'ion complexe imparfait ferrioxalate.

Pour la même raison un échange total et immédiat a été trouvé entre l'ion ferrique et le fer de l'ion ferrisulfocyanure. Une méthode générale a été élaborée pour la détermination du facteur d'échange en milieu homogène, mais effectuant la séparation en système hétérogène, qui est applicable dans tous les cas où un seul des composés qui participent à la réaction d'échange est soluble dans un solvant non miscible à la solution.

Aucun échange n'a pu être décelé après 48 heures de contact entre l'ion ferrique et le fer de la méthémoglobine, ce qui peut être expliqué par la nécessité de rupture de 6 liaisons, bien que la liaison fer-azote soit dans les molécules de la méthémoglobine partiellement de nature ionique. Ce résultat est en accord avec celui de RUBEN, KAMEN, ALLEN et NAHINSKY (J. Amer. Chem. Soc. 64, 2297, 1942) pour des expériences effectuées dans d'autres conditions.

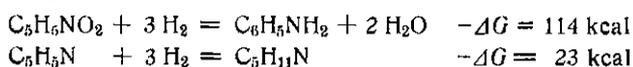
Autoreferat

Association des Chimistes de Genève

Sitzung vom 13. Mai 1949

E. BRINER, V. SPRETER et S. SZMARAGD, *Réduction et hydrogénéation électrolytiques*

Les auteurs ont étudié toute une série de réductions et d'hydrogénations électrolytiques. Du point de vue énergétique, une réduction diffère notablement d'une hydrogénation; c'est ainsi que, par exemple, le calcul donne pour la diminution de l'énergie libre  $-\Delta G$  correspondant à la réduction du nitrobenzène en aniline et à l'hydrogénation de la pyridine en pipéridine, respectivement les valeurs ci-après:



Cette différence se manifeste dans les électrolyses par un pouvoir dépolarisant beaucoup plus élevé des corps à réduire. Le pouvoir dépolarisant étant mesuré par l'abaissement du potentiel cathodique dû à l'addition du dépolarisant au catholyte, on a mesuré, par exemple, dans les électrolyses citées plus haut, pour le nitrobenzène et la pyridine, respectivement, des abaissements de potentiel cathodique

de 0,91 et de 0,18 volt. Il conviendra donc de choisir pour les hydrogénations des cathodes de métaux présentant une forte surtension.

La prise en considération de l'énergie libre dans les réductions électrolytiques, permet aussi d'interpréter l'avantage que l'on retire en employant comme cathode des métaux attaqués par le catholyte en présence du dépolarisant; par exemple, l'étain dans la réduction de la nitroguanidine. Dans ce cas, l'action électrochimique, qui a pour effet de redéposer sur la cathode le métal dissous par l'attaque, se superpose favorablement à l'action chimique.

Autoreferat

#### C. A. VODOZ, *Un nouvel acide cyclogéranique*

Mr. VODOZ décrit (ensuite) un nouvel acide cyclogéranique, l'acide allocyclogéranique, obtenu sous forme d'ester (à côté d' $\alpha$ -cyclogéraniate et de géraniate d'éthyle) par déshydratation du  $\beta$ -oxy- $\alpha,\beta$ -dihydrogéraniate d'éthyle par le mélange  $PBr_3$ -pyridine. Ses réactions, sa dégradation ménagée et la synthèse de son dérivé saturé permettent de lui attribuer selon toute vraisemblance la constitution de l'acide (3,3-diméthyl-cyclohexène-6)-acétique.

Autoreferat

#### ED. H. FISCHER et P. BERNFELD, *Méso-inositol et amylase*

Les propriétés des  $\alpha$ -amylases de pancréas de porc, de salive et de pancréas humain, de malt et de bactéries cris-

talisées ont été comparées. Quoique possédant une activité enzymatique identique, elles ne présentent aucune similitude structurale, bien au contraire. On ne leur connaît aucun co-enzyme et les travaux de WILLIAMS et collaborateurs tendant à démontrer la présence d'inositol dans l'une d'entre elles ont été infirmés. L'amylase de pancréas de porc se trouve en présence d'un système antagoniste constitué d'un désactivateur (protéase spécifique?) et d'un stabilisateur à poids moléculaire bas.

Autoreferat

#### E. CHERBULIEZ et J.-P. LEBER, *Sur le mécanisme de l'estérification directe des acides*

Les auteurs ont constaté que l'estérification directe de l'acide orthophosphorique passe en réalité par le stade d'anhydrides partiels (acides polyphosphoriques). L'acide orthophosphorique comme tel semble pratiquement incapable de s'estérifier par réaction directe avec un alcool. Les auteurs interprètent ce fait comme dénotant qu'un oxyacide saturé coordinativement dans sa fonction acide ne s'estérifie avec un alcool que pour autant que la fonction acide est capable de donner par départ d'eau naissance à un groupement non saturé coordinativement (anhydride). Le comportement des acides minéraux (par ex. acides sulfurique, chromique, nitreux, nitrique, hypochlorureux, etc.) est conforme à cette conception; il en est de même pour la fonction carboxyle dont l'atome de carbone est non saturé au point de vue coordinatif.

Autoreferat

### Compte rendu de publications    Bücherbesprechungen    Recensioni

*Quantitative Organic Analysis via Functional Groups.* By SIDNEY SIGOIA, Ph. D., Research Analyst Central Research Laboratory, General Aniline & Film Corporation, Easton, Pennsylvania. 152 pages. John Wiley & Sons, Inc., New-York 1949. \$ 3.—

Le présent ouvrage constitue un complément heureux d'ouvrages concernant l'analyse organique qualitative par groupes fonctionnels tels que le livre de STAUDINGER. On y trouve une description très détaillée de procédés opératoires pour le dosage d'une vingtaine de groupes fonctionnels. Non seulement les modes opératoires sont exposés avec toute la précision souhaitable, mais encore les limites d'application des procédés relatés, telles qu'elles ressortent de nos connaissances actuelles, sont toujours indiquées. L'ouvrage se termine par quelques indications sommaires sur les procédés de séparation quantitative de constituants de mélanges, ainsi sur quelques méthodes physiques (avant tout optiques). Ces données ne constituent qu'une orientation, mais qui peut également être très utile. Tout à la fin, on trouve quelques indications techniques fort utiles sur la pesée de liquides volatiles ou corrosifs. Somme toute, un ouvrage qui rendra certainement d'excellents services à l'organicien dans son travail de laboratoire. Mais pourquoi créer des termes inutiles tels que «Oxirane Oxygen» pour l'oxygène époxydique, comme tête de chapitre, terme qui ne figure même pas dans la table des matières?

E. CHERBULIEZ

*Quantitative Pharmaceutical Chemistry.* By GLENN L. JENKINS, Ph. D., Professor of Pharmaceutical Chemistry and Dean of the School of Pharmacy Purdue University; ANDREW G. DUMÉZ, Ph. D., Professor of Pharmacy and Dean of the School of Pharmacy University of Maryland; JOHN E. CHRISTIAN, Ph. D., Associate Professor of Pharmaceutical Chemistry School of Pharmacy Purdue University, and GEORGE P. HAGER, Ph. D., Associate Professor of

Pharmaceutical Chemistry School of Pharmacy University of Maryland. 3<sup>e</sup> édition. 531 pages. McGraw-Hill Book Company, Inc., New-York, Toronto, London 1949. \$ 4.75.

Il s'agit d'un petit manuel théorique et pratique de l'analyse quantitative à l'usage du pharmacien, et notamment celui des U. S. A. puisque les auteurs se rapportent aux procédés prévus par la 13<sup>e</sup> édition de la pharmacopée des Etats-Unis, ainsi que du National Formulary VIII. La présentation et la mise au point du texte en rendent la lecture agréable.

E. CHERBULIEZ

*The Science of Chemistry.* Von W. WATT und L. F. HATCH. 567 Seiten, 227 Abbildungen, teils in Farben. McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, Toronto, London 1949. Gebunden \$ 4.50.

Das Buch der beiden Professoren an der Universität von Texas ist aus einer zehnjährigen Unterrichtspraxis entstanden und für solche Studenten gedacht, die Chemie als Nebenfach oder aus persönlichem Interesse hören. Ihnen soll es einen Überblick geben über die neuesten Ergebnisse chemischer Forschung unter besonderer Betonung ihrer Bedeutung für die Volkswirtschaft.

Dieser Zielsetzung entsprechend, finden wir nach einer gedrängten Übersicht über die chemischen Grundbegriffe Kapitel über die keramische Industrie, Metallurgie, Erdölproduktion, Färberei, Explosivstoffe und Pharmazeutika. Als Schweizer werden wir es bedauern, unter der Besprechung der Vitamine den Namen P. KARRER vermissen zu müssen. Ebenso fehlt im Abschnitt über Insektizide ein Hinweis auf die Pionierarbeit unseres jüngsten NOBEL-Preisträgers Dr. P. MÜLLER.

Bei der Fülle des behandelten Stoffes ist ein Eingehen auf theoretische Fragen nicht möglich und wohl auch nicht beabsichtigt.

Die drucktechnische Ausstattung des Buches darf als vorbildlich bezeichnet werden.

F. BÜRKI

**Extraits    Referate    Relazioni**

**Allgemeine chemische Technik  
Technique chimique générale**

66.0... «Rieselfließverfahren» - *Symposium*. Ind. Eng. Chem. **41**, 1098—250 (1949). — Als «Rieselfließverfahren» (engl. *fluidization*) bezeichnet man eine Operation, bei der feinste feste Teilchen in einem Gas schwebend gehalten werden, so daß sie von der Strömung dieses Gases mitgerissen, also «fließend» gemacht werden. Merkmale dieser Operation sind, daß durch dieses «Fließen» die festen Teilchen mit Leichtigkeit von einem Gefäß in ein anderes gelangen (was eine kontinuierliche Arbeitsweise ermöglicht) und daß ein ausgezeichneter Wärmeaustausch erzielt werden kann, wo dies nötig ist. Der feste Anteil dieser Aerosolsysteme kann aus fein gemahlener Katalysator bestehen, wie dies bei dem «Fluid Catalyst Cracking»-Verfahren der Erdölindustrie der Fall ist. Es sind auch Versuche im Gange zur Verflüssigung und zur Vergasung von Kohlenstaub sowie zur Reduktion fein gemahlener Erze. In den ersten drei Vorträgen dieses Symposiums wurden die Merkmale dieser fluidisierten Systeme oder ihrer Bestandteile näher besprochen. Weitere acht Beiträge behandeln die spezifischen physikalischen Eigenschaften, welche von technischer Bedeutung sind. Die nächsten beiden Arbeiten besprechen die Frage der Abnutzung der verwendeten Apparaturen. In vier weiteren Vorträgen wird die Anwendung der Fluidisierungsoperation auf gewisse Verfahren behandelt. In zwei weiteren Vorträgen werden großtechnische Apparaturen besprochen. Schließlich wird noch auf die Wertbestimmung von Fluidkatalysatoren eingegangen und die durch die Fluidisierungstechnik notwendig gewordenen Fachausdrücke und die verwendeten Symbole erörtert.

CH. SCHWEIZER

66.0... *Verfahrenstechnik der Diasolyse*. H. BRINTZINGER, Chem. Ing. Techn. **21**, 273—4 (1949). — Die Diasolyse besteht im Hindurchlösen organophiler Stoffe durch Lösungsmittel, ohne Zuhilfenahme von Poren, durch das Membranmaterial selbst. Als Membranen werden Gummi-, Kautschuk- oder Kunststoffhülsen bzw. -folien benutzt. Alle im Material der Membran unlöslichen, insbesondere alle ausgesprochen hydrophilen Stoffe, wie Salze, Säuren und anorganische Basen, sowie alle kolloiden Stoffe vermögen nicht zu diasolysieren. Von ihnen sind daher die diasolysierenden Stoffe leicht und quantitativ abzutrennen. Dadurch wird die Trennung mancher isomerer, neutraler, basischer und saurer organophiler Stoffe, sowie die Isolierung von Wirkstoffen aus Pflanzen und tierischen Organen ermöglicht. Praktisch führt man die Diasolyse entweder als Extraktionsdiasolyse im Soxhlet oder mit der Diasolysenkolonne, bei größeren Flüssigkeitsmengen im Großdiasolysator durch.

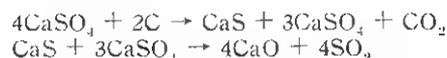
CH. SCHWEIZER

66.067... *Stark basisches Anionenaustauschharz*. R. KUNIN und F. X. MCGARVEY, Ind. Eng. Chem. **41**, 1265—8 (1949). — Während bisher als Anionenaustauscher (Chimia **2**, 253—4, 1948) nur schwach basische Harze zur Verfügung standen, die nur in saurem Medium wirksam waren, sind jetzt auch solche von stark basischem Charakter (Amberlite IRA-400) bekanntgeworden, mit denen der Anionenaustausch nicht nur in saurem, sondern auch in neutralem oder alkalischem Medium vorgenommen werden kann.

CH. SCHWEIZER

**Allgemeine anorganische Industrien  
Industries inorganiques générales**

661.25... *Entwicklung des Gips-Schwefelsäure-Verfahrens nach MÜLLER-KÜHNE*. H. KÜHNE, Chem. Ing. Techn. **21**, 227—9 (1949). — Beim Erhitzen von Calciumsulfat mit Kohle und Ton im Drehofen zwecks Gewinnung von SO<sub>2</sub> für die Schwefelsäurefabrikation scheinen folgende Reaktionen abzulaufen:



Die erste Reaktion beginnt bereits bei etwa 700 °C, worauf dann die Umsetzung des Calciumsulfides mit weiterem Calciumsulfat erfolgt. In den heißesten Zonen bildet schließlich das CaO mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> Zement. Aus den angeführten Formeln ist verständlich, daß ein Zuviel an Kohle einen sulfidhaltigen, ein Zuwenig einen sulfathaltigen Zement liefert. Um einen einwandfreien Klinker zu erhalten, der im SO<sub>2</sub>-Gehalt dem Portlandzement entspricht und nur Spuren von Schwefel enthält, soll also auf ein Molekül Calciumsulfat ein halbes Molekül Kohlenstoff genommen werden. Die Gewinnung eines den Portlandzementnormen entsprechenden Klinkers ist für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ausschlaggebend. Eine peinlich genaue Mischung und eine konstant gehaltene Ofenatmosphäre sind für diesen Zweck wichtig. Unter diesen Voraussetzungen erwies sich das Verfahren in der Nähe von Gips- oder besser noch von Anhydritlagerstätten gegenüber der Pyritverarbeitung als wettbewerbsfähig. Der Nachteil des Verfahrens ist, daß es sich nur in großen Einheiten durchführen läßt.

CH. SCHWEIZER

661.25... *Die Erzeugung 96prozentiger Schwefelsäure im Kammerverfahren*. S. B. CORMACK und L. STUBBS, J. Soc. Chem. Ind. **68**, 162—4 (1949). — Beim Verbrennen von Schwefel im Kammerverfahren erzeugt man theoretisch genügend Wärme, um damit alle erhaltene Schwefelsäure auf 96 % eindampfen zu können. Wegen Wärmeverlusten erhält man gewöhnlich nur eine 77prozentige Säure. Wenn nun auch die volle Ausnützung der theoretisch erzeugten Wärmemenge trotz allen Fortschritten in der Wärmetechnik nicht möglich ist, so kann doch unter Verwendung genügend wärmeisolierender und korrosionsbeständiger Werkstoffe über 85 % der beim Verbrennen des Schwefels erzeugten Wärmemenge ausgenützt werden. Es kann so etwas weniger als die Hälfte des erzeugten SO<sub>2</sub> als 96prozentige Säure von hoher Qualität und der Rest, also etwas mehr als die Hälfte, als 77prozentige Säure erhalten werden.

CH. SCHWEIZER

661.48... *Herstellung von Kryolith nach dem Fluoborsäureverfahren*. H. W. HEISER, Chem. Eng. Progress (New York) **45**, Nr. 3, 169—79 (1949). — Die Bildung von Fluoborsäure aus Ca-Fluorid, Borsäure und Schwefelsäure in Gegenwart von Wasser bietet interessante Möglichkeiten zur Gewinnung von F aus Flußspat. Auf der gleichen Grundlage können außer Kryolith auch Fluoride und Fluoborate hergestellt werden. Zur Herstellung von Kryolith wird Fluoborsäure mit Tonerdehydrat und Soda oder auch mit Natriumaluminat zusammengebracht. Die dabei rückgebildete Borsäure wird im Kreislauf im Aufschlußprozeß wiedereingesetzt. Die sich allmählich in störenden Mengen anreichernden Verunreinigungen müssen von Zeit zu Zeit

entfernt werden. Nach dem angegebenen Verfahren erhält man hochwertigen Kryolith sowie als Nebenprodukt reines Ca-Sulfat.

A. KOLLER

661.66... *Acetylenruß, ein großtechnisches Beispiel einer turbulenten Flammenreaktion.* J. WOTSCHKE und K. PAASCH, Schweiz. Arch. **15**, 175—87 (1949). — Den Hauptteil des namentlich von der Kautschukindustrie benötigten Rußes stellte der sogenannte «Flammenruß» dar, der durch unvollkommene Verbrennung von Erdgas erhalten wird. Die während des Zweiten Weltkrieges notwendig gewordene schnelle Erweiterung der Erzeugungsmöglichkeiten hat allgemein zum Übergang auf in größeren eigentlichen Ofeneinheiten erzeugten «Spaltruß» geführt. Hierbei werden die Ausgangsgase vor dem Spaltvorgang, bei dem Methan in Kohlenstoffruß und Wasserstoff zerfällt, thermisch vorbehandelt (gekrackt). Von besonderer Bedeutung und oft wichtiger als die Herstellungskosten sind die in der Kautschukmischung wirksamen Eigenschaften des Rußes. Deshalb ergab sich zusammen mit der Entwicklung des synthetischen Kautschuks zunehmender Bedarf an «Acetylen-Spaltruß», den man durch thermische Spaltung von Acetylen in Kohlenstoff und Wasserstoff erhält ( $C_2H_2 \rightleftharpoons 2C + H_2$ ). Wesentlich ist z. B. seine hohe elektrische Leitfähigkeit, welche Kautschukmischungen, wie Perbunan, geradezu zu Halbleitern macht, seine Einsatzfähigkeit in Spezialerzeugnissen der Elektrotechnik und seine Eignung für Stromsammler.

CH. SCHWEIZER

661.63... *Kontinuierliche Superphosphatherstellung.* R. L. DEMMERLE und W. J. SACKETT, Ind. Eng. Chem. **41**, 1306—13 (1949). — Kürzlich wurde in den USA unter dem Namen «Super-Flo-Process» ein Verfahren eingeführt, nach welchem das gemahlene Rohphosphat als Staubstrom durch einen Reaktionssturm geführt wird, in welchem man gleichzeitig die Säure fein versprüht. Infolge dieser intimen Durchmischung verläuft die Reaktion äußerst rasch. Das so erhaltene Produkt besteht aus harten, porösen Körnern, welche gute physikalische Eigenschaften für die Behandlung mit Ammoniak, die Handhabung und die Anwendung besitzen. Das Verfahren ermöglicht sowohl eine Einschränkung der Arbeiterzahl als auch der Betriebskosten.

CH. SCHWEIZER

663.63... *Wasserreinigung durch Ionenaustausch.* H. B. GUSTAFSON, Ind. Eng. Chem. **41**, 464—6 (1949). — Im Jahre 1946 wurden die in den USA im Werte von etwa 4.5 Millionen \$ erzeugten Ionenaustauscher immer noch größtenteils zur Wasserenthärtung verwendet. Das weitaus wichtigste Produkt war Natrium-Aluminium-Silikat. Anionenaustauscher wurden nur in geringer Menge hergestellt. Vorläufig werden die Harze die anorganischen Austauscher nicht verdrängen, da diese billiger sind und eine höhere Kapazität besitzen.

CH. SCHWEIZER

666.29... *Porzellanemail.* M. J. BAHNSEN, Chem. Eng. News **27**, 1806—7 (1949). — Die aus der Glasfabrikation bekannte Fritte (Glassatz) kann auch als Grundstoff für Porzellanemailüberzüge dienen. Der zu diesem Zweck verwendete Glassatz besteht gewöhnlich zu 75 % aus Feldspat, Quarzsand und Borax (Flußmittel). Der Rest der Mischung ist verschieden und wird durch anorganische Chemikalien gebildet, welche das Fließen, die Haftbarkeit, die weiße Farbe oder andere gewünschte Eigenschaften des fertigen Überzuges bedingen. Zum Überziehen der Gegenstände wird diese Fritte mit Ton und Wasser gemahlen. Durch Zusatz von keramischen Pigmenten können farbige Überzüge erzielt werden. Dieses Gemisch wird auf die reine Metalloberfläche aufgespritzt oder das Metall in ein mit dieser Fritte hergestelltes Bad eingetaucht. Nach Vor-

trocknen wird die Masse gebrannt, wobei sie durch Schmelzen den Porzellanemail genannten Überzug ergibt.

CH. SCHWEIZER

### Metallurgie / Métallurgie

669.71... *Werden die «roten Abfallstoffe BAYER» verwendungsfähig?* V. CHARRIN, Peintures-Pigments-Vernis **24**, 119 (April 1949); Ref. Chem. Zbl. **119**/II, Nr. 13—4, 749 (1948). — Der beim Aufschluß von Bauxit nach dem BAYER-Verfahren anfallende Rotschlamm besteht zur Hauptsache aus Fe-Oxyd und enthält daneben noch größere Mengen Oxyde von Ti und Al sowie Kieselsäure. Der Rotschlamm besitzt eine hohe Deckkraft, aber die Anwesenheit von Alkali steht einer Verwendung als Pigment im Weg. Es wird nun ein italienisches Verfahren, der DOLDI-Prozess, erwähnt, nach dem Al und Alkali abgetrennt werden, worauf ein alkalifreies, Fe- und Ti-reiches Pigment verbleibt, dem gute Anwendungsmöglichkeiten zugeschrieben werden.

A. KOLLER

### Allgemeine organische Industrien Industries organiques générales

662.76... *Reaktion von Methan mit Kupferoxyd im «Rieselverfahren».* W. K. LEWIS et al., Ind. Eng. Chem. **41**, 1227—37 (1949). — Technisch findet die Umwandlung von Methan in Kohlenoxyd und Wasserstoff durch partielle Oxydation mit reinem Sauerstoff oder durch Behandlung mit Wasserdampf oder Kohlenstoffdioxid statt. Der Verbrauch von Sauerstoff beim ersten Verfahren und der große Wärmebedarf der zweiten Reaktion kann umgangen werden, wenn man eine partielle Oxydation mit einem Metalloxyd vornimmt, das nach Verbrauch durch Wiederoxydieren mit Luft regeneriert werden kann. Laboratoriumsversuche haben bisher ergeben, daß Kupferoxyd, auf Silikagel im Rieselverfahren (s. DK 66.01) angewendet, Methan mit hoher Selektivität bei etwa 926 °C in Kohlenoxyd und Wasserstoff zerlegt.

CH. SCHWEIZER

667.76... *Erzeugung von Acetylen nach dem Lichtbogen-Verfahren.* P. BAUMANN, Angew. Chem. B **20**, 257—9 (1948). — In Deutschland wurde aus den als Nebenprodukte der Treibstoffherzeugung erhaltenen leichtsiedenden Kohlenwasserstoffen außer Wasserstoff und Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen auch Acetylen erhalten. Gearbeitet wurde nach einem elektrothermischen Crackverfahren, dessen Apparatur dem bekannten SCHÖNHERR-Ofen zur Erzeugung von Stickoxyd aus Luft nachgebildet wurde. Mit 100 m<sup>3</sup> Hydrierungsabgasen erhielt man 55 kg Acetylen neben 14,5 kg Äthylen und 171 m<sup>3</sup> Wasserstoff. Bei Verarbeitung von 100 m<sup>3</sup> Erdgas gewinnt man 30 kg Acetylen, 2,6 kg Äthylen und 123 m<sup>3</sup> Wasserstoff. Interessant ist, daß im Lichtbogenverfahren neben dem Acetylen noch Diacetylen und andere Acetylenhomologe gebildet werden. Je nach dem Ausgangsmaterial erzeugt man nach diesem Verfahren ein 13- oder 16—17prozentiges Acetylen, das neben unumgesetzten Kohlenwasserstoffen noch Äthylen und rund 50 % Wasserstoff enthält.

CH. SCHWEIZER

662.76... *Die Weiterverarbeitung des Lichtbogenacetylens.* F. ZOBEL, Angew. Chem. B **20**, 260—1 (1948). — Das nach dem Lichtbogenverfahren gewonnene Acetylen bedarf bei seiner Weiterverarbeitung der Beseitigung der Verunreinigungen. Unter den verschiedenen erprobten Reinigungsverfahren hat sich die Tiefkühlung am besten bewährt. Die Befreiung des Acetylens von dem am meisten störenden Begleiter, dem Diacetylen, gelingt so bis auf einen Gehalt von 1 g / m<sup>3</sup> = 0,05 %, was für alle weiteren Verarbeitungsprozesse vollkommen ausreichend ist. Darüber hinaus liefert das Tiefkühlverfahren auch ein abso-

lut trockenes Acetylen, welches direkt für die Umsetzung mit Chlor oder zur Füllung von Acetylenflaschen verwendet werden kann.

CH. SCHWEIZER

665.3... *Das Tallöl als Rohstoff in der chemischen Industrie.* W. RUMPEL, Mitt. chem. Forsch.-Inst. Öst. 3, 47—9 (1949). — Bei der Herstellung des Sulfit- und Sulfatzellstoffes fallen die öligen und harzigen Inhaltsstoffe des Fichten- und Kiefernholzes in Form einer schwarzbraunen Natronseife an, welche auf den Ablagen obenauf schwimmt. Durch Zersetzung dieser Seife mit Schwefelsäure scheiden sich die freien Säuren ab, welche unter dem Namen Tallöl, d. i. Fichtenöl, bekannt sind. Richtigter müßte man dieses Produkt als Tallfettsäuren bezeichnen. Auch die Bezeichnung «flüssiges schwedisches Harz» ist sehr ge-läufig. Die Zusammensetzung des Tallöles schwankt beträchtlich und ist von dem sehr verschiedenen Harz- und Fettgehalt der Nadelholzarten abhängig. Das Fettsäuregemisch besteht vorwiegend aus Ölsäure, Linolensäure, Linolsäure, Ricinolsäure und Palmitinsäure. Die Fettsäuren sowie die Harzsäuren können auch in Form von Estern oder polymeren Produkten vorliegen. Im unverseifbaren Anteil wurden außerdem Phytosterin und Kohlenwasserstoffe festgestellt. Die Reinigung des Tallöles kann durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf und daneben auch eine Desodorisierung mittels chemischer Agenzien bewirkt werden. Das Tallöldestillat findet beispielsweise Verwendung bei der Fabrikation von technischen Fetten, Bohrfetten, Bohrfetten und Zugfetten. Sulfonierte Tallsäure ist als Türkisch-Rotöl-Ersatz geschätzt. Mittels Tallöl kann die Emulsionsbildung bei der Laugenraffination hochviskoser Mineralöledestillate bekämpft werden. Tallöl dient auch als Ausgangsmaterial für reine Abietinsäure, welche wiederum wegen ihrer vollkommenen Verseifbarkeit einen wertvollen Rohstoff für die Seifenindustrie und für die Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln darstellt. Die Klebrigkeit und Trocknungsfähigkeit der im Tallöl vorhandenen ungesättigten Fettsäuren befürworten dessen Verwendung in der Lackindustrie; das einzige Hindernis, die Tallfettsäuren als Sikkativ zu verwenden, besteht darin, daß hier ein Fettsäuregemisch und kein Neutralöl vorliegt. Das Tallöl kann mit verschiedenen Alkoholen verestert werden, wobei dickflüssige Produkte entstehen, die als Leinölersatz verwendet werden und sehr wetterfeste Anstrichfilme bilden. Die Tallölseifen sind von Bedeutung für die Textilindustrie als Waschmittel, Dispergierungsmittel, Entschlichtungsmittel und Netzmittel. Für mit Phtalsäure verestertem raffiniertem Tallöl besteht eine Verwendungsmöglichkeit bei der Kunstharzherstellung. Die Vinylierung der Tallfettsäuren weist einen weiteren Weg zu ihrer Verwertung.

CH. SCHWEIZER

665.53... *Polyform-Destillat.* W. C. OFFUTT et al., Ind. Eng. Chem. 41, 417—23 (1949). — Ein Benzin, das sich gegenüber dem durch gewöhnliches thermisches Cracken erhaltenen durch höhere Octanzahl und bessere Eigenschaften auf der Straße auszeichnet, erhält man durch das Polyformverfahren. Dieses beruht auf der thermischen Umwandlung von Naphta oder Gasöl bei hoher Temperatur und hohem Druck in Gegenwart von in den Kreislauf zurückgeführten  $C_3$ - und  $C_4$ -Kohlenwasserstoffen. Diese werden unter diesen Bedingungen ebenfalls in Benzin übergeführt.

CH. SCHWEIZER

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

667.0/3... *Textilchemie und Physiologie.* O. MECHEELS, Textil-Rdsch. 4, 271—9 (1949). — Die «Behaglichkeit der Kleidung» hängt vorwiegend von der Wärmehaltigkeit, der

Schweißabführung und der Luftdurchlässigkeit ab. Mit diesen drei Faktoren läßt sie sich graphisch darstellen («physiologisches Dreieck»). Sie sind bereits bei den einzelnen Textilfasern verschieden, werden aber auch bei der Textilveredelung in verschiedenartiger Weise beeinflusst. Beim Bleichen und Färben können die Textilfasern auch antiseptische Eigenschaften annehmen, was namentlich dann von Bedeutung wird, wenn nicht regelmäßig gebadet werden kann. Bei den Färbungen spielt das Ultrarotabsorptionsvermögen eine besondere Rolle, da durch Absorption der ultraroten Strahlen bekanntlich Wärme entsteht. Für rachitische Kinder soll eine Kleidung angestrebt werden, die unter Abbremsung des sichtbaren Teiles des Sonnenlichtes den Ultraviolettanteil passieren läßt. Schließlich wurde noch darauf hingewiesen, daß Mischgewebe aus Wolle und Acetatzellwolle im Gegensatz zu Baumwolle-Zellwolle hygienisch bedeutend wertvoller sind. Die allgemeine Gesundheitspflege liegt also in weit höherem Maße in der Hand des Textilchemikers, als bisher angenommen wurde.

CH. SCHWEIZER

676.1... *Gewinnung von Nebenprodukten beim Masonite-Verfahren.* Chem. Eng. News 27, 1534—5 (1949). — Das Masonite-Verfahren besteht bekanntlich darin, daß Holzschnitzel mit Dampf unter hohem Druck aus kanonenähnlichen Kesseln ausgeblasen wird, wobei ein Faserbrei entsteht, der zur Fabrikation von Platten dient. Die Masonite-Corporation in Laurel (Miss.) hat jetzt damit begonnen, auch die bei diesem Verfahren entstehenden Nebenprodukte zu gewinnen. Unter diesen sind zu nennen: 1. ein ligninreiches äußerst feinfaseriges Cellulosematerial, 2. ein wasserlöslicher Hemicellulose-Extrakt. Ersteres wird nach einer chemischen Behandlung gewaschen, getrocknet, gesiebt und findet verschiedene Anwendungen, so in Gießereien, in der Herstellung plastischer Massen und der Gummi-Industrie. Es erscheint als billige Quelle sehr feiner hydrolisierter Lignocellulose, wogegen der wasserlösliche Hemicellulose-Extrakt laufend abgesaugt, konzentriert oder im Zerstäubungstrockner als trockenes Pulver gewonnen wird. Das Konzentrat bildet eine viskose braune Flüssigkeit. Chemisch besteht sie aus polymeren Holzzuckern, modifiziertem Lignin, Harzen und Gummi, physikalisch gleicht sie der Stärke und dem Dextrin. Der eingedickte Extrakt wird im allgemeinen als Kohlen-Brikettierungsmittel, als wasserfester Kernbinder in Gießereien, sowie als billige Zuckerquelle in der Chromgerberei verwendet. Sowohl der dicke Extrakt als auch das Pulver dienen als Streckungsmittel für natürliche und künstliche Leime und als Klebstoffe. Von Interesse sind weiterhin ihr Emulgiervermögen und ihre schaubildenden Eigenschaften. Der kurze Bericht enthält eine Anzahl Abbildungen zur Erläuterung der Arbeitsweise.

A. KÜNG

676.2 *Melaminharze in der Papierindustrie.* E. PREISWERK, Neue Zürcher Zeitung Nr. 1493, 20. 7. 1949. — Beim Zusatz von Melaminharz zur Papiermasse (Chimia 2, 18, 1948) findet bereits im Holländer eine so starke Absorption des Harzes an die Cellulosefaser statt, daß man von einem «substantiellen Aufziehen» sprechen kann. Dieses «Aufziehvermögen» von Melaminharzen ist von wirtschaftlicher Bedeutung, da im Gegensatz für anderen Harzen, wie z. B. solchen der Harnstoffklasse, das im Holländer zugesetzte Melaminharz vollständig ausgenützt wird. Auf der Trockenpartie der Papiermaschine tritt unter der Einwirkung der Temperatur der Trockenzyylinder die Härtung der Melaminharze ein. Es ist dabei nicht einmal nötig, daß am Ende der Trockenpartie das Melaminharz den gehärteten Endzustand vollständig erreicht hat; die vollständige Aushärtung kann beim nachfolgenden Lagern des Papiers innert nützlicher Frist bei Zimmertemperatur zu Ende geführt werden.

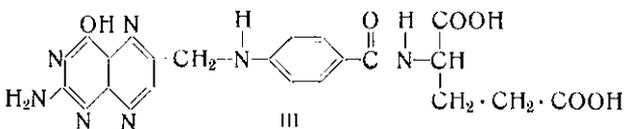
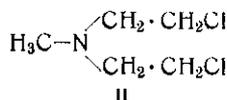
CH. SCHWEIZER

676.2... *Ein schweizerisches Melaminharz-Papier*. H. MEIER und A. ENGGIST, Neue Zürcher Zeitung Nr. 1493, 20. 7. 1949. — In der Schweiz werden seit einiger Zeit melaminharzhaltige Papiere unter dem Namen «Resart»-Papiere hergestellt. Diese zeichnen sich nicht nur durch stark erhöhte Naßreißfestigkeit, sondern auch durch eine hohe Falzzahl, geringe Naßdehnung und erhöhte Berstfestigkeit aus. Diese Vorteile kommen namentlich bei Landkarten-, Verpackungs-, Banknoten- und Wertschriften- sowie bei Kunstdruckpapieren zur Geltung. Naheliegender ist auch die Verwendung solchen Papiers und Kartons für Behälter verschiedenartiger Flüssigkeiten und etwa hygroscopischer Erzeugnisse. Karteikarten aus diesem Material zeigen erhöhte Stabilität, so daß ihre Dicke verringert werden kann. Mit Melaminharz behandelte Schreibmaschin-papiere besitzen erhöhte Radierfestigkeit. Die erhöhte Naßreißfestigkeit spielt auch bei Kaffeefiltern, Putzkrepp und Papierhandtüchern eine Rolle. CH. SCHWEIZER

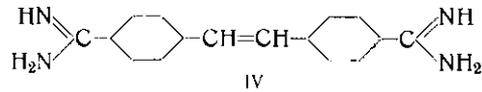
**Arzneimittel, Gifte, Kosmetika und Riechstoffe**  
**Produits pharmaceutiques, substances toxiques, produits cosmétiques et pariums**

615.3... *Ansätze zur Chemotherapie der malignen Tumoren*. K. HOHL und H. R. SCHINZ, Schweiz. med. Wschr. 79, 421—6 (1949). — Um Krebs dauernd zu heilen, besitzen wir heute zwei Methoden. Es sind dies die Operation und die Bestrahlung mit kurzwelliger Strahlung (Röntgenstrahlen, Radium). Voraussetzung für ihre heilende Wirkung ist aber die Frühbehandlung. Nachdem die Chemotherapie mit so großem Erfolg bei der Bekämpfung der bakteriellen Infektionen angewendet worden sind, wird nun auch nach chemisch definierten Substanzen gesucht, die das Wachstum der bösartigen Geschwülste hemmen. Bisher wurde am Krankenbett mit Urethanen (I) anfänglich ermunternde Erfolge erzielt. Die Wirkung ist aber häufig mit erheblichen Nebenerscheinungen verbunden, welche auf die hohe Dosierung zurückzuführen sind. Das Schlußresultat übertrifft die bisherigen Erfahrungen mit der Röntgentherapie nicht. Die Resultate mit «Nitrogen Mustard» (II), welcher ein Derivat des Senfgases ist und im Ersten Weltkrieg unter dem Namen Yperit als Kampfgas verwendet wurde, sind erfreulicher,

H<sub>2</sub>NCOOR R = Äthyl-, Propyl-, Amyl- oder Phenylalkohol

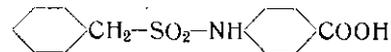


besonders bei generalisierten Spätstadien von Lymphogranulomatose. Die schönen Früherfolge sind leider von kurzer Dauer. Wir können aber immerhin für dieses neue Medikament am Krankenbett dankbar sein, denn es hilft uns in Verbindung mit der Strahlentherapie, bisher hoffnungslose Situationen zu beseitigen. Auch Pterine, Derivate der Folsäure (III), sind vorgeschlagen worden, mit denen in Amerika bei verschiedenen Tumorformen günstige Resultate erzielt wurden. Die Behandlung mit Diamidinen (IV) bei Myelom hat zu temporärer Schmerzbesichtigung geführt; den deletären Ausgang konnte dieses Mittel aber nicht verhindern.



Der Brustkrebs muß nach wie vor operiert und bestrahlt werden. Die zusätzliche Behandlung mit großen Dosen von männlichen Sexualhormonen ist eine erfreuliche Erweiterung unseres therapeutischen Rüstzeuges. Nur muß man sich darüber klar sein, daß durch Sexualhormone allein kein Brustkrebs geheilt wird. Gleichzeitige Röntgensterilisation bei jüngeren Frauen kann unter Umständen von weiterem Vorteil sein. Die größten Erfolge hatte die Chemotherapie aber bisher beim Prostatakarzinom, wobei sich östrogene Wirkstoffe und Stilböstrol in ihrer Wirkung nicht zu unterscheiden scheinen. Auch hier stellt sich die Frage der gleichzeitigen Kastration. CH. SCHWEIZER

615.31... *Zur Pharmakologie der p-Aminosalicylsäure*. L. RAGAZ, Schweiz. med. Wschr. 78, 1213—9 (1948). — Die zur Chemotherapie der Tuberkulose verwendete p-Aminosalicylsäure (vgl. Chimia 2, 212, 1948) hat den Nachteil, innert weniger Stunden nahezu vollständig durch den Urin ausgeschieden zu werden. In einigen orientierenden Versuchen konnte nun gezeigt werden, daß mit Benzylsulfamidobenzoesäure (Caronamid),



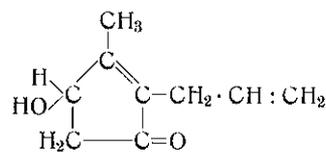
dem spezifischen Hemmstoff der tubulären Sekretion, der tubulär ausgeschiedene Anteil der p-Aminosalicylsäure auf etwa die Hälfte herabgesetzt werden kann.

CH. SCHWEIZER

615.31... *Chemotherapie der Tuberkulose mit p-Aminosalicylsäure*. H. STEINLIN und E. WILHELMI, Schweiz. med. Wschr. 78, 1219—24 (1948). — Es wurde eine deutliche therapeutische Wirkung der p-Aminosalicylsäure auf die häufigsten klinischen Erscheinungsformen der Tuberkulose festgestellt.

CH. SCHWEIZER

615.77... *Synthetisches Insektenbekämpfungsmittel*. Chem. Eng. News 27, 1942—3 (1949). — Bei der Abwandlung der Pyrethrinmoleküle konnte festgestellt werden, daß der Ersatz der Butenylseitenkette des Monocarboxylsäureesters durch eine Allylgruppe ein Produkt von der Formel



ergibt, das für Fliegen giftiger ist als das natürliche Pyrethrum.

CH. SCHWEIZER

**Kautschuk und Kunststoffe**  
**Caoutchouc et autres matières plastiques**

678.77... *Die Aktivierung der Emulsionspolymerisation des Butadiens*. H. LOGEMANN und W. BECKER, Makromol. Chem. 3, 31—52 (1949). — Durch Redoxpolymerisation, d. h. unter Einsatz spezieller Redoxsysteme, hat sich beim Butadien eine etwa 60fache Beschleunigung der Emulsionspolymerisation unter technisch ohne Schwierigkeiten zu handhabenden Bedingungen erreichen lassen. Auf dieser Grundlage kann die Polymerisation bei wesentlich tieferen Temperaturen als bisher durchgeführt werden, was zu einer deutlichen Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des Produktes geführt hat. CH. SCHWEIZER

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

631.82... *Wasserstoffsperoxyd als Sauerstoffdüngemittel*. S. W. MELSTED et al., *Agron. J.* **41**, 97 (1949); *Ref. Chem. Abstr.* **43**, 5142 (1949). — Durch Hineinpressen von Sauerstoff in die Erde oder durch Verwendung von Wasserstoffsperoxyd konnte eine Erhöhung der Ernte bei Mais und Sojabohnen festgestellt werden.

J. R. ADAMS / CH. SCHWEIZER

631.82... *Bormangel bei Äpfeln*. J. A. HOLBECH, *Agric. Gaz. N. S. Wales* **57**, 17—21, 75—80, 132—6, 184—8 (1946); *Ref. Chem. Abstr.* **43**, 4411 (1949). — Durch Verabreichung von einem Pfund (453,56 g) Borax pro ausgewachsener Apfelbaum, das während den Monaten Juni—August rings um den Baum ausgestreut wurde, konnte die Korkkrankheit wirksam bekämpft werden. Eine einmalige Anwendung

war für wenigstens fünf Jahre ausreichend. Besprühen mit einer 0,25prozentigen Boraxlösung ist wirksam, wenn die Bäume nur leicht erkrankt oder noch sehr jung sind. Auch die Haltbarkeit der Früchte von Bäumen, die unter Bormangel leiden, konnte durch Verabreichung von Borax wesentlich verbessert werden. Das Verhalten der Äpfel beim Aufbewahren in Kühlräumen wird durch Borax nicht beeinflusst, vorausgesetzt, daß davon nicht übermäßig große Mengen verwendet wurden. Zu reichliche Boraxgaben zeigten auch Schädigungen an Rinde, Wurzeln, Blättern und Früchten.

B. A. / CH. SCHWEIZER

664.8/... *Emploi de l'acide ascorbique pour empêcher les effets de l'oxydation dans les jus de pommes*. K. C. HOLGATE et al., *Fruit Products J. & Amer. Food Manufacturer* **28**, 100—2, 112 (1948); *Ref. Ind. Agric. Aliment.* **66**, 193 (1949). — L'acide ascorbique n'améliore pas seulement la couleur des jus de pommes, mais également leur saveur.

CH. SCHWEIZER

**Nouveaux brevets suisses    Neue Schweizer Patente    Nuovi brevetti svizzeri**

**Polymères organiques**

*A. Produits de condensation*

*Imperial Chemical Industries Limited, Londres:*

**Br. 255 417** (16. 2. 46). Fabrication de fibres, fils, etc., à partir de polyesters linéaires d'acides dicarboxyliques aromatiques et de glycols, à l'état fondu. Ces esters sont amenés à l'état fondu dans des conditions telles que l'eau présente dans la masse fondue corresponde à au plus 0,005 molécule par élément de structure de l'ester. On évite ainsi certaines difficultés rencontrées dans la filature notamment des polyesters linéaires à l'état fondu et dues à la présence d'eau.

**Br. 255 975** (4. 7. 46). Fabrication d'un téréphtalate d'éthylène hautement polymérisé. On fait réagir de l'acide téréphtalique ou un de ses esters avec un ester de l'éthylène-glycol et d'un acide carboxylique à faible poids moléculaire (acide acétique par exemple). Le polyester obtenu est utilisable comme matériel plastique pour la fabrication d'objets divers, de fibres, fils, comme liant, adhésif, etc.

**Br. 255 977** (22. 11. 46). Fabrication d'un nouveau polyester linéaire. On chauffe un mélange d'acide 2,6-naphthalène-dicarboxylique (ou un dérivé estérogène de celui-ci) avec de l'éthylène-glycol, dans des conditions telles que pendant la dernière partie de la réaction au moins, les sous-produits et l'excès de glycol soient éliminés, et on poursuit le chauffage jusqu'à ce qu'un fil du produit de condensation se laisse étirer à froid en une fibre permanente. L'ester fortement polymérisé obtenu est de structure cristalline; par filature il donne des fibres étirables à plusieurs fois leur longueur et utilisables dans l'industrie textile.

**Br. 257 729** (21. 11. 46). Fabrication d'un nouveau polyester linéaire. On chauffe ensemble un acide  $\alpha,\beta$ -bis(phénylthio)-éthane-4,4'-dicarboxylique (ou un dérivé fonctionnel de celui-ci) et de l'éthylène-glycol, dans des conditions sensiblement pareilles à celles du brevet 255 977 (voir ci-dessus). L'ester hautement polymérisé obtenu, de structure cristalline, peut être filé à l'état fondu en fils étirables à froid à plusieurs fois leur longueur initiale. Les fibres ainsi formées constituent un matériel textile de grande valeur.

**Br. 257 730** (11. 12. 46). Fabrication d'un nouveau polyester linéaire. On part d'acide p.-( $\beta$ -oxyéthoxy)-benzoïque que l'on chauffe dans les mêmes conditions que le mélange du brevet 255 977 (voir ci-dessus). Le polyacide obtenu présente les mêmes qualités que le polyester de ce dernier brevet.

**Br. 258 014** (21. 3. 47). Fabrication de films. On refroidit rapidement une mince couche d'un polyester linéaire formé en chauffant un glycol de formule générale HO(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH (où n = 2, 3, . . . 10) avec de l'acide téréphtalique (ou un dérivé estérogène de celui-ci). De tels films présentent un très faible coefficient d'absorption pour l'eau, un très faible facteur de perte, une résistance électrique spécifique élevée. Ils sont aptes également à résister aux acides, aux liquides organiques, aux rayons ultra violets.

**Br. 258 594** (22. 11. 46). Fabrication d'un nouveau polyester linéaire. On chauffe un mélange d'acide phénoxy-méthyl-benzène-4,4'-dicarboxylique (ou un dérivé fonctionnel de celui-ci) et d'éthylène-glycol dans des conditions identiques à celles du brevet 255 977. L'ester linéaire hautement polymérisé obtenu, de nature cristalline, peut être filé à l'état fondu en fils susceptibles d'être étirés à plusieurs fois leur longueur initiale. Les fibres ainsi formées sont utilisables dans l'industrie textile.

*Henri Scherbe, Copenhague:*

**Br. 255 964** (28. 12. 45). Fabrication d'un produit de neutralisation d'une combinaison phénol-formaldéhyde. On fait réagir en présence d'une base et au-dessous de 100 °C. au moins deux moles de formaldéhyde par mole de phénol, interrompt la réaction lorsqu'un échantillon du produit, traité par un acide se sépare en une couche aqueuse et une couche résineuse, et transforme le produit obtenu en son sel de sodium. Celui-ci est soluble dans l'eau, ne tend pas à se condenser spontanément et est utilisable dans l'industrie des laques, du papier, comme imprégnant, liant, etc.

*Westinghouse Electric Corporation, East Pittsburgh:*

**Br. 255 973** (29. 9. 45). Masse utilisable comme adhésif et contenant un produit de condensation soluble d'un polyoxybenzène et de formaldéhyde, et une résine vinylique thermoplastique obtenue par polymérisation d'une

combinaison renfermant le radical  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$ . Cette masse est particulièrement appropriée pour souder l'une à l'autre des feuilles métalliques (industrie électrique).

*John Elian, Bruxelles:*

**Br. 256 849** (29. 1. 46). Préparation de polysulfures d'oléfines sous forme d'une masse divisée, par action de dérivés dichlorés d'hydrocarbures sur des polysulfures solubles. On prépare une émulsion froide de tels dérivés dans une solution de polysulfures et on introduit le mélange, goutte à goutte, dans un liquide indifférent chauffé à une température suffisante pour provoquer la réaction. On ne risque ainsi ni retard à la réaction, ni surchauffe, ni formation d'une masse compacte. De plus on peut régler les conditions opératoires de façon à obtenir la grosseur de particules désirée.

*Corning Glass Works, Corning:*

**Br. 258 593** (17. 6. 46). Fabrication d'un mélange de copolymères organo-siliciques. On soumet à l'hydrolyse, suivie d'une intercondensation, des silanes de formule  $(\text{CH}_3)_2\text{SiXY}$  et  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SiXY}$ , où X et Y sont des radicaux s'éliminant au cours de l'hydrolyse. Le mélange obtenu est un liquide se congelant à une température inférieure à  $-12^\circ\text{C}$ . et dont la constante diélectrique est inférieure à 2,9. Ce mélange est apte à servir, après condensation ultérieure, pour l'isolation électrique.

**Br. 260 086** (18. 4. 46). Fabrication d'un copolymère organo-silicique. On hydrolyse un mélange d'un phényl-éthylsilicane, d'un phénylsilicane et d'un éthylsilicane et on déshydrate le produit résultant. Le copolymère obtenu est utilisable notamment comme imprégnant et enduit pour tissus isolant, dans l'industrie électrique.

*Footal Broadhurst Lee Company Limited, Manchester:*

**Br. 258 849** (11. 4. 45). Fabrication d'un produit de condensation stable et de bas poids moléculaire à partir d'une solution de formaldéhyde et d'un hydroxybenzène. On opère en présence d'un hydroxyde alcalin et dans des conditions de température et de dilution déterminées, de façon à obtenir un produit dont la viscosité à  $20^\circ\text{C}$ . est comprise entre 12 et 30 centipoises. Ce produit est destiné à l'imprégnation de matériaux contenant de la cellulose, tels que papier, fibres textiles, etc.

*Bakelite Limited, Londres:*

**Br. 260 087** (27. 6. 47). Mélange de résines, contenant un résol phénolformaldéhyde, un accélérateur de durcissement acide et de 0,1 à 15 % d'une combinaison polyvinylique. Ce mélange durcit à la température ambiante ou à une température modérée en donnant des produits durs, infusibles, insolubles, présentant une grande ténacité.

### B. Produits de polymérisation

*Imperial Chemical Industries Limited, Londres:*

**Br. additionnel 255 631** (1. 10. 45) subordonné au brevet 246 992. Fabrication de polymérisats par polymérisation en milieu aqueux de dichloréthylène asymétrique seul ou mélangé en quantité prépondérante avec un autre composé polymérisable renfermant le groupe  $>\text{C}=\text{CH}$ , en présence d'acide persulfurique ou d'un persulfate soluble et d'un thiosulfate soluble. Ce dernier provoque une accélération du processus de polymérisation, comme la substance apte à fixer l'oxygène moléculaire dans le procédé du brevet principal.

**Br. additionnel 257 297** (1. 10. 45) subordonné au brevet 248 487. Polymérisation de chlorure de vinyle ou de mélanges dans lesquels le chlorure de vinyle prédomine. On opère en milieu aqueux en présence d'un persulfate et d'un thiosulfate solubles dans l'eau. Ce thiosulfate amène une accélération du processus de polymérisation, comme la substance apte à fixer l'oxygène moléculaire dans le procédé du brevet principal.

*Gebr. de Trey Aktiengesellschaft, Zurich:*

**Br. 255 978** (7. 2. 47). Fabrication d'un produit de polymérisation à partir de combinaisons vinyliques. On utilise comme catalyseurs des acides sulfoniques organiques (par exemple l'acide benzènesulfonique). Ces catalyseurs manifestent une action catalysatrice même à basse température, à l'encontre des catalyseurs peroxygénés.

*Westinghouse Electric Corporation, East Pittsburgh:*

**Br. 259 451** (16. 1. 46). Mélange pour l'obtention d'une résine synthétique, par copolymérisation. Ce mélange comprend une solution d'un produit de réaction soluble (5—25 %) d'un ester hydroxylé non saturé d'un acide gras avec un acide éthylène- $\alpha,\beta$ -dicarboxylique dans une combinaison vinylique monomère (75—95 %), comme solvant.

Ce mélange donne lieu à la formation d'une résine infusible à des températures de l'ordre de  $250^\circ\text{C}$ ., présentant un facteur de pertes diélectriques très bas et résistant aux températures élevées. Cette résine est particulièrement appropriée à l'isolation électrique.

### C. Produits divers

*Ciba Aktiengesellschaft, Bâle:*

**Br. 255 416** (19. 3. 41). Procédé de fabrication d'une masse à mouler. On utilise comme liant des résines mixtes de formaldéhyde, d'aminotriazines et d'homologues du phénol présentant peu d'aptitude à réagir avec la formaldéhyde. Le procédé a l'avantage de permettre l'utilisation, dans l'industrie du moulage des résines synthétiques, d'homologues du phénol qui jusqu'ici n'étaient pas ou presque pas employés dans cette industrie.

*Öl- und Chemie-Werk AG., Hausen bei Brugg:*

**Br. 255 962** (23. 1. 45). Fabrication d'un mélange d'esters utilisable comme plastifiant. On éthérifie du xylénol technique par de l'acide monochloracétique et estérifie le mélange des isomères oxyacétylés ainsi obtenu par du butanol. Le nouveau produit obtenu est une huile jaune-claire compatible avec la nitrocellulose et le chlorure de polyvinyle.

*The Firestone Tire & Rubber Company, Akron:*

**Br. 255 974** (23. 3. 46). Fabrication d'un corps cristallin. On forme le corps à l'aide d'une résine cristallisable, laisse la cristallisation s'effectuer au hasard et soumet le corps à une déformation, sous une température comprise entre son point de ramollissement et  $50^\circ\text{C}$ . au-dessous de ce point. Les corps obtenus, qui peuvent être des fibres, tiges, plaques, tubes, etc. présentent une résistance et une élasticité remarquables.

**Br. 257 412** (21. 1. 46). Fabrication d'un matériel caoutchouteux présentant une adhésivité élevée. On mélange du caoutchouc ou une substance analogue avec un sulfure d'un phénol alcoyl-substitué et avec un sel métallique d'un acide organique.

**Br. 259 824** (24. 1. 46). Film se supportant de lui-même. Ce film contient un copolymère butadiène-acrylonitrile, mélangé avec du chlorure de polyvinyle. Il est stabilisé contre les altérations dues à la lumière ou à l'air par un disulfure de tétraalcoylthiurame, dont les groupes alcoyles contiennent de un à quatre atomes de carbone. Ce film est particulièrement approprié pour l'emballage du tabac, des aliments, substances chimiques et autres produits qui doivent être protégés contre l'humidité.

*Georg Irsay de Irsa, Marlow:*

**Br. 255 976** (10. 9. 46). Fabrication d'un succédané du caoutchouc. De la sciure de bois est humectée avec du dichloréthylène, puis mélangée avec du caoutchouc (10--20 %), lequel est ensuite vulcanisé. Le produit obtenu est particulièrement approprié au revêtement de planchers et analogues.

*Blattmann & Co., Wädenswil:*

**Br. 256 502** (2. 4. 46). Fabrication d'un produit de dégradation de l'amidon. On soumet l'amidon d'abord à un processus de dégradation chimique (pH inférieur à 4,5) puis à un processus de dégradation thermique (130--170°C.). Le produit obtenu est sensiblement blanc, sans goût; il donne la réaction bleue avec l'iode et ne contient que de très faibles quantités de substances réductrices. Il est soluble dans l'eau chaude en donnant des solutions claires, qui restent claires en se refroidissant.

*Textillaboratorium G. m. b. H. und Dr. Georg Sándor, Budapest:*

**Br. 258 295** (15. 9. 47). Fabrication d'un éthoxyéther cellulosique soluble dans les alcalis. On fait réagir de l'alcali-cellulose (respectivement de la cellulose) avec de la chlorhydrine d'éthylène en solution aqueuse à 8--40 %, en présence d'alcalis.

*Henkels Persilwerke Aktiengesellschaft, Pratteln:*

**Br. 256 526** (23. 5. 46). Formation de films insolubles dans l'eau sur un support. On dépose et sèche sur un support (papier par exemple) des solutions aqueuses de sels de dérivés de polysaccharides et d'une base volatile, au-dessous de la température de décomposition desdits dérivés. Ces dérivés sont ceux qui par unité de saccharide, présentent au plus une fois le groupe  $\text{>C-O-X}$ , où C appartient au reste polysaccharide et X est un reste acide apte à se condenser avec un groupe hydroxyle voisin en formant un anneau.

*Frank Harriss Cotton, East Barnet:*

**Br. 256 527** (1. 6. 46). Préparation de régénérats caoutchouteux à partir de déchets contenant du caoutchouc vulcanisé. Les déchets, divisés, sont soumis à un intense traitement mécanique (température 190--250 °C.) dans un mélangeur clos, en présence d'oxygène en proportion d'au plus 1 % par rapport au poids des déchets; le régénérat obtenu peut être mélangé avec diverses substances (caoutchouc brut notamment), travaillé dans un mélangeur à cylindres, pressé ou mis en forme d'autres façons.

*Max Haefeli, Bâle:*

**Br. 256 528** (12. 12. 48). Fabrication d'une matière première pour l'obtention d'articles de forme. On traite une matière synthétique à haut poids moléculaire (résine synthétique par exemple), divisée, avec un solvant apte à éliminer une partie au moins des constituants de faible poids moléculaire. On obtient ainsi une matière présentant d'excellentes propriétés mécaniques.

*International Bitumen Emulsions Limited, Slough:*

**Br. 257 396** (17. 12. 45). Préparation d'une émulsion d'un

matériel bitumineux dans un alcool aliphatique à courte chaîne. On effectue la dispersion dudit matériel dans une solution alcaline de caséine dans l'alcool aliphatique, en présence d'une résine dispersible dans l'alcool et avec dilution de la dispersion. Ce mode de faire facilite l'émulsification et améliore la consistance de l'émulsion.

**Br. 257 728** (5. 9. 46). Fabrication d'articles contenant du bitume. Un matériel bitumineux et un matériel polyuréisable sont tous deux émulsifiés puis réunis avec un matériel fibreux sur lequel ils sont précipités. Le tout est ensuite chauffé dans un four. Le produit obtenu, sous forme de plaques par exemple, résiste à l'eau, au pétrole, aux huiles. Il est utilisable comme isolant et élément de construction.

*Imperial Chemical Industries Limited, Londres:*

**Br. 257 411** (26. 6. 45). Formation de revêtements contenant du chlorure de polyvinyle gélifié. On dépose une dispersion de chlorure de polyvinyle en poudre dans une solution d'un polymère résineux dur, translucide (polyméthacrylate par exemple), dans un solvant volatil dans lequel le chlorure de polyvinyle est insoluble, sur une couche de chlorure de polyvinyle gélifié, et on chasse le solvant. On peut ainsi obtenir des revêtements non collants sur des cuirs artificiels, des articles en tissus, etc.

*General Aniline & Film Corporation, New York:*

**Br. 257 413** (11. 6. 46). Procédé pour renforcer la résistance aux agents chimiques ou physiques d'un article obtenu à partir d'une masse solide contenant un polymère acrylique  $\alpha$ -halosubstitué, par des opérations mécaniques impliquant l'élimination d'une partie au moins de la couche superficielle de ladite masse. L'article est chauffé sous une pression non supérieure à la pression atmosphérique, à une température et pendant un temps tels qu'il ne se produise aucun ramollissement de l'article, cependant que la résistance de la surface libre «fraîche» aux agents physiques et chimiques s'accroisse notablement. Ce procédé permet ainsi d'éviter l'altération superficielle (terrissage, crevassement) de tels articles.

*Marcel Cavalieri, Grenoble:*

**Br. 257 414** (14. 12. 46). Masse contenant du caoutchouc et, en qualité de charge, de la tourbe. Ladite tourbe se trouve dans un état tel qu'elle ne dégage pratiquement aucun gaz lorsqu'elle est chauffée à 150 °C. Une telle masse est susceptible d'être obtenue économiquement. Elle est légère, vulcanisable et utilisable à la formation de nombreux articles (semelles notamment).

*Vereinigte Glanzstoff-Fabriken Aktiengesellschaft, Wuppertal-Elfenfeld:*

**Br. 257 727** (21. 9. 42). Fabrication d'articles tels que fils, filins, bandes, plaques, etc. On fait agir de l'eau bouillante sur des azides d'acides dicarboxyliques; on obtient ainsi un haut polymère de formule générale  $\text{--R-NH--CO--NH--R--}$ , où R est un reste organique. Ce polymère est fondu en l'absence d'oxygène et la masse visqueuse résultante utilisée pour former les articles voulus. Ces derniers sont étirables à froid et manifestent une haute résistance; les fils, fibres sont utilisables avantageusement dans l'industrie textile.

*International General Electric Company, Inc., New York:*

**Br. 257 731** (15. 1. 47). Matériel plastique, contenant un halogénure de polyvinyle et un diester d'un alcool octylique et d'un acide tétrachlorophthalique. Ce diester, qui joue le rôle de plastifiant, confère au produit une remarquable stabilité aux températures élevées.

*Willy Balmer und Armin Joos, Aarau:*

**Br. 258 303** (16. 2. 43). Préparation de solutions de polysulfures organiques dans le tétrachlorure de carbone. On utilise comme agents de mise en solution desdits polysulfures des produits de dégradation de polysulfures organiques sous l'action de la chaleur. Les solutions obtenues sont utilisables pour l'imprégnation, comme liants, adhésifs, dans l'industrie du caoutchouc et analogues, etc.

*Reinhard Staeger, Brienz:*

**Br. 258 304** (17. 6. 43). Masse plastique, contenant une substance plastifiable (résine synthétique notamment) et, comme plastifiant, un ester mixte d'un alcool polyvalent et d'acides aliphatiques monocarboxyliques dont l'un au moins possède quatre atomes de carbone dans sa chaîne principale. Cette masse est utilisable avec avantage dans la fabrication des corps moulés, des feuilles, des cuirs artificiels, des laques, etc.

*Bata, národní podnik, Zlín:*

**Br. 258 305** (18. 7. 46). Stabilisation de dérivés polymérisables ou polymérisés de l'éthylène et du butadiène. A cet effet on ajoute au matériel à stabiliser une thiazine. Les substances de ce type satisfont, mieux que les produits utilisés jusqu'ici, aux conditions exigées d'un tel stabilisateur.

*Papierfabrik Cham AG., Cham:*

**Br. 258 306** (25. 9. 45). Fabrication d'articles imprégnés. Des bandes de matière fibreuse (papier notamment) sont imprégnées avec des matières albuminoïdes et des résines synthétiques thermodurcissables impropres à coaguler lesdites matières albuminoïdes, puis le produit imprégné est traité par la chaleur pour durcir les résines. Les articles obtenus allient l'élasticité à l'imperméabilité et à la résistance aux graisses, huiles, etc.; ils possèdent une solidité mécanique remarquable.

*Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolag, Stockholm:*

**Br. 258 850** (17. 6. 47). Procédé pour la plastification des résines synthétiques. On incorpore un plastifiant au polymérisat obtenu par polymérisation en émulsion ou en suspension et «cassage» de la dispersion formée. Cette manière de procéder facilite l'élimination du milieu de dispersion et donne un produit très homogène sans opérations mécaniques compliquées.

*Alexandre de Haster, Paris:*

**Br. 259 129** (3. 1. 46). Fabrication d'une matière plastique. On mélange à froid une masse colloïdale cellulosique avec une résine, ajoute un corps de remplissage, broie le tout et incorpore le produit obtenu à un mélange d'une masse cellulosique colloïdale avec une résine et un plastifiant. La matière plastique finale possède des qualités mécaniques, chimiques et diélectriques supérieures à celles des matières existantes et son prix de revient est très faible.

*Wingfoot Corporation, Akron:*

**Br. 259 130** (25. 11. 46). Préparation d'un film résistant à la pénétration par la vapeur d'eau, particulièrement apte à servir pour l'emballage. On part d'un mélange intime d'au moins deux polymères, dont un polymère de chlorure de vinyle et de chlorure de vinylidène ayant une teneur de 40 à 80% en chlorure de vinylidène, et un polymère constitué au moins en majeure partie de chlorure de vinyle.

*Dewey and Almy Chemical Company, North Cambridge:*

**Br. 259 131** (18. 2. 47). Préparation d'une dispersion homogène de polymérisats. On part de deux polymérisats différents que l'on traite par un liquide apte à dissoudre

l'un seulement de ces polymérisats, de façon à faire passer le polymérisat soluble en solution et l'autre sous forme d'une suspension dans la solution de premier. Ce mode de procéder permet l'obtention de masses fluides présentant une haute teneur en polymérisat solide et cependant une basse viscosité. L'utilisation de polymérisats bon marché et de polymérisats très peu solubles. Les masses obtenues sont susceptibles d'emplois très divers, avec un minimum de liquide à évaporer.

*American Cyanamid Company, New York:*

**Br. 259 450** (28. 8. 45). Acrylonitrile stabilisé. On emploie comme stabilisateur une cyanoéthylamine, formée par exemple au sein de l'acrylonitrile. Celui-ci, même en présence d'une faible quantité du stabilisateur, se conserve pendant très longtemps et peut être utilisé tel quel.

**Br. 259 452** (12. 7. 46). Fabrication d'un mélange de matières résineuses. On mélange une solution colloïdale de résine mélamine-aldéhyde, dont les particules sont chargées positivement, avec une dispersion aqueuse d'une résine thermoplastique, dans des conditions amenant la coprécipitation des deux résines. Les mélanges obtenus, très homogènes, ont des propriétés qui oscillent entre celles des résines thermoplastiques, pures, et celles des résines thermodurcissables, pures; ils sont utilisables pour la formation d'objets moulés, comme adhésifs, etc.

*N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven:*

**Br. 259 825** (9. 3. 46). Fabrication d'objets présentant des parties constituées au moins partiellement d'une masse plastique et notamment de parties conductrices isolées d'appareils électriques. On utilise pour cette fabrication une masse plastique qui contient un polymère mixte d'halogénure de vinyle et d'halogénure de vinylidène et dont aucun constituant ne présente une teneur en chlore s'écartant de plus de 2% de la teneur moyenne. De ce fait, les propriétés de la masse sont notablement améliorées par rapport aux propriétés d'une masse contenant des polymères de teneurs en chlore très diverses, ce qui est le cas habituellement.

## Chimie inorganique

*Säurefabrik Schweizerhall, Schweizerhalle:*

**Br. 255 404** (12. 7. 47). Élimination des chlorures de métaux étrangers en suspension dans le chlorure de titane brut obtenu par chloration de minerais renfermant de l'oxyde de titane. Cette élimination, d'ordinaire très délicate, s'effectue en distillant le chlorure de titane brut, en condensant les vapeurs à l'état de liquide très chaud, en laissant le condensat se refroidir assez lentement pour que les chlorures desdits métaux entraînés par la distillation précipitent en particules grossières que l'on laisse se déposer et que l'on sépare du chlorure de titane.

*Ciba Aktiengesellschaft, Bâle:*

**Br. 255 609** (17. 5. 46) additionnel au brevet 247 982. Préparation de dioxyde de soufre, par réaction entre du trioxyde de soufre gazeux et du soufre. Pour obtenir des résultats particulièrement favorables on part, dans ledit brevet additionnel, de trioxyde de soufre pratiquement pur.

**Br. 257 397** (4. 8. 44). Préparation d'une nouvelle combinaison du mercure. On fait réagir une combinaison de formule  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{HgX}$ , où X est un reste qui s'élimine au cours de la réaction, avec une combinaison apte à fournir le reste  $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2=\text{N}<\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ . Le nouveau composé obtenu est une huile claire, susceptible d'être utilisée comme bactéricide, fongicide, insecticide.

*Société Anonyme des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny et Cirey, Paris:*

**Br. 255 703** (2. 11. 45). Préparation de cristaux secs de métasilicate de sodium à 8 molécules d'eau. Pour obtenir un produit ne contenant pas d'eau d'imprégnation, donc apte à conserver son état sec et poudreux, on ensemeince d'abord une liqueur froide de métasilicate de sodium avec des germes de métasilicate à 8 molécules d'eau, puis, peu avant la fin de la cristallisation, avec des germes de métasilicate à 9 molécules d'eau et l'on essore la masse cristallisée.

**Br. 255 704** (2. 11. 45). Fabrication de silicates alcalins solides et solubles. De tels silicates, d'un grand intérêt industriel, sont obtenus à partir de solutions de silicates alcalins dans lesquelles le rapport  $\frac{\text{SiO}_2}{\text{M}_2\text{O}}$  est compris entre 2,5 et 4. On amène la solution de départ à une teneur en eau qui est fonction du rapport ci-dessus, on la gélifie par refroidissement, on broie le gel et déshydrate le produit broyé.

*Krebs & Co. AG., Zurich:*

**Br. 258 579** (18. 6. 46). Préparation d'acide sulfurique par action d'acide chlorhydrique sur du sulfate ou bisulfate de sodium. On fait agir de l'acide chlorhydrique gazeux sur du sulfate ou bisulfate de sodium solide. Le procédé permet, d'une part, de tirer un parti avantageux des sulfates et bisulfates résiduels d'autres industries et, d'autre part, d'obtenir un acide sulfurique concentré.

**Br. 258 841** (25. 6. 46). Fabrication d'acide sulfurique à partir de sulfate de sodium, avec formation concomitante de chlorure de sodium et d'acide chlorhydrique. On traite le sulfate de sodium, en présence d'eau, avec du chlore et du dioxyde de soufre. Le procédé permet de tirer avantageusement parti des sulfates de sodium résiduels d'autres industries tout en obtenant un acide sulfurique concentré.

*Solvay et Cie., Bruxelles:*

**Br. 258 842** (31. 10. 46). Fabrication de chlorite de sodium à partir de bioxyde de chlore. Pour éviter les inconvénients des procédés antérieurs (pertes en bioxyde, en hydroxyde et emploi de catalyseurs coûteux), on fait réagir le bioxyde de chlore sur de l'amalgame sodique, en présence d'un solvant du chlorite.

*Buffalo Electro-Chemical Company, Inc., Buffalo:*

**Br. 258 840** (2. 5. 46). Procédé pour concentrer et purifier des solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène contenant des impuretés non volatiles. On soumet la solution à traiter à au moins deux distillations successives effectuées de façon à obtenir chaque fois des solutions résiduelles concentrées impures, qui sont évacuées, et des vapeurs de peroxyde d'hydrogène et d'eau, qui sont condensées et rectifiées. On obtient, sans pertes importantes en oxygène actif, des peroxydes d'hydrogène de toute pureté désirée et de haute concentration (par exemple s'approchant de 100 %), stables par eux-mêmes.

*American Cyanamid Company, New York:*

**Br. 255 960** (23. 11. 45). Préparation de cyanure de magnésium, destiné notamment à des fumigations pour lutter contre les insectes. En vue d'obtenir ce cyanure sous forme d'un produit de bonne qualité, de façon commode et peu coûteuse, on dissout de l'acide cyanhydrique dans de l'ammoniaque liquide en excès, on fait réagir cette solution sur du magnésium métallique, on sépare le cyanure de magnésium ammoniacal et on en élimine l'ammoniaque.

*Sven-Olov Bertil Odelhög, Jönköping:*

**Br. 259 435** (24. 7. 47). Fabrication de l'ammoniaque, par passage d'hydrogène et d'azote sur un catalyseur. On opère à une température d'au plus 450 °C., en utilisant un catalyseur contenant un métal du groupe du fer et au moins un autre métal apte à former un nitrure à la température de réaction. Le procédé permet d'obtenir, grâce à l'emploi d'un tel catalyseur, un rendement intéressant en ammoniaque à des températures et sous des pressions relativement basses.

*Gesellschaft der Ludw. von Roll'schen Eisenwerke AG., Gerlafingen:*

**Br. 255 405** (22. 5. 47). Fabrication d'aluminate de calcium, par action de chaux sur une matière première contenant de l'alumine et avec réduction des oxydes accompagnant l'alumine. Afin d'obtenir de l'aluminate de calcium pratiquement pur, on effectue cette réduction au moyen de carbone, dans un four à cuve, avec insufflation d'un air plus riche en oxygène que l'air atmosphérique.

*Indufina, Industriebeteiligungs- und Finanzierungsgesellschaft m. b. H., Munich:*

**Br. 256 507** (22. 5. 47). Procédé pour amener la bentonite d'origine sicilienne ou analogue à l'état gonflé. On traite ces bentonites avec un hydroxyde de métal bivalent, en présence d'eau.

*Société Normande de Produits Chimiques, Paris:*

**Br. 259 434** (7. 2. 47). Catalyseur, notamment pour la préparation de formiate de méthyle par déshydrogénation de méthanol, constitué par une masse de petits corps métalliques libres (globules par exemple) dont la couche superficielle est poreuse et constituée essentiellement de cuivre.

**Industrie de la cellulose**

*Arne Johan Arthur Asplund, Stockholm:*

**Br. 254 246** (25. 8. 45). Procédé et appareil pour l'obtention d'une pâte de fibres, en partant de matières premières contenant de la lignocellulose. Pour traiter ces matières premières avec une solution contenant des substances aptes à dissoudre la lignine, de façon à répartir lesdites substances uniformément dans lesdites matières. Le produit obtenu est, après élimination de l'excès de solution, chauffé à haute température sous pression de vapeur puis soumis à un défilage mécanique. Le procédé permet d'obtenir un produit homogène, d'une qualité régulière.

*Germaine-Marie-Henriette Desorbay, Paris:*

**Br. 255 109** (14. 3. 48). Obtention de pâtes à papier à partir de matières végétales. Pour éviter l'emploi de températures élevées, — qui diminuent le rendement et la qualité des produits obtenus —, on traite lesdites matières avec de l'acide nitrique, à température non supérieure à 15 °C., puis par une lessive alcaline, à température aussi relativement basse.

*A. B. I. Azienda Brevetti Industriali, Milan:*

**Br. 258 015** (6. 6. 46). Préparation de fibres celluloses aptes à la fabrication de panneaux de bois reconstitué, à partir de matières végétales. Ces matières, divisées, sont soumises à un traitement chimique apte à en éliminer pratiquement seulement les hémicelluloses et les pentosanes, sans attaquer sensiblement la lignine et la cellulose, puis lavées et désintégrées mécaniquement. Les fibres obtenues, du fait de la non-élimination de la lignine, sont auto-soudables par simple pression.

M. MARMIER

## Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie des Acetylens und Kohlenoxyds

VON WALTER REPPE

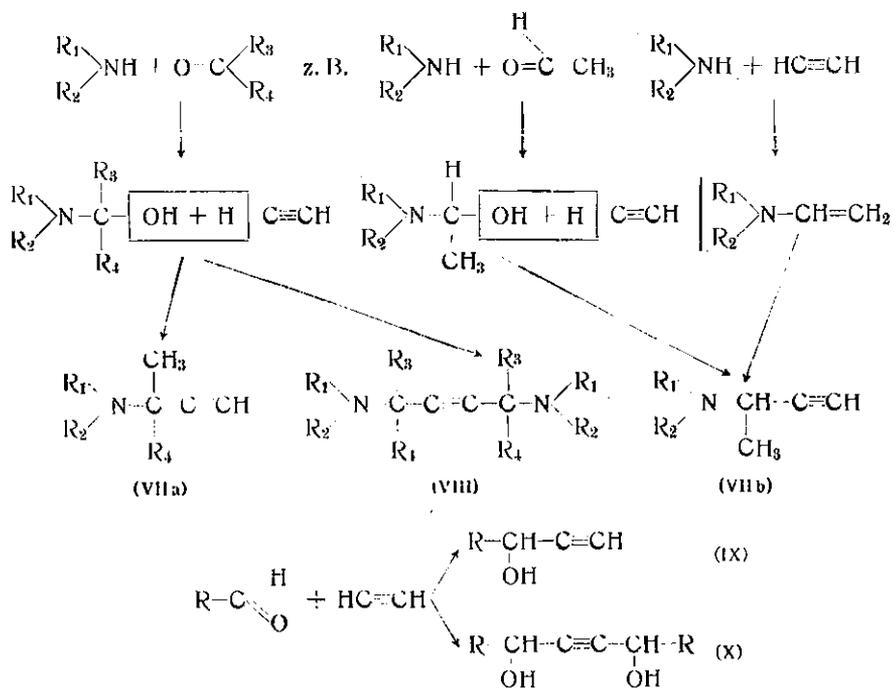
Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen am Rhein

(Schluß)

### Äthinylierung

Die Äthinylierungsreaktionen, bei denen das Acetylen im Gegensatz zur «Heterovinylie- rung» unter Erhaltung der Dreifachbindung unmittelbar an das Kohlenstoffgerüst des Reaktionspartners herantritt, können entsprechend den beiden Methingruppen des Acetylens sowohl einseitig als doppelseitig verlaufen. Je nach dem Ausgangsmaterial (Alkylolamine, Amine, Aldehyde oder Ketone) führen sie zu Propargylaminen (VII a und b), Diaminobutinen (VIII), Alkinolen (IX) und Alkindiolen (X), gemäß den folgenden Formelbildern.

$R_1$  bis  $R_4$  sind Wasserstoff- oder Alkyl-, Aralkyl-, Aryl-, Cycloalkyl- oder heterozyklische Reste. Der Konstitutionsbeweis der Propargylamine (VII a und b) ergibt sich aus der Identität der auf verschiedenen Wegen hergestellten Produkte (s. nachstehendes Formelbild).

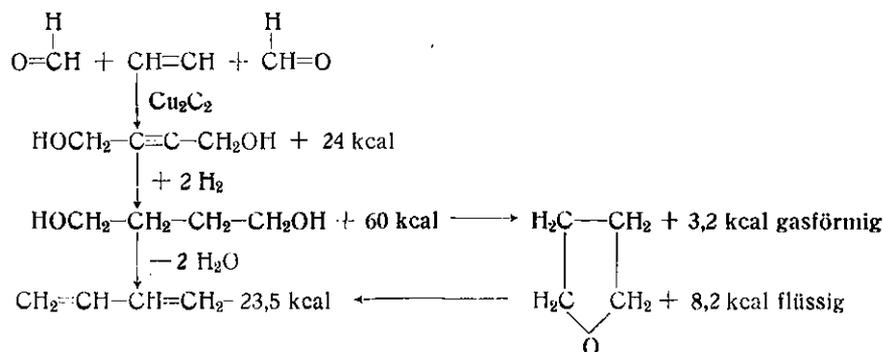


Die genannten Äthinylierungsreaktionen verlaufen mit Acetylen unter Druck (5–20 atü) und bei Temperaturen um 100 °C mit Schwermetallacetyli- den, insbesondere Acetylenkupfer, als Katalysator.

Von großem technischem Interesse ist die Alkinol- synthese mit Formaldehyd, die u. a. zu einem neuen Butadienverfahren führt (s. Formel S. 258).

Die erste Stufe, die Butindiolstufe des im größten technischen Maßstab in Ludwigshafen ausgearbei- ten neuen Bunaverfahrens, wird in 18 m langen Hochdrucktürmen von 1,5 m lichter Weite durch- geführt. Jedes der acht vorhandenen Aggregate von gleicher Größe enthält 25 m<sup>3</sup> Kontaktträger, auf dem je 1,5 t Acetylenkupfer, also insgesamt 12 t Acety- lenkupfer, niedergeschlagen sind. Über den Kupfer- acetylidkatalysator rieselt eine technische wäßrige Formaldehydlösung bei 100 °C herab, während in gleicher Richtung 350 m<sup>3</sup> reines Acetylen pro Aggre- gat bei 5 atü im Kreislauf geführt werden. Jeder der acht Reaktionstürme produziert täglich etwa 20 t Butindiol 100prozentig in Form einer etwa 30prozen-

tigen wäßrigen Lösung. Die hierbei getroffenen Si- cherheitsmaßnahmen (Gaskompression und Gasför- derung mittels Wasserringpumpen, Auslegen sämt- licher weiten Rohre mit Rohrbündeln, Ausfüllen aller



freien Räume [Krümmer, Abschneider] mit RASCHIG-Ringen usw.) gestalten dieses auf den ersten Blick als außerordentlich gewagt erscheinende Verfahren völlig gefahrlos. Die genannten Sicherheitsmaßnahmen wirken einer eventuell entstandenen Zersetzung entgegen, verhindern schädliche Explosionen und machen vor allem Detonationen unmöglich.

Der für die technische Butindiolsynthese verwandte Katalysator wird durch Imprägnieren von Kieselsträngen (geformtes Kieselgel) mit Kupfer-Wismutnitrat-Lösung (Kupfer : Wismut = 12 : 4), nachfolgendes Trocknen und Muffeln bei etwa 400°C und «Entwicklung» des so gewonnenen CuO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators im Reaktionsturm durch Behandeln mit verdünnter Formaldehydlösung und N<sub>2</sub>-haltigem Acetylen unter Druck hergestellt. Hierbei entsteht aus dem Kupferoxyd Kupferacetylid bzw. eine Additionsverbindung von Kupferacetylid und Acetylen, die den eigentlichen Katalysator darstellt.

Die die Reaktionstürme verlassende etwa 35prozentige wäßrige Butindiollösung, die geringe Mengen Propargylalkohol und nicht umgesetzten Formaldehyd enthält (Ausbeute 92 % Butindiol neben 4 % Propargylalkohol), wird nach Abtrennung und Rückführung des Propargylalkohols und nicht umgesetzten Formaldehyds unmittelbar kontinuierlich der Hochdruckhydrierung bei 200–300 atü H<sub>2</sub>-Druck und 70–140°C mit einem auf Träger fixierten Cu-Ni-Mn-Katalysator unterworfen (Rieserverfahren). Die erhaltene etwa 35prozentige wäßrige Butindiollösung (Ausbeute etwa 95 % der Theorie neben geringen Mengen Butanol) wird nach Zugabe kleiner Mengen Phosphorsäure (pH 2) auf 270°C aufgeheizt, wobei sich ein Druck von 70 atü einstellt. Unter diesen Bedingungen erfolgt praktisch quantitativ Dehydratisierung des Butandiols in seiner etwa 35prozentigen wäßrigen Lösung zum Tetrahydrofuran, das laufend entspannt und mittels eines spezifischen Dehydratisierungskatalysators (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + Butylaminphosphat auf gekörntem Graphit) im Kreislaufverfahren in Butadien übergeführt wird. Das mit dem technischen Formaldehyd in die Synthese eingebrachte Wasser wird durch Einschaltung der Tetrahydrofuranstufe ohne Verdampfung mit allen im Laufe der Synthese entstandenen Verunreinigungen entfernt.

Gegenüber dem Vierstufenverfahren<sup>2</sup> bietet der neue Weg den großen Vorteil, daß theoretisch nur die Hälfte der Kohlenstoffatome des Butadiens dem Acetylen, der Rest jedoch der energetisch günstiger liegenden Wassergasbasis entstammt. Praktisch ist infolge Bildung geringerer Nebenprodukte und höherer Ausbeuten weniger als ein Drittel des beim Vierstufenverfahren benötigten Acetylens erforderlich. Die Energiebilanz wird dadurch wesentlich verbessert. Außerdem entfällt bei dem neuen Verfahren die Verwendung des gesundheitsschädlichen Quecksilbers, während beim Vierstufenverfahren pro Tonne Buna etwa 4 kg Quecksilber verlorengehen.

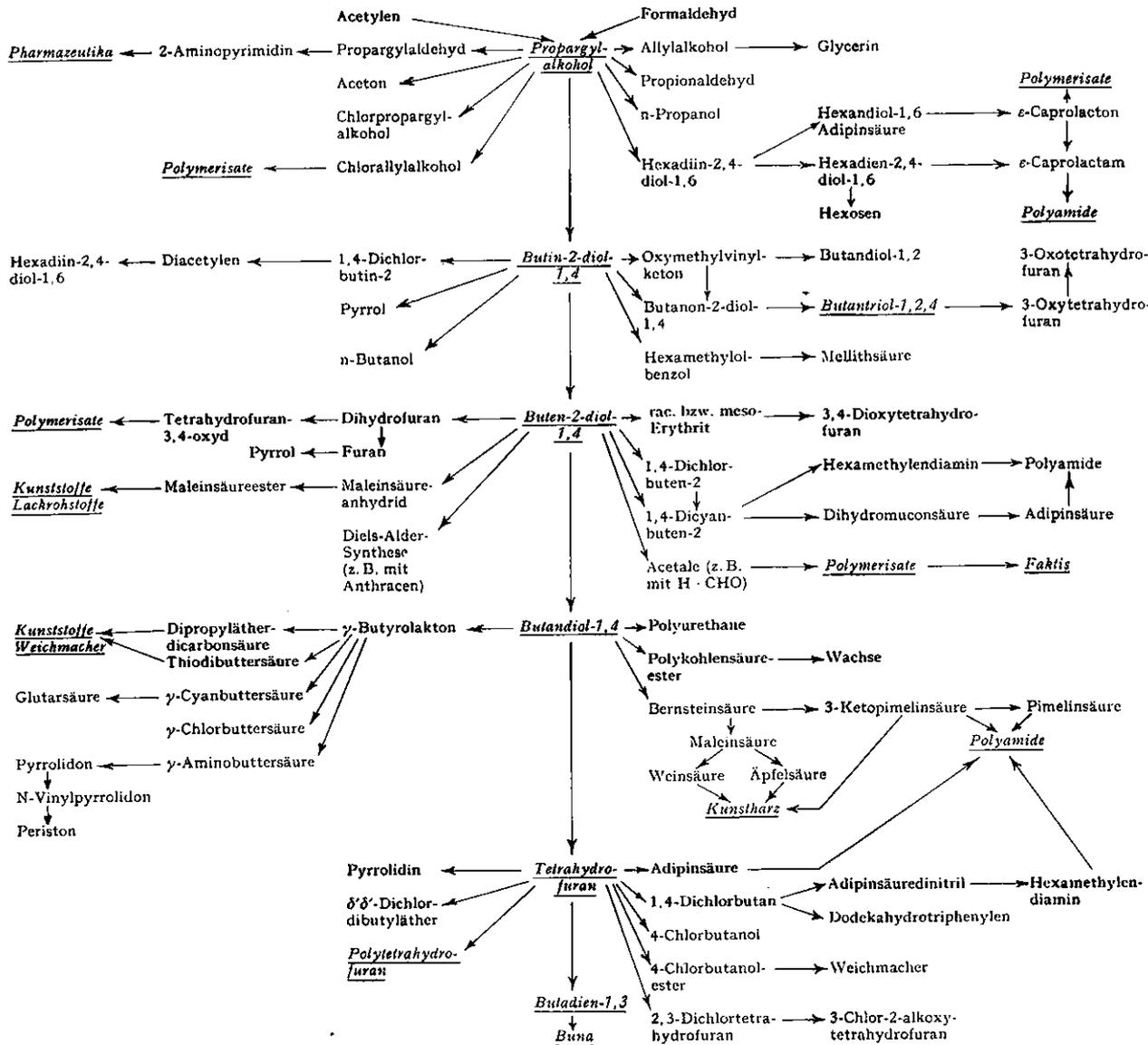
Die technische Bedeutung der neuen Alkinolsynthese aus Formaldehyd und Acetylen besteht nun nicht nur in einer neuen Synthese des Butadiens und damit des Bunas, sondern es eröffnen sich darüber hinaus neue, technisch einfache Wege zur Darstellung bisher nur schwer zugänglicher Körperklassen. Nähere Einzelheiten sind aus Tab. II, die aber nur die hauptsächlichsten Reaktionsmöglichkeiten enthält, zu ersehen.

Aus Acetylen und Formaldehyd entsteht unter der katalytischen Einwirkung von Acetylenkupfer zunächst Propargylalkohol, der durch Anlagerung eines weiteren Mols Formaldehyd in Butindiol übergeht. Man kann nun durch geeignete Maßnahmen (Erhöhung der Acetylenkonzentration, Arbeiten unter Zusatz von Lösungsmitteln, Variation des Katalysators, Gegenstromprinzip usw.) die Reaktion auch so leiten, daß sich überwiegend Propargylalkohol neben nur wenig Butindiol bildet. Auf diesem Wege ist heute der Propargylalkohol in beliebigen Mengen herstellbar und ein billiges Ausgangsmaterial für weitere Synthesen geworden.

Die Hydrierung des Propargylalkohols ist ein Musterbeispiel für die selektive Katalyse. Je nach der Art des Katalysators und der angewandten Reaktionsbedingungen (in erster Linie des pH) können entweder Allylalkohol oder n-Propanol oder auch Propionaldehyd ohne wesentliche Nebenprodukte erhalten werden. Die partielle Hydrierung des Propargylalkohols führt in guter Ausbeute zum Allylalkohol, der in bekannter Weise, z. B. durch Anlagerung

<sup>2</sup> Acetaldehyd → Aldol → 1,3-Butylenglykol → Butadien.

Tabelle II  
Alkinolsynthese mit Formaldehyd



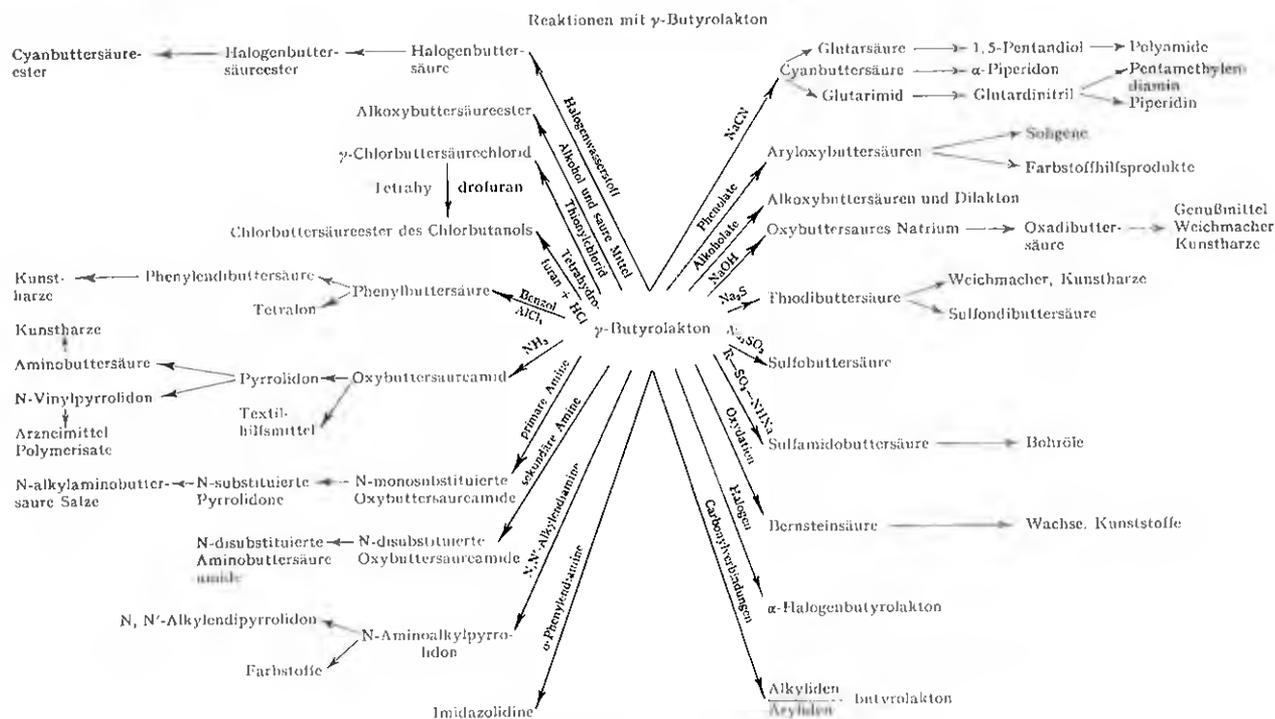
von unterchloriger Säure (bzw. Chlor und Wasser), und nachfolgende Verseifung oder durch unmittelbare Anlagerung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mittels OsO<sub>4</sub> als Katalysator in Glycerin übergeführt werden kann. Diese Reaktionsfolge ist eine elegante neue Synthese für das in vielen Fällen unersetzliche Glycerin.

Es ist noch kurz darauf hinzuweisen, daß Propargylalkohol leicht Halogenwasserstoff addiert und in Chlorallylalkohol, der für Polymerisate und Mischpolymerisate als solcher oder auch in Form seiner Ester Verwendung finden kann, übergeht. Bei der Oxydation des Propargylalkohols, z. B. mit Braunstein-Schwefelsäure, erhält man den interessanten Propargylaldehyd, das wichtige Ausgangsmaterial für 2-Amino-pyrimidin (Komponente für Pyrimal oder Debenal). Unter dem katalytischen Einfluß von Kupferchlorür lassen sich 2 Moleküle Propargyl-

alkohol mit Luft oder Sauerstoff zu Hexadiin-2,4-diol-1,6 zusammenoxydieren, das leicht in Hexandiol-1,6 und weiterhin in Adipinsäure übergeführt werden kann. Durch katalytische Dehydrierung ist aus Hexandiol-1,6 leicht ε-Caprolacton und hieraus ε-Caprolactam, wichtige Bausteine für Polyamide, erhältlich. Die Addition von Alkoholen, z. B. Methanol an Propargylalkohol, führt über das zunächst entstehende Dimethyl-dimethoxydioxan zum bisher schwer zugänglichen Acetol.

Butindiol, das erste Zwischenprodukt der neuen Butadiensynthese, zeigt einige interessante Reaktionen. Ähnlich wie 3 Moleküle Acetylen unter Bildung des Benzolringes zusammentreten können, vereinigen sich unter bestimmten Bedingungen 3 Moleküle Butindiol zum Hexamethylolbenzol. Der Ersatz der Hydroxylgruppen des Butindiols durch Chlor

Tabelle III



mit Hilfe von Thionylchlorid und die anschließende HCl-Abspaltung aus dem zunächst erhaltenen 1,4-Dichlorbutin mittels alkoholischen Kalis bietet einen bequemen Weg zur Herstellung von Diacetylen im Laboratorium.

Butindiol verhält sich bei der Hydrierung unter verschiedenen Bedingungen ähnlich wie Propargylalkohol. Bei hohen Temperaturen mit Kupferkatalysatoren wird überwiegend n-Butanol erhalten; die partielle Hydrierung führt zum Butendiol, und zwar überwiegend zur cis-Form, die Perhydrierung zum Butandiol. Butindiol lagert in verdünnter wäßriger Lösung unter dem katalytischen Einfluß von Quecksilbersulfat und Schwefelsäure 1 Mol  $H_2O$  an, wodurch nach vorheriger Umlagerung zu Oxyvinylmethylketon 2-Ketobutandiol-1,4 entsteht. Durch katalytische Hydrierung wird hieraus Butantriol-1,2,4 gewonnen, das in vielen Fällen an Stelle von Glycerin eingesetzt und durch Wasserabspaltung in 3-Oxytetrahydrofuran übergeführt werden kann.

Die Oxydation des Butendiols mit unterchloriger Säure oder Wasserstoffperoxyd bzw. Natriumper-sulfat liefert racemischen Erythrit; mit Kaliumper-manganat oder Kaliumchlorat in Gegenwart von Osmiumtetroxyd als Katalysator entsteht Mesoerythrit. Der auf diesen Wegen jetzt leicht zugänglich gewordene Erythrit kann für die Herstellung von Alkydharzen und Weichmachern sowie als Tetra-ol für pharmazeutische Zwecke verwendet werden. Bei der katalytischen Oxydation des Butendiols in der Gasphase entsteht die für das gesamte Gebiet der Kondensations- und Polymerisationsreaktionen

wichtige Maleinsäure. Zweckmäßigerweise wird hierbei der innere Äther des Butendiols, das Dihydrofuran, eingesetzt.

Butandiol kann auf Grund seiner Eigenschaft als Glycerinersatz verschiedenen Verwendungszwecken zugeführt werden. Seine Ester mit ein- und mehr-basischen Carbonsäuren, Polyacetale, Polykohlen-säureester usw., sind hochwertige Weichmacher, Wachse und Lackrohstoffe.

Ein interessantes Verhalten zeigt das Butandiol bei der Dehydrierung. Statt des zu erwartenden Bernsteindialdehyds entsteht über Kupferkatalysatoren bei etwa  $200^\circ C$  — wahrscheinlich infolge in-tramolekularer CANNIZZAROScher Reaktion —  $\gamma$ -Butyrolacton in nahezu quantitativer Ausbeute.

Die jetzt leichte Zugänglichkeit des  $\gamma$ -Butyrolac-tons rückt wiederum eine ganze Körperklasse in den Kreis fabrikatorischer Erwägungen. Wie die Tab. III zeigt, entstehen mit Halogenwasserstoffen  $\gamma$ -Halo-genbuttersäuren, mit Alkalilaugen oxybuttersaures bzw. dipropylätherdicarbonsaures Alkali, mit Natriumsulfhydrat thiodibuttersaures Natrium usw. Beide Dicarbonsäuren sind interessante Ausgangs-materialien für Polyamide, Alkydharze und Weich-macher. Mit Natriumcyanid entsteht aus  $\gamma$ -Butyrolac-ton  $\gamma$ -cyanbuttersaures Natrium. Durch Hydrie-rung der Cyanbuttersäure ist  $\alpha$ -Piperidon und durch Verseifung Glutarsäure erhältlich. Letztere, eine brauchbare Komponente für Alkydharze und Weich-macher, kann katalytisch mit Ammoniak in ihr Dini-tril und dieses weiterhin durch Hydrierung sowohl in Pentamethylen-diamin-1,5 als auch in Piperidin

verwandelt werden. Pentandiol-1,5 ist durch katalytische Hydrierung des Glutarsäureesters gewinnbar. Sowohl Pentamethyldiamin-1,5 als Pentandiol-1,5 können als Bausteine für Superpolyamide und -urethane dienen. Butyrolacton reagiert ferner mit aromatischen Kohlenwasserstoffen unter der Einwirkung FRIEDEL-CRAFTSScher Katalysatoren. Es entstehen z. B. aus Benzol, Butyrolacton und Aluminiumchlorid Phenylbuttersäure und Phenylendibuttersäuren; Phenolate bilden mit Butyrolacton Alkalisalze der Phenoxybuttersäuren, die in Form ihrer Kobalt-, Mangan-, Zink- und Bleisalze als Trockenstoffe (Soligene) und in Form ihrer Ester mit mehrwertigen Alkoholen als Farbstoffhilfsprodukte von Interesse sind. Mit Ammoniak oder Aminen entstehen aus  $\gamma$ -Butyrolacton je nach den Reaktionsbedingungen entweder  $\gamma$ -Oxybuttersäureamide, die als Textilhilfsmittel verwendbar sind, oder  $\alpha$ -Pyrrolidon bzw. dessen N-substituierte Derivate. Die Vinylierung des  $\alpha$ -Pyrrolidons liefert N-Vinyl- $\alpha$ -pyrrolidon (s. Tab. III).

Tetrahydrofuran, das primäre Dehydratisierungsprodukt des 1,4-Butylenglykols, ist ein weiteres wertvolles Zwischenprodukt der neuen Butadiensynthese. Es dürfte allein als Lösungsmittel auf Grund seiner außerordentlichen Lösefähigkeit, die auch die Hochpolymeren, wie Polyvinylchlorid, Polyvinylcarbazol, Kautschuk, Buna S usw., umfaßt, überragende Bedeutung erlangen. Darüber hinaus ist

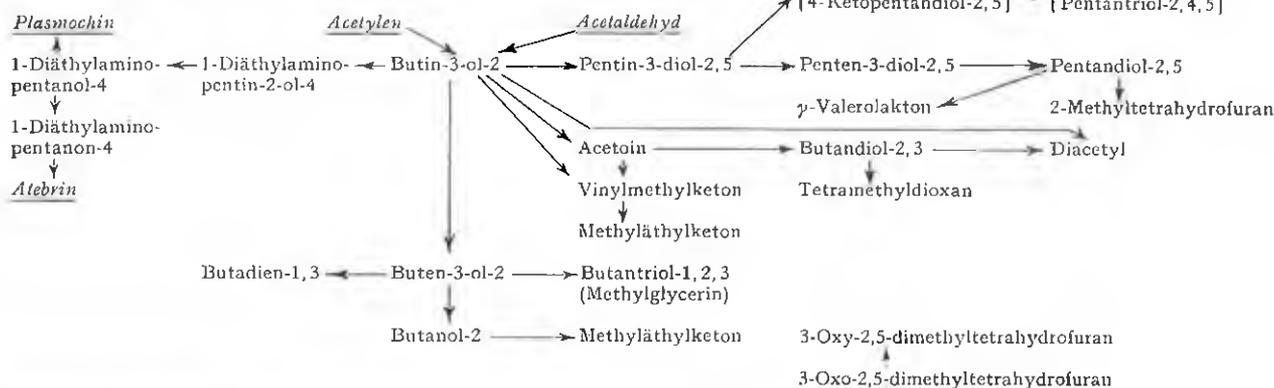
es die Muttersubstanz einer großen Anzahl jetzt technisch leicht zugänglicher Zwischenprodukte. Mit Salzsäure wird Tetrahydrofuran aufgespalten, wobei je nach den Reaktionsbedingungen 4-Chlorbutanol,  $\delta$ - $\delta'$ -Dichlordibutyläther oder 1,4-Dichlorbutan entstehen. Von 1,4-Dichlorbutan führt ein Weg über das Adipinsäuredinitril (Umsetzung mit Natriumcyanid) zum Hexamethyldiamin, dem wichtigen Baustein der Polyamidchemie. Tetrahydrofuran reagiert ferner mit Säurechloriden zu  $\delta$ -Chlorbutanol-estern (Weichmacher) und mit Chlor zu 2,3-Dichlor-tetrahydrofuran, dessen in der 2-Stellung befindliches Chloratom leicht austauschbar ist, z. B. durch Alkoholreste. Von großer technischer Bedeutung ist die Oxydation des Tetrahydrofurans mit Salpetersäure zu Bernsteinsäure, die in gleicher Weise auch aus Butandiol oder  $\gamma$ -Butyrolacton erhalten werden kann. Durch Chlorierung des Bernsteinsäureanhydrids sind Maleinsäure, Mono- und Dichlormaleinsäure, durch Decarboxylierung Ketopimelinsäure und Pimelinsäure erhältlich.

Wichtig ist die Umsetzung des Tetrahydrofurans mit Ammoniak oder Aminen zum Pyrrolidin bzw. seinen N-Substitutionsprodukten, aus denen sich Kautschukalterungsschutzmittel, Schädlingsbekämpfungsmittel und Vulkanisationsbeschleuniger gewinnen lassen. Die Dehydrierung der Pyrrolidine führt in die Pyrrolreihe. Damit sind durch die neue Alkinolsynthese auch die Körperklassen der Pyrrolidine

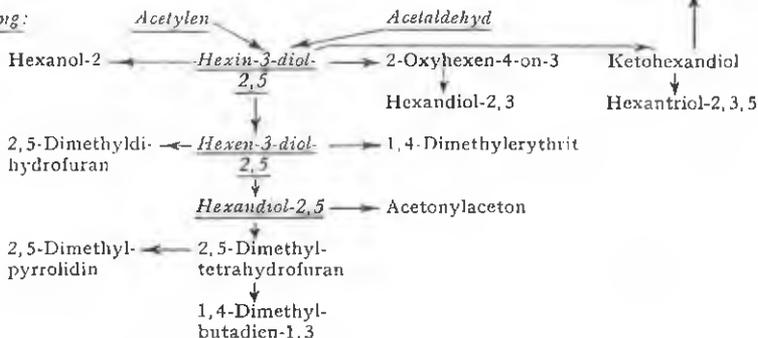
Tabelle IV

Alkinolsynthese mit Acetaldehyd

Einseitige Umsetzung:



Zweiseitige Umsetzung:



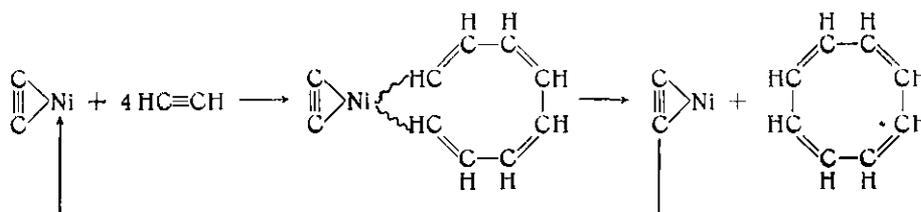
und Pyrrole, die bisher praktisch nicht zugänglich waren, für die technische Verwertung erschlossen worden.

Wie neuere Arbeiten MEERWEINS gezeigt haben, gelingt es, bei Verwendung bestimmter Katalysatoren den Fünfring des Tetrahydrofurans in der Weise aufzuspalten, daß sich in Ionenkettenreaktion eine kleinere oder größere Anzahl von Tetrahydrofuranmolekülen ätherartig zu weichharzartigen bis festen, kautschukartigen, plastischen Massen aneinanderlagert. Auffallend ist hierbei, daß der sonst so stabile Fünfring eine derartige Reaktion eingeht, wie sie nur vom Dreiring des Äthylenoxyds bekannt ist.

In analoger Weise wie Formaldehyd lassen sich auch andere Aldehyde, wie Acetaldehyd, Propionaldehyd usw., unter dem katalytischen Einfluß von Kupferacetylid zu Alkinolen und Alkindiolen umsetzen, wodurch sich wiederum eine große Zahl von Folgeprodukten ergibt. Die Reaktionen mit Acetaldehyd sind aus Tab. IV (S. 261) ersichtlich. Anstelle von Acetylen selbst können ferner in allen Fällen beliebig einseitig substituierte Acetylene

apfelbaumrinde, nur eine ausgesprochene Laboratoriumskuriosität geblieben war, in beliebigen Mengen unmittelbar aus Acetylen herzustellen. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß Cyclooctatetraen, dessen Umwandlungsprodukt auch wirtschaftliches Interesse bietet, eines Tages in großen Mengen technisch hergestellt wird. Bietet doch die neue Synthese erstmalig einen Weg, von der technischen Seite her in das Gebiet des Achtrings und, wie weiter unten ersichtlich, auch in das des Sieben- und Vierrings vorzudringen.

Die Herstellung des Cyclooctatetraens geschieht im Rührautoklaven. Man läßt z. B. Acetylen bei 60–70°C und 15–20 atü (davon 6 atü N<sub>2</sub>) auf eine Suspension von Nickelcyanid in Tetrahydrofuran so lange einwirken, bis keine Acetylenaufnahme mehr erfolgt. Über die Wirkungsweise des Katalysators, des aus Nickelcyanid und Acetylen unter erhöhtem Druck zunächst vermutlich entstehenden Nickelacetylids oder einer losen Nickelacetylid/Acetylen-Verbindung, kann man sich anhand der folgenden Formel orientieren.



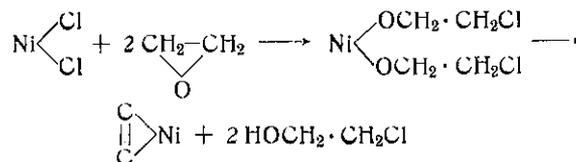
(Methyl-, Äthyl-, Vinylacetylen usw. und Diacetylen) eingesetzt werden.

Die Alkinolsynthese erwies sich geradezu als eine Fundgrube für neue Rohstoffe, die die Entwicklung einer großen Anzahl sehr wertvoller Produkte auf allen Gebieten der Anwendungstechnik (Lösungsmittel, Weichmachungsmittel, Kunststoffe, Kunstharze, Wachse, Textilhilfsmittel, Leder und Pelzhilfsmittel, Riechstoffe, Pharmazeutika usw.) möglich machten. Viele bisher lediglich als seltene Laboratoriumspräparate bekannte Produkte sind hierdurch heute großtechnisch herstellbar und interessante und wertvollste Ausgangsmaterialien, die vielen chemischen Abwandlungen unterworfen wurden.

### Zyklisierung

Bereits im Jahre 1940 wurde bei Acetyldruckversuchen bei Einsatz bestimmter Nickelkatalysatoren und Lösungsmittel (Tetrahydrofuran) die überraschende Beobachtung gemacht, daß sich Cyclooctatetraen aus 4 Molekülen Acetylen aufbauen läßt. Es ist auf diese Weise möglich geworden, das Cyclooctatetraen WILLSTÄTTERS, das bisher infolge seiner außerordentlich schwierigen Zugänglichkeit aus Pseudopelletierin, einem Alkaloid der Granat-

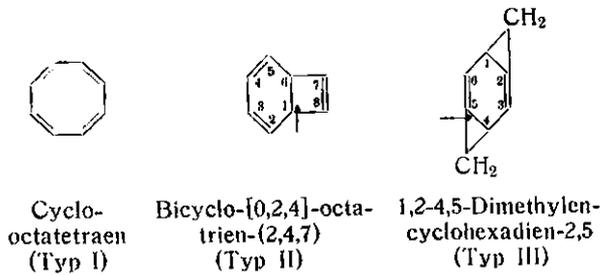
Auch Nickelhalogenide, wie Nickelchlorid, sind nach Zusatz von Äthylenoxyd ebenfalls für die Reaktion brauchbar. Hierbei entsteht wohl unter der Einwirkung von Acetylen über das unbeständige Nickelchloralkoholat Nickelacetylid, das, wie oben ausgeführt, die Zyklisierung des Acetylens zum Cyclooctatetraen bewirkt (s. folgende Formel).



Von größtem Interesse sind die Reaktionen des Cyclooctatetraens, von denen nur einige hier angeführt werden können. Cyclooctatetraen reagiert je nach dem einwirkenden Agens nach drei verschiedenen Formen: als Achtring (Typ I), als mit einem Vierring kondensierter Sechsring (Typ II) oder als Sechsring mit zwei angegliederten Dreiringen (Typ III). Unter bestimmten Reaktionsbedingungen erfolgt auch Spaltung des Vierrings<sup>3</sup> (Typ II), wobei

<sup>3</sup> Der Konstitutionsbeweis erfolgte durch Isolierung und Identifizierung des Oxims und Semicarbazons, ferner durch Stilbensynthese und Oxydation zur Phenyllessigsäure.

Derivate des Äthylbenzols entstehen. Nach Reaktionstyp III bilden sich stets Derivate des p-Xylois.



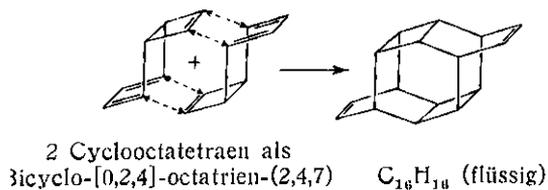
Die wichtigsten Reaktionen des Cyclooctatetraens, dessen Konstitution als 1,3,5,7-Cyclooctatetraen lange angezweifelt, von uns aber mit aller Sicherheit nachgewiesen wurde (Dipolmoment, RAMAN-Spektrum, Ultrarotspektrum, magnetisches Verhalten usw.), sind in den Tab. V und VI (s. *Experientia* 5, 106/7, 1949) wiedergegeben, aus denen auch die Konstitutionsbeweise für die primär entstehenden Reaktionsprodukte ersichtlich sind. Cyclooctatetraen zeigt hiernach typisch olefinischen Charakter, wie bereits WILLSTÄTTER festgestellt hat.

Der Achtring des Cyclooctatetraens bleibt bei katalytischer Hydrierung, Addition von Lithium, Umsetzungen mit  $\text{CO} + \text{H}_2$ ,  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  und mit Per-säuren erhalten.

Bei Umsetzungen des Cyclooctatetraens mit Halogenen, halogenierenden Agenzien, Alkoholen, Säuren und Wasser bei Anwesenheit von Quecksilbersalzen und mit dienophilen Komponenten (Maleinsäureanhydrid, Acetylendicarbonsäureestern und Chinonen) reagiert das Cyclooctatetraen als Bicyclo-[0,2,4]-octatrien-(2,4,7), zum Teil unter Aufspaltung des zunächst entstandenen Vierrings (Reaktionstyp II).

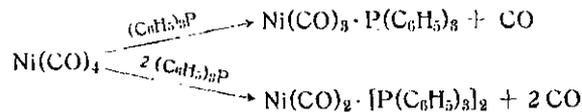
Bei Einwirkung von Oxydationsmitteln ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaOCl}$ , Luft, Sauerstoff und Oxydationskatalysatoren usw.) erfolgt Reaktion nach Typ III, wobei Terephthalaldehyd, Terephthalsäure, oder schließlich Benzaldehyd oder Benzoesäure entstehen.

Die Konfigurationsbestimmungen der bei diesen Reaktionen erhältlichen Additionsprodukte sind noch nicht abgeschlossen. Bemerkenswert sei lediglich, daß aus Cyclooctatetraen beim Kochen unter Rückfluß mit oder ohne Luftzutritt mehrere strukturisomere Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}$  infolge mehrfacher Dien-synthese entstehen, von deren Konfiguration man sich folgendes Bild machen kann:



Als Nebenprodukte treten bei der Cyclooctatetraen-synthese aus Acetylen höhere ungesättigte, gelb gefärbte Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$  und  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$ , deren Konstitution noch nicht feststeht, neben dem tiefblau gefärbten Azulen auf.

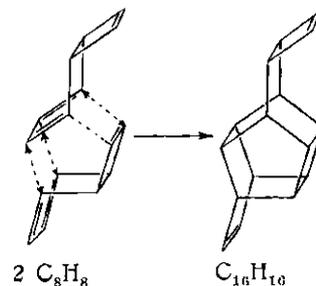
Unter Einsatz neuartiger Katalysatoren ist es ferner gelungen, unter sehr milden Bedingungen 3 Moleküle Acetylen zu Benzol zu polymerisieren. Hierbei werden Triphenylphosphin/Nickelcarbonyl-Verbindungen verwendet, die durch einfache Mischung der Komponenten in An- oder Abwesenheit von wasserfreien Lösungsmitteln (z. B. Methanol) leicht herstellbar sind:



Bei Anwendung von Druck (etwa 15 atü) und unter Verwendung von Lösungsmitteln (am besten Benzol selbst) wird Acetylen bereits bei etwa  $60^\circ\text{C}$  in Benzol mit einer Ausbeute von 88% des Tetrahydrofurans übergeführt, während gleichzeitig etwa 12% als Styrol, davon etwa die Hälfte als polymeres Produkt, anfallen. Der eigentlichen Reaktion geht auch hier eine «Katalysatorentwicklung» bei etwa  $100^\circ\text{C}$  voraus, die zu nicht näher untersuchten Nickelacetyliden führt. Diese müssen jedoch eine andere Konstitution besitzen als die bei der «Zyklisierung» von Acetylen zu Cyclooctatetraen beschriebenen Katalysatoren.

Größeres Interesse bietet die «Zyklisierung» der Acetylderivate, z. B. des Propargylalkohols, die in praktisch quantitativer Ausbeute zu einem Gemisch von 1,3,4- und 1,3,5-Trimethylolbenzol führt, das zu Trimesinsäure und Trimellithsäure oxydiert werden kann. Die Zyklisierung von Acetylenen und Vinylverbindungen, z. B. Acrylestern, führt zu hydroaromatischen Verbindungen.

Durch die Auffindung dieser neuartigen Katalysatoren, die sowohl anorganischer als auch organischer Natur sind, ist die Zyklisierung von Acetylenen zu Derivaten des Benzols, die bisher als Beispiel des Übergangs aus der aliphatischen in die aromatische Reihe der organischen Chemie lediglich akademisches Interesse beanspruchen konnte, in das Blickfeld technischer Verwertungsmöglichkeiten gerückt.

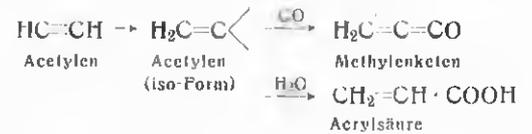


### Carbonylierung

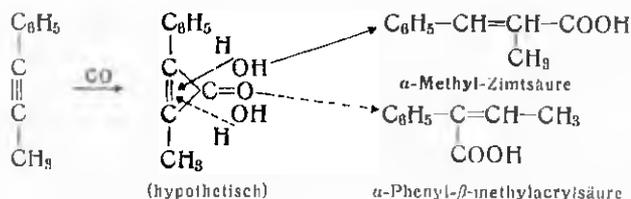
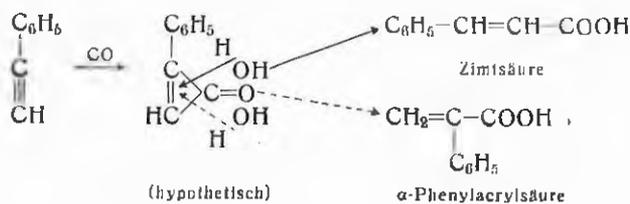
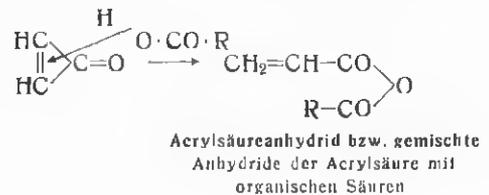
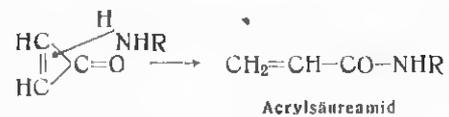
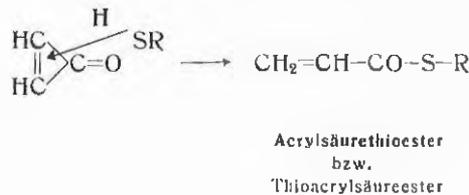
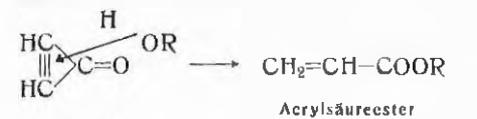
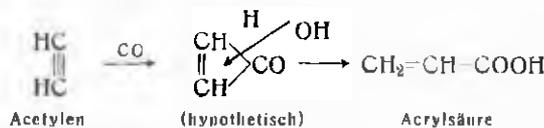
Bei Versuchen, durch Kombination des billigen, z. B. beim Carbidprozeß in großen Mengen anfallenden Kohlenoxyds mit dem verhältnismäßig teuren Acetylen auf einfachen Wegen zu wertvollen Produkten zu gelangen, wurden auch die Metallcarbonyle und -carbonylwasserstoffe als CO-Überträger eingesetzt. Überraschenderweise entstand hierbei bei Anwesenheit von Wasser Acrylsäure, während mit anderen Stoffen mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, wie Alkoholen, Ammoniak oder Aminen, Mercaptanen, Carbonsäuren usw., die entsprechenden funktionellen Derivate der Acrylsäure, wie Ester, Amide, Thioester, Carbonsäureanhydride usw., erhalten wurden.

Der Verlauf dieser merkwürdigen Reaktion schien zunächst leicht erklärbar durch die Annahme, daß das Acetylen im vorliegenden Fall nach seiner «Isoform» reagiert, wodurch mit CO die Bildung von Keten — hier von Methylenketen — und weiterhin

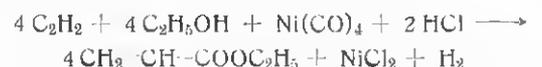
dessen Überführung mit Wasser, Alkoholen usw. in Methylenessigsäure (Acrylsäure) oder deren funktionelle Derivate verständlich wäre.



Da sich jedoch aus Phenylacetylen mit CO und H<sub>2</sub>O  $\alpha$ -Phenylacrylsäure statt der nach der «Ketten-theorie» zu erwartenden Zimtsäure bildet, da ferner doppelseitig substituierte Acetylene zwei verschiedene Reaktionsprodukte liefern (z. B. entsteht aus Phenylmethylacetylen  $\alpha$ -Methylzimtsäure neben  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -methylacrylsäure), wurde als Arbeitshypothese die intermediäre Bildung eines Cyclopropenonrings angenommen. Der Cyclopropenonring kann dann nach zwei Richtungen aufgespalten werden, wobei bei dem symmetrischen Acetylen selbst natürlich nur ein Reaktionsprodukt, nämlich Acrylsäure oder ihre Derivate, auftreten kann:



Die Herstellung der Acrylsäuren und ihrer Derivate kann durch Umsatz stöchiometrischer Mengen von Nickelcarbonyl als CO-Lieferant und Acetylen bei Anwesenheit anorganischer oder organischer Säuren entsprechend der Gleichung:

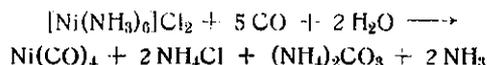


oder in katalytischer Arbeitsweise nach:

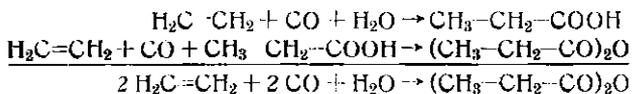


erfolgen. Im ersteren Falle wird Acetylen ohne Anwendung von Druck mit Nickelcarbonyl und einer alkoholischen Lösung von etwa 30prozentiger HCl bei 45–50 °C, zweckmäßig in Reaktionstürmen, kon-

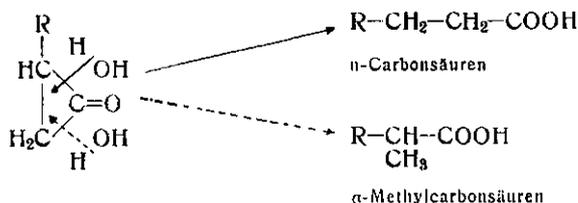
tinuierlich umgesetzt, während im zweiten Fall ebenfalls bei kontinuierlicher Arbeitsweise, ein Druck von etwa 30 atü ( $C_2H_2 : CO = 1 : 1$ ) und eine Temperatur von etwa 170 °C erforderlich sind. Als Katalysator werden  $NiBr_2$  bzw. lösliche Komplexe von  $NiBr_2$  mit Triphenylphosphin eingesetzt. Die Rückgewinnung von Nickelcarbonyl aus den Nickelsalzlösungen des stöchiometrischen Verfahrens gelingt leicht durch Umsetzung der verdünnten wäßrigen Lösungen der entsprechenden Hexaminsalze mit CO bei etwa 100 °C und etwa 100 atü in kontinuierlicher Arbeitsweise nach:



Bei Ausdehnung der bei den Acetylenen aufgefundenen Arbeitsweise auf olefinische Verbindungen entstehen in analoger Weise Carbonsäuren oder deren Derivate, wobei der Cyclopropanring als hypothetische Zwischenstufe angenommen werden kann. Besonders geeignet erwies sich bei allen diesen Reaktionen das Nickelcarbonyl als Katalysator, z. B. entsteht aus Äthylen, CO und  $H_2O$  bei 270 °C und 200 atü in glatter Reaktion Propionsäure, die bei weiterer Einwirkung von Äthylen und CO in hervorragender Ausbeute Propionsäureanhydrid ergibt, so daß in einem Arbeitsgang aus Äthylen, CO und  $H_2O$  Propionsäureanhydrid herstellbar ist.



Besonderes Interesse hat diese Reaktion für die Herstellung von höheren Fettsäuren, für Seifen und synthetische Fette aus CO,  $H_2O$  und höheren Olefinen, die durch Paraffinkrackung oder als sogenannte Primärolefine unmittelbar aus Wassergas gewonnen werden können. Es entstehen hierbei vorwiegend  $\alpha$ -methylsubstituierte neben geradkettigen Fettsäuren, nach:

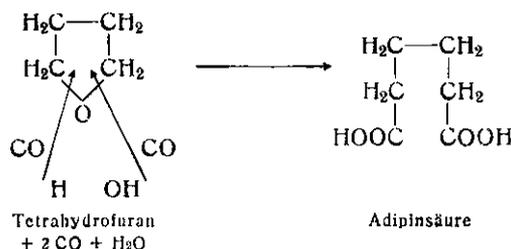


Die Reaktion läßt sich auch vorteilhaft auf Olefincarbonsäuren, Olefinalkohole, Diolefine und zyklische Olefine übertragen. So entsteht

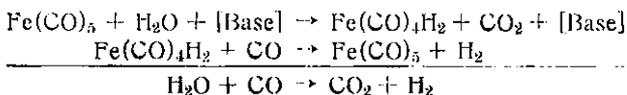
- aus Ölsäure  $\alpha$ -Octylnonandicarbonsäure-1,9 neben  $\alpha$ -Nonylsebacinsäure,
- aus Undecylensäure Decandicarbonsäure-1,10 neben  $\alpha$ -Methylnonandicarbonsäure-1,9,
- aus Allylcarbinol  $\alpha$ -Methylbutyrolacton neben  $\delta$ -Valerolacton,

aus Butadien ein von Alkylcyclohexanen sich ableitendes Dicarbonsäuregemisch usw.

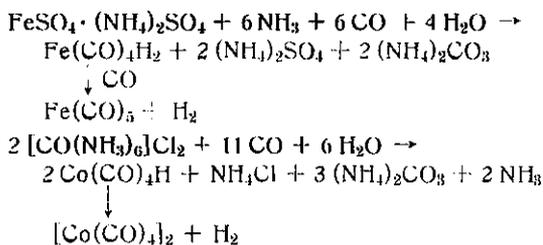
Auch bei der Umsetzung von Alkoholen und Glykolen mit CO sowie Äthern mit CO und  $H_2O$  zu Carbonsäuren erwiesen sich die Metallcarbonyle in Kombination mit Metallhalogeniden als sehr brauchbare Katalysatoren. Auch hier sind nur verhältnismäßig niedere Drücke von 200–300 atü CO und Temperaturen von 250–270 °C erforderlich. Von besonderem Interesse ist die Umsetzung des Tetrahydrofurans mit CO und  $H_2O$  zur Adipinsäure, die über eine Reihe verwickelter Zwischenstufen verläuft:



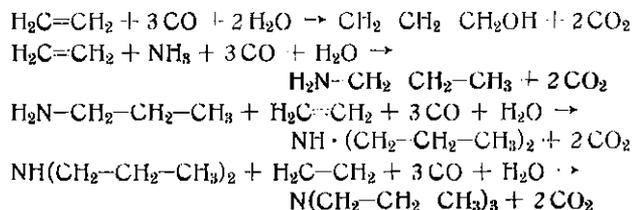
Die Einführung der von HIEBER entdeckten Metallcarbonylwasserstoffe in die Methoden der organischen Chemie führte zu neuen Synthesen primärer Alkohole aus Olefinen, CO und  $H_2O$ , ferner von Alkylaminen aus Olefinen, CO, Ammoniak bzw. Aminen und  $H_2O$  und schließlich zu einer Synthese des Hydrochinons und seiner Substitutionsprodukte aus Acetylen, CO und  $H_2O$ . Wichtig war hierbei die Erkenntnis, daß Eisencarbonylwasserstoff, der sich beispielsweise aus Eisenpentacarbonyl in alkalischem Medium bildet, mit CO unter Druck wieder in Eisenpentacarbonyl und Wasserstoff zurückverwandelt werden kann:



Entscheidend für die Durchführung der Arbeiten war die Auffindung neuer Methoden für die Herstellung der Carbonyle und Carbonylwasserstoffe aus den wäßrigen Lösungen der entsprechenden Metallsalze analog der bereits oben beschriebenen Gewinnung des Nickelcarbonyls aus  $NiCl_2$ -Lösungen:

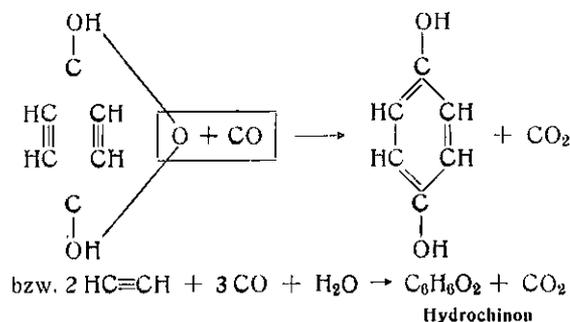


Die unter dem katalytischen Einfluß von Eisencarbonylwasserstoff stattfindenden Reaktionen verlaufen im einfachsten Fall des Äthylens nach folgenden Formelbildern:



Das eingehende Studium der physikalischen und chemischen Eigenschaften der auf diese Weise leicht und in größeren Mengen gewinnbaren Metallcarbonylwasserstoffe zeigte u. a. bei der potentiometrischen Titration, daß es sich bei Kobaltcarbonylwasserstoffen um eine sehr starke Säure ähnlich der Salzsäure handelt, während Eisencarbonylwasserstoff eine schwache einbasische Säure von der Stärke etwa der Essigsäure ist.

Die Synthese des Hydrochinons aus Acetylen, stöchiometrischen Mengen von Eisencarbonyl als CO-Lieferant und  $\text{H}_2\text{O}$  verläuft bei  $80^\circ\text{C}$  und etwa 20 atü nach dem bisherigen Stand der Arbeiten über eine Reihe von wohldefinierten Eisenkomplexverbindungen, deren Konstitution noch nicht ermittelt wurde. Ihre Verwirklichung, unter Einsatz von Metallcarbonylen bzw. Metallcarbonylwasserstoffen als Katalysatoren nach der katalytischen Arbeitsweise entsprechend der nachfolgenden Gleichung steht noch aus.



Die in der vorliegenden Abhandlung in kurzen Umrissen geschilderten Arbeiten lassen unsere Arbeitsrichtung in ihrer Zielsetzung deutlich erkennen: sie bezweckt einmal durch Einbau des Acetylen in organische Verbindungen neue ungesättigte, energiereiche, polymerisationsfreudige und für weitere Synthesen geeignete Stoffe zu schaffen, die neue Wege zu allen Anwendungsgebieten der Technik eröffnen. Andererseits besteht das Ziel dieser Arbeiten im Aufbau technisch wertvoller Produkte aus kleinsten Bausteinen, wie Acetylen, Äthylen, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Ammoniak, Aminen, Wasser usw. Es dürfte kein Zweifel darüber bestehen, daß durch weiteren Ausbau dieser Arbeitsrichtung noch eine wesentliche Bereicherung, vor allem der aliphatisch-organischen Chemie, zu erwarten ist.

## Penetrometer und ihre Anwendung

Von E. SCHILTKNECHT, Ingenieur SIA, Zürich

### Messung der Konsistenz

Seit einigen Jahrzehnten werden für die Messung der «Härte» oder der Konsistenz von plastischen Stoffen, wie Teer, Bitumen, Wachs, Fett usw., fast ausschließlich Penetrometer verwendet. Die Materialprüfungsverbände der meisten Kulturstaaen haben die Geräte in ihre Normen aufgenommen. In diesen sind lediglich die technischen Hauptdaten der Penetrometer und die genaue Vorbehandlung der Proben festgelegt, so daß dem Konstrukteur für die praktische Ausbildung der Geräte noch ein großer Spielraum gelassen wird.

Die Messung der Konsistenz erfolgt prinzipiell folgendermaßen: Eine Nadel von vorgeschriebener Form wird in vertikaler Anordnung genau auf die Probe aufgesetzt und während genau 5 Sekunden mit 100 g belastet. Proben temperatur  $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ$ . Nach erfolgter Entlastung wird die Eindringtiefe in Zehntelmillimeter gemessen. Dieser Meßwert gibt die Penetration der Probe an, wobei je  $\frac{1}{10}$ -mm Eindringtiefe einem Penetrationsgrad entspricht. Die Penetration ist also um so größer, je weicher das Material

ist. Von den angeführten Bedingungen ist offenbar diejenige über die Belastung der Nadel am leichtesten einzuhalten. Immerhin ist auch hier besonders darauf zu achten, daß die Reibungswiderstände in den Führungen der Nadelstange sehr klein gehalten werden, da sich sonst nicht das volle Gewicht von 100 g auf die Nadel überträgt. Irgendwelche Reibungswiderstände würden das Meßresultat verkleinern.

Die meisten plastischen Substanzen ändern ihre Konsistenz mit der Temperatur sehr stark. Es ist deshalb unbedingt nötig, daß der Temperaturkonstanz der Probe große Aufmerksamkeit geschenkt wird. Die in den Normen angegebene Temperaturkonstanz von  $\pm 1^\circ\text{C}$  ist als zu groß anzusehen und dürfte darauf zurückzuführen sein, daß beim Festlegen der Normen einfache und zuverlässige Thermostaten noch nicht existierten. Neue Penetrometer sollten unbedingt so gebaut werden, daß das Wasserbad zur Aufnahme der Probe an einen Thermostaten angeschlossen werden kann. Mindestens sollte das Wasserbad mit den Proben nicht direkt auf den flachen Sockel des Penetrometers gestellt werden, weil dadurch ein unkontrollierbarer Wärmeabfluß begün-

stigt wird. Zweckmäßigerweise wird das Wasserbad auf drei Nocken gelagert, so daß zwischen Wasserbad und Sockel eine isolierende Luftschicht entsteht. Eine etwas abweichende Temperatur der Nadel hat nur geringen Einfluß auf das Meßresultat, weil Wärmekapazität der Nadel und auch Wärmeleitfähigkeit des Nadelmaterials sehr klein sind.

Die am schwierigsten zu erfüllende Bestimmung der Normvorschrift ist zweifellos die genaue Einhaltung der Fallzeit der Nadel. Diese hat genau 5 Sekunden zu betragen. Wird eine Meßgenauigkeit von 1 % angestrebt, so müßte die Zeitmessung auf 0,05 Sekunden genau erfolgen. Auch dem geübtesten Beobachter dürfte es nicht gelingen, diese Bedingung auch nur annähernd zu erfüllen, um so mehr als normale Stoppuhren ein Zeigerfortschaltwerk mit Fünftelsekunden-Intervall besitzen. Dazu kommen noch die individuellen Fehler beim Betätigen der Bremse für den Start und die Arretierung des Fallstabes. Stellt man sich somit die Aufgabe, die penetrometrische Meßmethode zu verfeinern, so muß in erster Linie danach getrachtet werden, die individuellen Fehlerquellen auszuschalten und die Genauigkeit der Zeitmessung zu vergrößern. Dieses Ziel kann durch selbsttätig arbeitende Penetrometer erreicht werden. Bevor ich die Neukonstruktion eines solchen Penetrometers beschreibe, will ich über die Entwicklungsgeschichte dieser Instrumente einige Bemerkungen anbringen.

**Entwicklungsgeschichte der Penetrometer**

Abb. 1 stellt den prinzipiellen Aufbau eines einfachen Penetrometers dar. Der Fallstab 1 mit Penetrationsnadel ist in den Lagern 2 geführt. Eine Bremse 3 ermöglicht die Arretierung des Fallstabes. Die Ablesung der Eindringtiefe der Nadel erfolgt an einer auf dem Fallstab angebrachten Millimeterteilung. Zur Verfeinerung der Ablesung dient ein Nonius 4. In Abb. 2 ist die praktische Ausführung eines einfachen Penetrometers dargestellt, wie es auch heute noch in der Zementindustrie zur Bestimmung von Beginn und Ende des Abbindevorganges benützt wird.

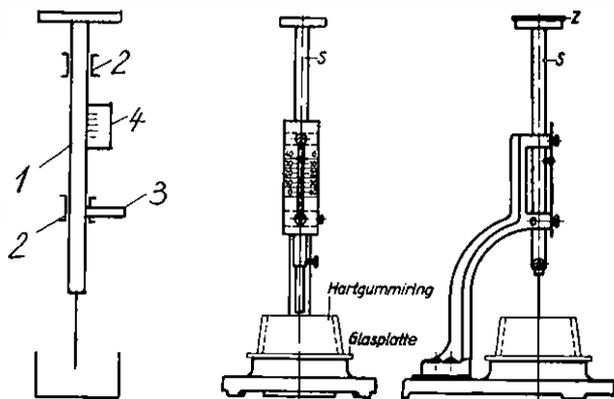


Abb. 1

Abb. 2

mung von Beginn und Ende des Abbindevorganges benützt wird.

Der erste Schritt in der Weiterentwicklung dieser Penetrometer lag darin, daß für die Messung der Eindringtiefe eine Meßuhr mit Teilung in Hundertstelmillimeter verwendet wurde. Eine direkte Kupplung mit dem Fallstab durfte aber nicht vorgenommen werden, da solche Meßuhren ziemlich große Reibungswiderstände aufweisen. Der Meßvorgang mußte deshalb in zwei Phasen durchgeführt werden, dem Eindringvorgang und dem Meßvorgang für die Eindringtiefe. Die stichwortartige Betriebsvorschrift für ein solches Penetrometer lautete:

1. Aufsetzen der Nadel auf die Probe.
2. Aufsetzen des Tastbolzens der Meßuhr auf den Fallstab.
3. Verdrehen der Skalenscheibe der Meßuhr, bis der Zeiger auf Null steht.
4. Entarretieren des Fallstabes.
5. Arretieren des Fallstabes nach 5 Sekunden.
6. Nachführen des Tastbolzens der Meßuhr bis zur Berührung des arretierten Fallstabes.
7. Ablesen der Eindringtiefe.



Abb. 3

Abb. 3 zeigt den schematischen Aufbau eines solchen Penetrometers und Abb. 4 die praktische Ausführung. In Abb. 5 ist ein Penetrometer mit angebautem Metronom dargestellt. Das Sekundenschlagwerk erlaubt eine Verfeinerung der Zeitmessung. Im weiteren ist darauf hinzuweisen, daß die Stative der

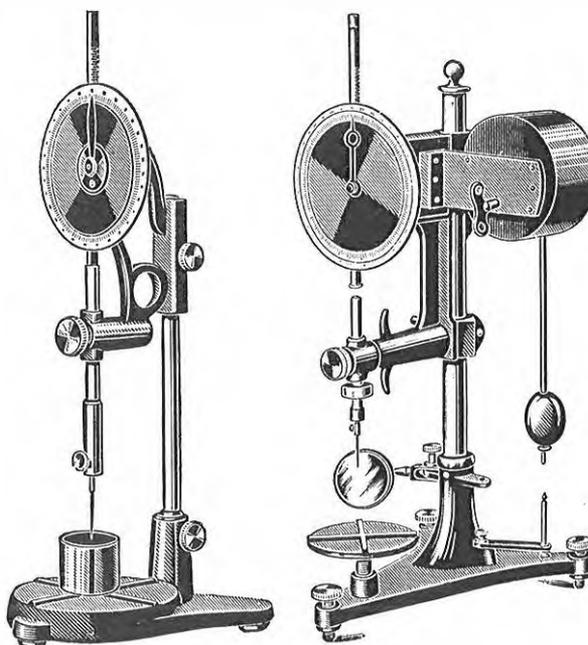


Abb. 4

Abb. 5

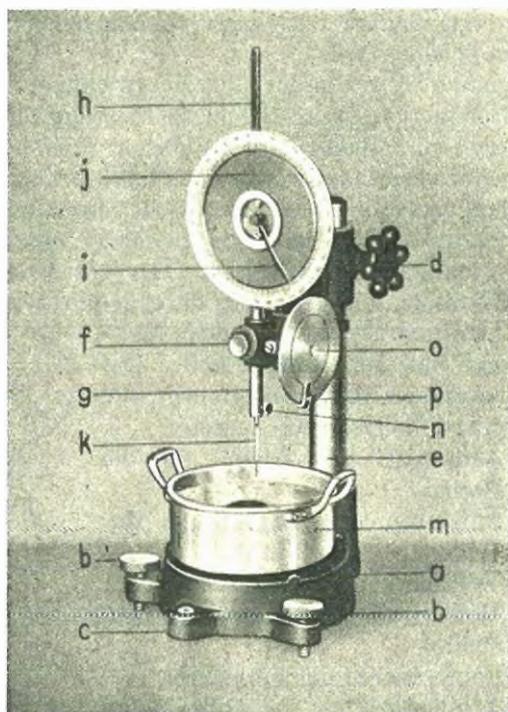


Abb. 6

abgebildeten Penetrometer viel zu schwach sind, denn durch das Handgewicht bei der Betätigung der Bremse können infolge von Deformationen des Statives allein schon Meßfehler von einigen Penetrationsgraden erzeugt werden.

Kurz vor Ausbruch des Zweiten Weltkrieges wurde von der Firma Heyde in Dresden ein automatisches Penetrometer auf den Markt gebracht, das bereits einen bemerkenswerten Fortschritt in der Entwicklung der Penetrometer darstellt. Anhand der Abbildungen 6 und 7 soll dieses Gerät und seine Handhabung näher erläutert werden. Der Fuß *a* ist groß ausgebildet, damit das Wasserbad *m* mit der Probe sicher darauf gestellt werden kann. Mit den beiden Stellschrauben *b* und der Dosenlibelle *c* kann das Gerät nivelliert werden. Mit dem Wirbel *d* wird der obere Teil des Penetrometers

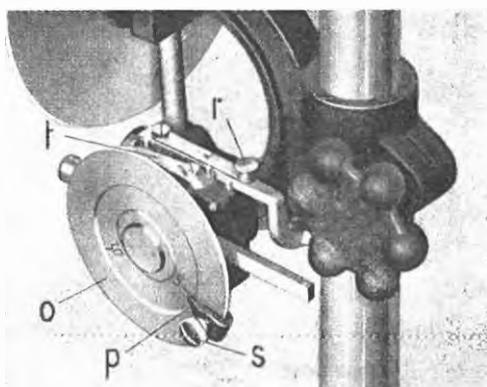


Abb. 7

an der Führungsstange *e* angezogen. Durch Ein-drücken des Arretierungsknopfes *f* wird die Nadelstange *g* frei zum Fall gegeben, gleichzeitig aber auch das seitlich angebrachte Hemmwerk ausgelöst. Nach Ablauf einer bestimmten Zeit, die man mit dem Zeiger *p* auf der Scheibe einstellen kann, wird der Arretierungsknopf *f* ausgelöst und stoppt automatisch den Fall der Nadelstange. Die Nadelstange *g* besitzt mit der Penetrationsnadel *k* ein Gewicht von genau 100 g. Die Triebstange *h* wird dann leicht auf die Nadelstange *g* aufgeschoben. Durch das Herauf- und Herunterschieben der Triebstange *h* wird der Zeiger *i* bewegt. Die Ablesung der Penetrationsprobe an der großen Teilscheibe *j* erfolgt auf  $\frac{1}{10}$ -mm genau, Schätzung in Bruchteilen. Da die Teilscheibe *j* drehbar ist, kann man sie vor jeder Probe auf 0 stellen und erspart sich daher umständliche Rechnerei.

Die Probe wird zusammen mit dem Aluminiumtopf als Wasserbad auf den Fuß *a* gesetzt. Das Wasser muß dabei die Probe bedecken. Steht die Nadel *k* zu tief, so daß sich das Wasserbad *m* nicht unterstellen läßt, so drückt man mit dem rechten Daumen den Arretierungsknopf *f* ein und schiebt gleichzeitig mit der linken Hand die Nadelstange *g* bis zum Anschlag hinauf. Reicht dies noch nicht aus, so löst man den Wirbel *d* und schiebt das ganze Oberteil höher. Das Berühren der Gleitfläche der Nadelstange *g* mit den Fingern ist zu vermeiden, um diese nicht zu beschmutzen und den freien Fall zu behindern. Es empfiehlt sich, die Nadelstange *g* mit gutem Knochenöl in größeren Zeitabständen einzufetten.

Ist die Probe untergeschoben, so löst man den Wirbel *d* und senkt das ganze Oberteil, bis die Nadel das Wasser des Bades erreicht. Dann drückt man vorsichtig auf die Triebstange *h*, bis die Nadel *k* die zu prüfende Masse berührt. Dies ist jedoch nur zu machen, wenn ein sanfter Druck genügt, um die Nadelstange *g* trotz Arretierung durch den Druckknopf *f* zu schieben. Ist die Arretierungsfeder zu stark, so verfährt man folgenderweise: Mit dem rechten Daumen drückt man den Knopf *f* leicht ein und hält mit der linken Hand die Nadelstange *g* an ihrem untersten Teil. Dann setzt man die Nadel *k* auf die Oberfläche des zu prüfenden Stoffes auf und arretiert wieder. Besonders genau kann man dies erreichen, wenn man dazu das Spiegelbild benützt. Man muß den Spiegel so aufstellen, daß man darin genau erkennen kann, wann die Nadel *k* auf den zu prüfenden Stoff aufstößt. Daraufhin dreht man die Teilscheibe *j*, bis der Zeiger *i* auf 0 zeigt. Verfährt man auf die zweite beschriebene Art, so muß man die Triebstange *h* dann erst wieder vorsichtig auf die Nadelstange *g* aufschieben. Die Penetrationsnadel *k* muß sauber und fettfrei sein. Die Spitze darf nicht verbogen oder abgebrochen sein. Jede Verunreinigung der Nadel fälscht das Versuchsergebnis, da sie eine veränderte Reibung bewirkt. Vor der Probe muß

der Apparat gut horizontaliert werden, was mit den Stellschrauben *b* und der Dosenlibelle *c* schnell erreicht werden kann.

Die vorgeschriebene Einstellung macht man am besten bei abgestelltem Hemmwerk. Sind alle Vorbereitungen getroffen, so schaltet man das Hemmwerk ein. Der Hebel *r* wird nach innen gerückt, so daß er mit dem Haltebügel in einer Ebene liegt. Dann löst man die Schraube *s* und stellt die Zeit der Penetrationsdauer auf der Scheibe *o* mit dem Zeiger *p* ein. Nunmehr dreht man die Scheibe *o* im Uhrzeigersinn, bis die Sperrklinke *t* an dem an der Scheibe festverbundenen Haken hält.

Nunmehr ist das Penetrometer fertig zur Probe. Mit dem linken Daumen drückt man den Arretierungsknopf *f* ein. Durch mechanische Übertragung wird beim Eindrücken des Knopfes die Sperrklinke *t* von dem Scheibenhaken gelöst und dadurch das Hemmwerk in Bewegung gesetzt. Nach dem Eindrücken nimmt man den Daumen sofort wieder vom Arretierungsknopf. Nach Ablauf der eingestellten Zeit löst der Zeiger *p* die Sperrklinke *t* aus. Der Arretierungsknopf *f* kann nunmehr wieder zurückspringen und arretiert die Nadelstange *g*. Hierauf wird die Triebstange *h* herabgedrückt, bis sie auf der Nadelstange aufsitzt, und nun liest man die Penetration direkt an der Skalenscheibe *j* ab.

Ob die Erfahrungen, die mit diesem Instrument in der Praxis gemacht wurden, befriedigten, ist mir nicht bekannt. Auf alle Fälle weist das Instrument folgende Merkmale auf. Das Stativ ist kräftig gebaut. Das Wasserbad ist vom Sockel durch eine Luftschicht gut isoliert. Die Eingrenzung der Meßzeit erfolgt durch ein mechanisch wirkendes Hemmwerk und dürfte eine wesentlich größere Genauigkeit erreichen lassen als bei Handbetätigung. Weil aber der Fallstab mit Nadel direkt mit der Meßuhr gekuppelt ist, dürfte die Genauigkeit der Nadelbelastung infolge unkontrollierbarer Reibungseinflüsse gegenüber den einfachen Penetrometern kleiner sein. Verharzen von Schmierölen und Eindringen von Staub in die Zahnstangenübertragung müssen sich auf die Nadelbelastung sehr ungünstig auswirken. Außerdem erscheint nach der Gebrauchsanweisung die Handhabung des Penetrometers ziemlich kompliziert.

### Neukonstruktion

Im nachstehenden soll nun eine Neukonstruktion eines automatischen Penetrometers beschrieben werden, die sich durch eine Projektionsablesung und eine selbsttätige Eingrenzung der Meßzeit auszeichnet. In Abb. 8 bedeutet 1 den Fallstab mit Penetrationsnadel. Um in den vorgeschriebenen Gewichtsgrenzen zu bleiben, wurde er aus Aluminium hergestellt. Die Oberfläche ist anodisch oxydiert. Die harte Oxydschicht ergibt einen sehr kleinen Reibungskoeffizienten und verlangt keine Schmierung. Dadurch sind

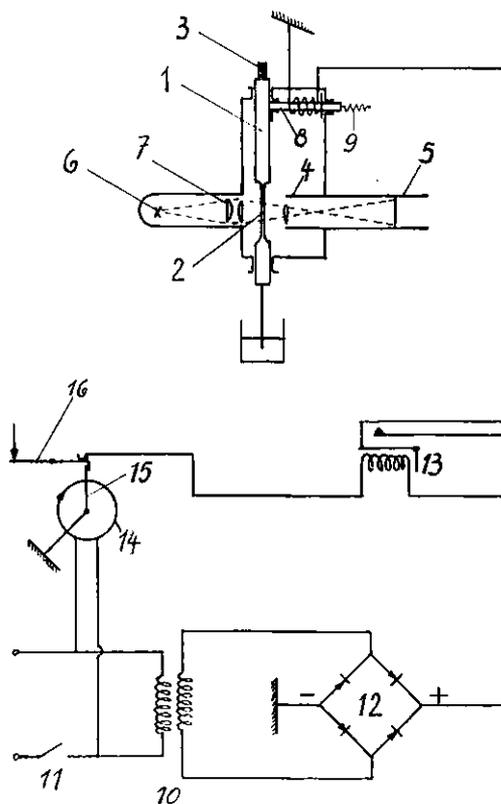


Abb. 8

Meßfehler infolge Viskositätsänderungen und Verharzen des Schmiermittels ausgeschlossen. An einer bestimmten Stelle ist der hohle Fallstab auf zwei gegenüberliegenden Längsseiten angefräst. In die so entstandene Öffnung ist ein Glasmaßstab 2 eingesetzt, dessen Teilung 300 Teilstriche von  $\frac{1}{10}$ -mm Abstand besitzt. Eine Mikrometerschraube 3 ermöglicht, den Glasmaßstab in engen Grenzen zu verschieben (Nullpunktkorrektur). Die Teilung des Maßstabes wird durch ein Mikroskopobjektiv 4 auf die Mattscheibe 5 abgebildet. An einer horizontalen Marke auf der Mattscheibe erfolgt die Ablesung auf  $\frac{1}{100}$ -mm genau. Die Beleuchtung erfolgt durch eine Glühlampe 6 vermittelt eines Kondensators 7. Diese optische Ablesevorrichtung hat gegenüber der Meßuhr den großen Vorteil, daß Parallaxfehler vollständig ausgeschaltet werden. Außerdem wirkt sie viel weniger ermüdend als andere Ablesevorrichtungen. Irgendwelche Rückwirkung auf das Fallstabgewicht ist ausgeschlossen. Die Bremse 8 für den Fallstab ist als Elektromagnet ausgebildet. Im stromlosen Zustand wird sie durch die Feder 9 gegen den Fallstab gedrückt und blockiert diesen. Im massiven Gußsockel sind eingebaut ein Transformator 10 mit Schalter 11 im Primärstromkreis, ein Gleichrichter 12, ein Relais 13 und ein kleiner Synchronmotor 14. Die Antriebswelle des Synchronmotors macht in 5 Sekunden genau eine Umdrehung. Ein drehbarer Hebel 15 sitzt durch Friktion auf der Motorwelle. Wird dieser Hebel festgehalten, so dreht sich die Motorwelle mit unverminderter Drehzahl, wird er freigegeben, so

dreht er sich sofort mit der Wellendrehzahl. Ein in der Mitte drehbar gelagerter Kontaktarm 16 ist rechtwinklig so abgehogen, daß der drehbare Kontaktarm an dieser Nase abgefangen wird. Wird das Gerät durch Einschalten des Schalters 11 unter Spannung gesetzt, so dreht sich die Motorwelle mit der vorgeschriebenen Drehzahl. Der Dreharm 15 schlägt an der Nase des Hebels 16 an und wird dadurch an der Drehung verhindert. Vom +Pol des Gleichrichters fließt ein Strom durch die Relaispule 13 über den Kontakthebel 16 durch den Dreharm 15 zum -Pol des Gleichrichters zurück. Der Kontakt des Relais ist geöffnet und damit der Stromkreis des Bremsmagneten 8 unterbrochen. Der Fallstab 1 ist durch den Druck der Feder 9 blockiert. Wird nun der Kontakthebel 16 in der Pfeilrichtung kurzzeitig nach unten gedrückt, so bewegt sich der Dreharm sofort im Uhrzeigersinn. Der Stromkreis der Relaispule wird unterbrochen, der Relaisanker fällt ab und schließt den Relaiskontakt. Nun fließt ein Strom vom +Pol über den Relaiskontakt durch die Spule des Bremsmagneten 8 zum -Pol. Die Bremse wird sofort gelüftet und der Fallstab 1 kann frei fallen. Nach Ablauf von 5 Sekunden schlägt der Dreharm 15 auf die Nase des Hebels 16 und schließt dadurch den Relaispulenstromkreis. Der Relaiskontakt wird geöffnet und damit die Bremspule stromlos, was eine sofortige Blockierung des Fallstabes bewirkt. Die

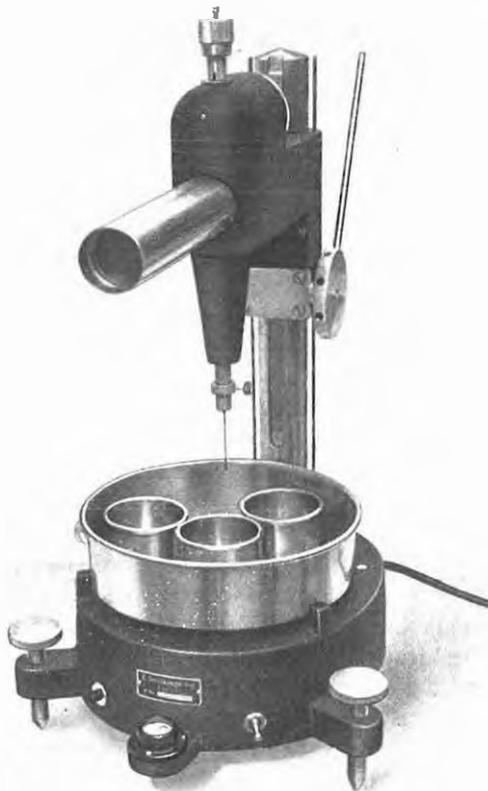


Abb. 9

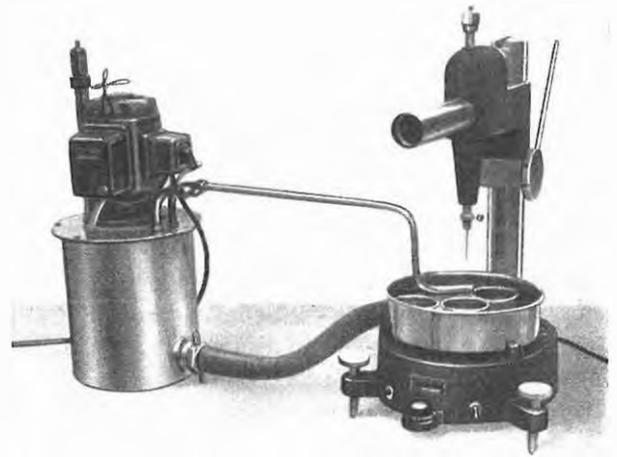


Abb. 10

Ablesung des Meßwertes kann nun auf der Mattscheibe erfolgen. Durch die angegebene Konstruktion wurde die Handhabung derart vereinfacht, daß die Gebrauchsanweisung sich von sieben Punkten beim alten Gerät auf drei Punkte reduziert:

1. Aufsetzen der Nadel auf die Probe.
2. Startknopf kurzzeitig drücken.
3. Ablesen der Eindringtiefe.

Diese Vereinfachung in der Bedienung ermöglicht neben der größeren Genauigkeit und Bequemlichkeit eine ganz beträchtliche Zeitersparnis.

Die praktische Ausführung des neuen Penetrometers geht aus den Abbildungen 9 bis 11 hervor. Es sei darauf aufmerksam gemacht, daß der ganze Penetrometerkopf mit der optischen Ablesevorrichtung sich auf der Stativstange durch Trieb und Zahnstange verstellen läßt. Dadurch wird ein genaues Aufsetzen der Nadelspitze sehr erleichtert und verfeinert. Im Sockel ist vorne links der Startknopf und vorne rechts der Netzschalter sichtbar. Abb. 10 zeigt das Penetrometer in Verbindung mit einem Umwälzthermostaten.

Die Penetrometer kommen nicht nur für die Bestimmung der Konsistenz von Teer, Bitumen, Wachsen, sondern auch von Fetten in Frage. In diesem Falle wird die Penetrationsnadel durch einen genormten Fettkonus ersetzt (Abb. 11). Das Fallgewicht einschließlich Fettkonus beträgt dann nicht mehr 100 g, sondern 150 g.

Nachstehend folgen einige Arbeitsvorschriften.

#### Arbeitsvorschriften

- a) Teer, Bitumen, Wachs usw.

Eine genügende Menge des zu prüfenden Materials wird in einem eisernen Tiegel durch ein Luftbad auf eine Temperatur von 75–100 °C über dem Schmelzpunkt des betreffenden Materials erhitzt und so lange auf dieser Temperatur gehalten, bis jeder Schaum

verschwunden ist. Während des Erhitzens ist die Masse in Zwischenpausen zu rühren, damit ein homogenes Produkt erhalten wird.

Das aufgeschmolzene Material wird in die dem Penetrometer beigegebenen Penetrationsgefäße eingegossen, so daß diese wenigstens 15 mm, höchstens 25 mm hoch gefüllt sind. Nach den Vorschriften des *Standard Analytical Method Book* sind diese Dosen eine Stunde hindurch in einem Trockenschrank nochmals auf der Aufschmelztemperatur zu halten, also 75–100 °C über dem Schmelzpunkt, damit alle etwa eingeschlossenen Luftblasen entweichen können. Nach der Abkühlung, die an einem staubfreien, mindestens 18 °C warmen Orte eine Stunde dauern soll, setzt man eine Probe und den beigegebenen Penetrometertopf in ein größeres, mindestens 10 Liter fassendes Wasserbad von genau 25 °C, wo sie mindestens eine Stunde belassen werden müssen. Die Probe soll mindestens 10 cm hoch mit Wasser überdeckt sein. Nach dieser Temperierung wird der Penetrometer mit den Penetrationsgefäßen auf das Penetrometer aufgesetzt und sofort gemessen. Beim neuen Penetrometer mit Umwälzthermostaten kann die Temperierung direkt auf dem Penetrometer vorgenommen werden mit einer wesentlich höheren Genauigkeit, als dies mit der Handregulierung möglich ist.

Für jede Probe müssen mindestens fünf Messungen ausgeführt werden. Die Einstechpunkte sollen wenigstens 1 cm vom Tiegelrand und voneinander entfernt sein. Nach jeder Bestimmung muß die Probe wieder in das große Wasserbad kommen und dort einige Zeit verbleiben. Das Bad selbst muß durch leichte Erwärmung oder durch Zugießen warmen Wassers möglichst konstant auf der richtigen Temperatur gehalten werden. Diese Vorschriften fallen naturgemäß dahin bei der Verwendung eines die Temperatur automatisch regulierenden Umwälzthermostaten. Die deutschen Vorschriften verlangen



Abb. 11

für jede Mustersendung drei Proben zu fünf Einstichen, also im ganzen 15 Messungen. Für jede Bestimmung ist eine neue Nadel zu verwenden.

Das Mittel aus den einzelnen Bestimmungen ist dann die gesuchte Penetration. Voraussetzung ist, daß die einzelnen Bestimmungen untereinander nicht mehr abweichen, als in nachstehender Tabelle angegeben ist:

Penetration 150—200: 4 Einheiten	} zwischen Minimum und Maximum
75—150: 3 Einheiten	
25—75: 2 Einheiten	
unter 25: 1 Einheit	

Nach Beendigung einer Versuchsreihe müssen die Nadeln sofort mit Benzol und Watte gereinigt und im Spezialbehälter aufbewahrt werden. Angerostete oder verbogene Nadeln sind unverwendbar und müssen ausgeschieden werden. Die Form der Nadeln ist genau festgelegt und für das Meßergebnis außerordentlich wichtig. Ersatznadeln dürfen deshalb nur aus ganz zuverlässiger Quelle bezogen werden.

#### b) Fette

Bei der Prüfung von Fetten ist zu unterscheiden zwischen unbearbeiteten und bearbeiteten Fetten.

##### *Unbearbeitete Fette*

Die Messung der Konsistenz unbearbeiteter Fette erfolgt am besten in den genormten Fettgefäßen von etwa 8 cm  $\phi$  und etwa 500 g Inhalt, die normalerweise mit aufgeschliffenem Deckel geliefert werden. Bei sehr weichen Fetten ist die Eintauchtiefe vom Behälterdurchmesser abhängig. Das Muster ist auf eine Temperatur von  $+ 25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0,5 \text{ }^\circ$  zu bringen. Weicht die Fettemperatur nur um 1,5–2 °C von der Prüftemperatur ab, so genügt ein Eintauchen in ein Wasserbad während 30 bis 40 Minuten. Ist die Abweichung aber größer, so sind die Muster während 1½ Stunden in das Konstanttemperaturbad zu legen. Die Becher sind in diesem Fall mit dem Deckel zu verschließen, den man mit Fett abdichtet, um ein Eindringen von Wasser zu verhindern. Die Verwendung eines Präzisions-Umwälzthermostaten erleichtert auch hier die Temperierung wesentlich.

##### *Verfahren*

1. Oberfläche des Fettes mit einer geeigneten Spachtel vorsichtig abschneiden, ohne das Fett zu bearbeiten.
2. Behälter mit dem Fett auf den Penetrometertisch stellen, Fettkegel senken, bis die Spitze die Fettoberfläche berührt. Mit Hilfe des Schattens der Konusspitze kann die Einstellung sehr genau erfolgen. Bei weichen Fetten (Konsistenz unbearbeitet 310 und mehr) ist es sehr wichtig, daß die Spitze möglichst genau in der Mitte des Behälters aufgesetzt wird.
3. Kegel 5 Sekunden lang frei fallen lassen und Eintauchtiefe ablesen.

### Abstand der Prüfstellen in Behältern

Der Durchmesser des bei einer Prüfung entstandenen Tauchkegels an der Fettoberfläche ist gleich der gemessenen Eintauchtiefe. Um zu vermeiden, daß bei Vornahme mehrerer Messungen auf derselben Fettoberfläche eine Messung nicht von einer vorhergehenden beeinflusst wird, muß beim Aufsetzen der Spitze ein genügender Abstand eingehalten werden.

### Anzahl Messungen

1. Mittelwert aus 5 Messungen, wenn größte Abweichung kleiner als 3 %.
2. Mittelwert aus 10 Messungen, wenn größte Abweichung größer als 3 %.

### Bearbeitete Fette

Bearbeitete Fette bedürfen vor der Messung einer Vorbehandlung in einem sogenannten Bearbeiter. Dieses Gerät besteht aus einem geschlossenen Gefäß, in dem eine gelochte Scheibe bewegt werden kann. Der Bearbeiter wird mit dem Prüfmaterial ganz gefüllt, so daß ein Minimum an Luft eingeschlossen wird. Arbeitstemperatur  $24^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}$ . Das Fett ist mit 60 ganzen Doppelhüben zu durchkneten, alle 60 Bewegungen in etwa 1 Minute. Deckel und Kolben können entfernt werden, Oberfläche glätten. Nach Einstellen der Temperatur auf  $25^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}$  Vornahme der Messungen wie oben beschrieben. Bei weichen Fetten ist es sehr nützlich, vor den Messungen das Gefäß einige Male auf den Tisch zu schlagen, um das Austreten eingeschlossener Luftblasen zu fördern. Um den Fettspiegel etwas zu heben, tauche man den Verdrängungsring in den Bearbeiter. Die eigentliche Konsistenzmessung geht genau gleich vor sich wie bei unbearbeiteten Fetten.

### Versuchsreihen

Um einerseits die Brauchbarkeit des neuen Penetrometers zu prüfen und andererseits, um Aufschluß zu erhalten über die notwendige Temperaturkonstanz im Wasserbad, wurde vom Verfasser eine größere Versuchsreihe durchgemessen. Als Probematerial wurde Bitumen, Bienenwachs und Paraffin gewählt. Die Temperierung der Proben erfolgte im Wasserbad des Penetrometers unter Verwendung eines Umwälzthermostaten. Die Kontrolle der Badtemperatur vermittelte eines in  $1/10^{\circ}\text{C}$  geteilten Normalthermometers ergab, daß sie stundenlang auf  $1/10^{\circ}\text{C}$  konstant blieb. Die Konsistenz sämtlicher drei Proben wurde bei den Temperaturen 20, 25, 30 und  $35^{\circ}\text{C}$  gemessen. Die Mittelwerte aus je zehn Einzelmessun-

gen sind im Kurvenblatt Abb. 12 aufgetragen. Daraus geht hervor, daß sich die Konsistenz von Bitumen bei der Normtemperatur von  $25^{\circ}\text{C}$  um etwa 1 Penetrationsgrad ändert, wenn die Temperatur um  $\pm 1^{\circ}\text{C}$  schwankt. Diese Änderung beträgt unter denselben Bedingungen bei Bienenwachs etwa 4 Penetrationsgrade und steigt bei Paraffin auf etwa 10 Penetrationsgrade an. Bei  $35^{\circ}\text{C}$  würde für Paraffin eine Temperaturänderung von  $\pm 1^{\circ}\text{C}$  sogar eine Änderung der Penetration von etwa 35 Graden bedingen. Daraus geht hervor, daß der richtigen Temperierung der Proben größte Aufmerksamkeit zu schenken ist.

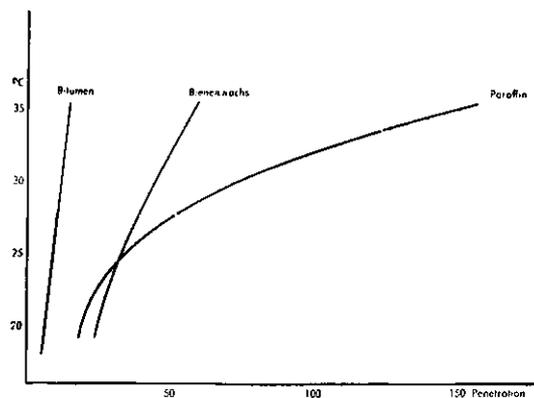


Abb. 12

In Anbetracht dessen, daß es sich fast durchwegs um schlechte Wärmeleiter handelt, ist deshalb die Verwendung eines Präzisions-Umwälzthermostaten dringend zu empfehlen.

Bei den ersten Messungen an den erwähnten Proben überraschte mich die relativ große Streuung der Einzelresultate. Da instrumentelle Fehler für diese Streuungen außer Betracht fielen, konnte nach längerem Suchen der Fehler in der Art des Aufsetzens der Nadel auf die Probe ermittelt werden. Insbesondere bei schwarzem Bitumen und dem bläulichweißen Paraffin war es trotz besten Beleuchtungsverhältnissen und Spiegel mit Lupe nicht möglich, genau festzustellen, wann die Nadel die Probe gerade berührte. Während bei unbedeckter Probe diese Einstellung leicht vor sich geht, macht die Übersichtung mit Wasser diese Arbeit fast unmöglich. Ich hielt dann einen schmalen Streifen aus Aluminiumfolie von  $10\text{--}20\ \mu$  Dicke auf die Prüfstelle und senkte die Nadel, bis sie dem Hervorziehen des Streifens einen fühlbaren Widerstand entgegengesetzte. Nach dem Entfernen des Streifens wurde gemessen. Die so erhaltenen Meßresultate streuten selten um mehr als eine Einheit, auch nicht bei den höchsten gemessenen Werten.

## Chronique Chronik Cronaca

### NOBEL-Preis für Physiologie und Medizin

Die Stockholmer Medizinische Fakultät hat Prof. Dr. W. R. HESS, Zürich, und dem portugiesischen Mediziner Prof. Dr. A. E. MONIZ je zur Hälfte den NOBEL-Preis für Physiologie und Medizin zuerkannt. Die Ehrung von Professor HESS erfolgt in Würdigung seiner Entdeckungen auf dem Gebiete der funktionellen Organisation im Zwischenhirn. Professor HESS ist Direktor des physiologischen Instituts der Universität Zürich.

*Habilitation.* An der Philosophischen Fakultät der Universität Zürich hat sich Dr. phil. E. J. WALTER für «Geschichte der Wissenschaften mit besonderer Berücksichtigung der Naturwissenschaften» habilitiert.

### Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie

Die 69. Generalversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie wurde am 1. Oktober 1949 in Luzern abgehalten. In seiner Eröffnungsansprache berührte der Vorsitzende das aktuelle Thema der Pfundabwertung. Diese hat der schweizerischen chemischen Industrie durch Entwertung von Auslandsguthaben, Lizenz-einnahmen und Auslandslagern große Verluste gebracht, denen einige Erleichterungen im Rohstoffbezug gegenüberstehen. Die Währungsabwertung ist ein verzweifelttes Mittel und bringt auch den abwertenden Ländern Verluste. Eine dauernde Besserung kann sie nicht bringen, es sei denn, die Staaten entschließen sich zu einem Abbau der verschiedensten Handelsschranken und Diskriminierungen nach dem Beispiel Italiens, welches auf diese Weise im wirtschaftlichen Wiederaufbau die besten Erfolge zu verzeichnen hatte.

Darauf wurden die üblichen Vereinsgeschäfte erledigt. Der turnusgemäß ausscheidende Präsident Dr. A. WILHELM (Basel) wurde durch Akklamation einstimmig wiedergewählt.

Sodann berichtete Prof. Dr. P. KARRER (Zürich) über die «Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie». Diese hat in den vier Jahren ihres Bestehens 32 Kandidaten mit Stipendien bedacht. Die durchschnittliche Dauer eines Stipendiums betrug anderthalb Jahre, der durchschnittliche Betrag eines Stipendiums war 6301 Franken im Jahre. Im ganzen wurden 269 588 Franken ausbezahlt. Von den Stipendiaten arbeiteten 18 an schweizerischen Hochschulen (Basel 6, Genf 4, Lausanne 1 und Zürich 7) und 14 im Auslande (USA 6, England 5, Schweden 2 und Italien 1). In den letzten Semestern betrug die Zahl der Stipendiaten konstant 15. Bis zum 30. September arbeiteten 5 Stipendiaten in der Schweiz und 10 im Auslande. Ab 1. Oktober verringerte sich die Zahl der Stipendiaten um 2 und damit verschob sich das Verhältnis noch mehr zugunsten des Auslandsstudiums, was durchaus im Sinne der Stiftung liegt. Andererseits hat aber auch die Zahl der ausländischen Studenten an den chemischen Instituten der schweizerischen Hochschulen stark zugenommen. Da sich die Anstellungsaussichten für junge Chemiker in der Industrie in letzter Zeit deutlich verschlechtert haben, ist damit zu rechnen, daß die Zahl der Stipendiengesuche zunimmt. Andererseits ist auch damit zu rechnen, daß der eine oder der andere der Stipendiaten im Auslande eine ihm zuzugewandte Position findet und so für die schweizerische Wissenschaft und Volkswirtschaft verlorengibt. Die finanzielle Lage der Stiftung ist gut, ihr Gesamtvermögen (Stiftungskapital, Stipendien und Betriebsfonds, und fest zu-

gesagte, aber noch nicht einbezahlte Beiträge) belief sich am 31. Dezember 1948 auf 639 222 Franken. Die Stiftung hat sich in den ersten vier Jahren für den akademischen Nachwuchs, und auch für den Nachwuchs der Industrie, sehr günstig ausgewirkt. Sie hat dazu beigetragen eine Anzahl von Habilitationen zu erleichtern und wird auch in Zukunft im gleichen Sinne wirken.

Anschließend berichtete Prof. Dr. E. BRINER (Genf) über den «Verband der Schweizerischen Chemischen Gesellschaften». Dieser betreut die Beziehungen zu den chemischen Gesellschaften des Auslandes und im besonderen zur «Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée» (Paris). In dieser verfügt die Schweiz seit vergangener Jahre als chemische Großmacht über 6 Stimmen, was mit einer erhöhten Beitragspflicht verbunden ist. Dadurch sichert sich die Schweiz eine angemessene Vertretung in den vielen Kommissionen, welche über Nomenklaturfragen der verschiedenen Spezialgebiete, Anerkennung neu bestimmter chemischer Konstanten, Herausgabe von Publikationen von internationaler Bedeutung, Normung von Analysemethoden und von Laboratoriumsgeräten usw. befassen, also durchweg mit Problemen, wo eine Zersplitterung zu vermeiden ist.

Ferner berichtete Prof. BRINER über die Vorarbeiten für die im September 1951 in New York und Washington stattfindenden Kongreß für Reine und Angewandte Chemie, für welchen von amerikanischer Seite den europäischen Delegierten ein Unkostenbeitrag ausgerichtet werden wird, um auf diese Weise eine angemessene Beteiligung unseres Kontinentes zu ermöglichen.

Als Tagesreferent sprach Ing. E. PERIHOU (Etablissements Kuhlmann, Paris) über: «Les Perspectives du Redressement Européen.» Der Vortragende ist Vorsitzender der Kommission «Chemische Produkte und Kunstdünger» der Organisation «Européenne de Coopération Economique». Er betonte aber, daß er lediglich als Privatmann spreche. Behandelt wurde der MARSHALL-Plan und seine Auswirkungen auf die chemische Industrie. E. HERZOG

*Schweizerischer Verband für die Materialprüfungen der Technik.* Am 24. September hatte der Schweizerische Verband für die Materialprüfungen der Technik (SVMT) seine Mitglieder zu einer außerordentlichen Generalversammlung in die ETH eingeladen, um die Neuwahl des Präsidenten, Vizepräsidenten und Ergänzungen im Vorstand vorzunehmen. Dieser in feierlichem Rahmen gehaltene Anlaß war auch dazu bestimmt, die großen Verdienste der beiden zurücktretenden Vorstandsmitglieder des SVMT, Präsident Prof. Dr. M. ROS und Vizepräsident Prof. Dr. P. SCHLÄPFER, zu würdigen. Als neuer Präsident des SVMT wurde Prof. Dr. A. VON ZEERLEDER gewählt.

*Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie.* Zum neuen Präsidenten wurde Prof. Dr. O. HÖGL, Chef für Lebensmittelkontrolle am Eidgenössischen Gesundheitsamt, gewählt.

### Gründung eines Nationalen Forschungsfonds

Anläßlich der Tagung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft in Lausanne wurde über die Vorbereitung zur Schaffung eines nationalen Fonds für wissenschaftliche Forschung Bericht erstattet. Die Mittel für diesen Fonds, der jährlich etwa vier Millionen Franken zur Förderung unserer naturwissenschaftlichen Forschung ausschütten soll, müßten teils vom Bund, teils von den

Kantone und teils von Privaten beigesteuert werden. Bis zur definitiven Gründung handelt es sich noch darum, einen Mittelweg zwischen den verschiedenen zentralistischen und föderalistischen Tendenzen hinsichtlich der Verwaltung des Fonds zu finden. Erfreulich ist, daß auch in der Schweiz, die eines der wenigen Länder ohne eine solche Forschungskasse ist, das Interesse von privater Seite dafür zu erwachen beginnt. Die großzügige Schenkung der HERMANN-STOLL-Stiftung im Betrage von 100 000 Franken ist ein gutes Vorzeichen.

**Normen für die chemische Untersuchung von Wasser**  
herausgegeben von der Schweizerischen Normenvereinigung, General-Wille-Straße 4, Zürich 2

Die Schweizerische Normenvereinigung hat kürzlich die ersten von der Gruppe Wasserchemie ausgearbeiteten Normen herausgegeben. Es handelt sich um die Normblätter:

- SNV 81501, Probennahme und Temperaturmessung
- SNV 81502, Bestimmung des Mangans
- SNV 81504, Bestimmung der Azidität
- SNV 81505, Bestimmung der Alkalität
- SNV 81506, Bestimmung des Sauerstoffes
- SNV 81507, Bestimmung des pH-Wertes

Der Herausgabe dieser Normen liegt der Wille zugrunde, gemeinsame Arbeitsgrundlagen zu schaffen für alle Stellen, die mit der Untersuchung von Wasser zu tun haben. Immer wieder wurde das Fehlen allseitig anerkannter Einheitsmethoden, die auf die praktischen Bedürfnisse unseres Landes zugeschnitten sind, als großer Nachteil empfunden. Besonders, wenn Resultate von Untersuchungen verglichen werden müssen, die von verschiedenen Stellen durchgeführt worden sind, macht sich dieser Mangel unliebsam bemerkbar. Die SNV-Gruppe Wasserchemie hat begonnen, diesem Übelstand zu Leibe zu rücken. In gemeinschaftlicher Arbeit von Spezialisten der verschiedenen Fachrichtungen wurden diese ersten Normblätter ausgearbeitet. In klarer, übersichtlicher Form enthalten sie die für den Fachmann nötigen Angaben, um einheitliche Durchführung der Untersuchungen und damit die direkte Vergleichbarkeit der Resultate zu gewährleisten. Die Arbeiten der Gruppe Wasserchemie werden fortgesetzt. Es liegt in der Natur der Normen, daß ihre Einführung um so gesicherter ist, je mehr Interessenten schon bei ihrer Entwicklung beteiligt sind. Die Zahl der Mitglieder in der Gruppe Wasserchemie ist deshalb keiner Beschränkung unterworfen worden und der Beitritt steht jedem offen, der ihre Bestrebungen unterstützen möchte.

**Assemblées, Congrès    Versammlungen, Kongresse    Riunioni, Congressi**

**Schweizer Verein der Chemiker-Coloristen**

Tagung vom 11. Juni 1949

E. SCHUBERT (Basel), *Die praktische Bedeutung der enzymatischen Eigenschaften von enzymatischen Entschlichtungsmitteln*

Enzyme sind im Tier- oder Pflanzenkörper gebildete eiweißartige Katalysatoren, welche auch außerhalb der lebenden Zelle ihre Wirksamkeit behalten. Sie beschleunigen den Abbau komplizierterer organischer Substanzen, wie Kohlehydrate, Proteine, Pektin usw., und sind in ihrer Wirkungsweise äußerst spezifisch, d. h. sie greifen nur ein ganz bestimmtes Substrat an. Für die Entschlichtung kommen nur die Stärke abbauenden Amylasen in Frage. Diese zerfallen in drei Gruppen:

1. Pankreasdiastasen aus den Bauchspeicheldrüsen von Schlachttieren,
2. Malzdiastasen aus gekeimten Samenkörnern,
3. Pilzdiastasen aus Schimmelpilzen und aus Bakterien.

Von verschiedenen Tieren stammende Pankreasdiastasen und von verschiedenen Pflanzen stammende Malzdiastasen unterscheiden sich deutlich in ihrem Verhalten. Bei den Pilzdiastasen findet man sogar Unterschiede von Stamm zu Stamm der gleichen Art.

Pankreasdiastasen wirken am besten bei 40–45 °C und pH 6,6–6,8.

Malzdiastasen sind weniger empfindlich gegen höhere Temperatur, ihre optimale Wirkung liegt bei 60 °C und pH 7–5.

Die Pilzdiastasen sind die hitzebeständigsten von allen. Sie kommen erst bei Entschlichtungstemperaturen von 80–90 °C voll zur Geltung, also bei einer Temperatur, wo Pankreas- und Malzdiastasen versagen würden (pH-Bereich 6,0–8,5).

Die Bestimmung dieser drei Gruppen macht praktisch keine Schwierigkeiten. Malzdiastasen sind Sirupe, Pankreasdiastasen trockene Präparate, weil sie sich in Lösung zersetzen würden, und die Pilzdiastasen sind leicht an ihrer Temperaturbeständigkeit zu erkennen.

Um aber das Verhalten verschiedener Diastasen bei wechselnder Temperatur richtig zu erkennen und eindeutig zu beschreiben, ist es notwendig, zwei Vorgänge auseinanderzuhalten: 1. Die Aktivität aller Diastasen nimmt mit steigender Temperatur zu. Man kann als Faustregel annehmen, daß sie sich bei einer Temperatursteigerung von 10 °C annähernd verdoppelt, allerdings nur innerhalb eines relativ engen Temperaturbereiches. 2. Dem wirkt eine ebenfalls mit der Temperatur zunehmende «Desaktivierung» entgegen, welche bei höherer Temperatur das Übergewicht bekommt. Beide Vorgänge sind ferner von der Zeit und vom pH-Wert des Mediums abhängig. Zur Charakterisierung der Enzyme hat es sich bewährt, eine «Halbzeit» zu bestimmen, d. h. die Zeit, welche unter den für die in Frage kommende Fermentgruppe optimalen Bedingungen die Aktivität auf die Hälfte herabsetzt. Unabhängig hiervon bestimmt man eine «Halbtemperatur», d. h. die Temperatur, welche innert einer gegebenen Zeit das Stärkeverflüssigungsvermögen halbiert. Schließlich bestimmt man noch den Einfluß des pH sowohl auf die Aktivierung als auch auf die Desaktivierung, denn beide folgen verschiedenen Gesetzen.

Auf diese Weise ist es möglich, das Verhalten eines Diastasepräparates eindeutig zu charakterisieren und gleichzeitig die für die praktische Anwendung günstigsten Bedingungen festzulegen.

Die technischen Diastasepräparate enthalten nur einen kleinen Prozentsatz an wirksamer Substanz. Eine Reindarstellung hat nur theoretisches Interesse, weil nämlich die kristallisierten Produkte, die man im Laboratorium herstellen kann, überhaupt kein Stärkeverflüssigungsvermögen aufweisen. Um die Diastasen zur Wirksamkeit zu bringen, ist die Anwesenheit von «Aktivatoren» notwendig. Einer dieser Aktivatoren ist Kochsalz. Diese Zusätze sind in den technischen Präparaten bereits enthalten. Andererseits gibt es auch Inhibitoren, welche die Fermentwirkung herabsetzen. Hierzu zählen Schwermetallsalze, aber auch manche der in der Textilindustrie gebräuchlichen Weichmacher und Netzmittel.

Die Anwesenheit derartiger Inhibitoren in der Schlichte kann schuld daran sein, daß Entschlichtungsversuche auf Stoff anders verlaufen als Stärkeverflüssigungsversuche *in vitro*. Ein weiterer Grund hierfür ist aber, daß Stärke in Form eines eingetrockneten Filmes schwerer angreifbar ist als die gleiche Stärke in Kleisterform. In beiden Fällen hilft eine Heißwasserbehandlung vor der enzymatischen Entschlichtung. Diese wäscht die Inhibitoren heraus und bringt gleichzeitig den Stärkefilm zum Quellen. Dieses erleichtert den enzymatischen Stärkeabbau wesentlich.

E. HERZOG

### Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 29. Juni 1949

CHARGAFF (Columbia University, New York), *Über die Chemie der Nucleinsäuren und der auf sie wirkenden Fermente*

Die Nucleinsäuren finden sich mit Eiweiß vereinigt in den Nucleoproteiden der Zellkerne und des Protoplasmas. Ihr Studium wird dadurch sehr erschwert, daß es für sie keine Identifizierungsreaktion gibt, wie sie die Immunochemie für die Proteine bietet. Die Organismen bilden gegen Nucleinsäuren nämlich keine Antikörper; sie sind dagegen befähigt, diese in relativ kurzer Zeit fermentativ abzubauen.

Es handelt sich um sehr hochmolekulare Substanzen; das Molekulargewicht wird von einer Seite mit 35 000, von anderer Seite mit 800 000 angegeben. Bei Makromolekülen dieser Größenordnung ist kaum mit einheitlichen Produkten zu rechnen; es scheint bei etwa 20 000 ein kritisches Molekulargewicht zu geben, oberhalb dessen die Zellen nicht mehr in der Lage sind, einheitliche Produkte zu bilden. Wir müssen also mit statistischen Gemischen rechnen.

Die untersuchten Substanzen waren sehr verschiedener Provenienz: aus Rindermilch, aus Kalbsthymus, aus Vogelgewebe, aus menschlichem Sperma, aus Hefezellen, aus Pneumokokken usw. Die hydrolytische Aufschließung erfolgte mit Säuren; als besonders günstig hat sich dabei die erst seit kurzem im Handel erhältliche konzentrierte Ameisensäure erwiesen. Da es sich um außerordentlich heikle und schwer in größeren Mengen zugängliche Präparate handelt, kommen nur Trennverfahren in Frage, die mit sehr wenig Substanz auskommen (2–3 mg für die ganze Analyse). Bewährt hat sich hierfür die Papierchromatographie. Jedes der in Betracht kommenden Spaltprodukte hat seine charakteristische Wanderungsgeschwindigkeit. Es ist also möglich, reproduzierbare Resultate zu erhalten.

Da es sich um die Trennung farbloser Produkte handelt, war ursprünglich ein Kunstgriff notwendig, um diese sichtbar zu machen. Es wurde zunächst ein Leitchromatogramm

hergestellt, bei welchem die Produkte in Quecksilberverbindungen umgewandelt wurden. Diese wurden dann zu Schwefelquecksilber umgesetzt. Nach diesem Leitchromatogramm wurde dann das eigentliche Chromatogramm verschritten. Seit kurzem ist nun eine «Mineral lamp» genannte Lampe im Handel, die ursprünglich für die Untersuchung von Uranerz entwickelt worden ist und ein sehr kurzwelliges Ultraviolett ergibt (Maximum bei 2450 Å). In diesem Licht erscheinen die substanzhaltigen Stellen als dunkle Schatten auf dem hellblau fluoreszierenden Papiergrund. Die Streifen werden dementsprechend zerschnitten, extrahiert und der Gehalt an Purin- bzw. Pyrimidinbasen durch Absorptionsmessungen im Ultraviolett bestimmt. Außerdem werden Stickstoff- und Phosphorbestimmungen gemacht, hauptsächlich um festzustellen, ob bei der Hydrolyse etwas verlorengegangen ist. Die wichtigsten Spaltprodukte sind die Pyrimidine Uracil, Thymin, Cytosin, Methylcytosin und die Purine Guanin und Adenin. Die Versuche geben Aufschluß über die Mengenverhältnisse dieser Spaltstücke, nicht aber über die Art ihrer Verkettung. Immerhin zeigte es sich, daß im Gegensatz zu der früheren Auffassung erhebliche Abweichungen von der für Hefenucleinsäure festgestellten und dann zu unrecht verallgemeinerten Tetranucleidstruktur vorkommen. Es ist jedoch beim heutigen Stand der Forschung noch verfrüht, über Strukturfragen zu reden, und aus diesem Grunde lehnte der Vortragende jede Verallgemeinerung seiner eigenen Ergebnisse prinzipiell ab. Es ist uns leider nicht möglich, die zahlreichen in Tabellenform projizierten Einzelresultate wiederzugeben. Immerhin zeigten sie, daß in der quantitativen Zusammensetzung von Nucleinsäuren verschiedener Provenienz wesentliche Unterschiede bestehen. Ganz besonders fielen die Präparate aus Pneumokokken aus der Reihe. Andererseits bestehen zwischen den Präparaten aus verschiedenen Organen derselben Spezies, z. B. aus Rindermilch und Kalbsthymus, eine gewisse Übereinstimmung, die sich aber einstweilen nur auf die Bruttozusammensetzung bezieht. Ein eigentlicher Identitätsnachweis ist zurzeit nicht möglich.

Was der enzymatische Abbau der Nucleinsäuren betrifft, so wurden in der Hauptsache zwei Fälle besprochen: 1. ein Ferment aus Hefezellen, welches im Rohzustand einen Begleitkörper enthält, welcher seine Wirkung zum größten Teil aufhebt; reinigt man diesen heraus, so ist die Wirksamkeit ebenso groß wie bei 2. einem Präparat aus Rinderpankreas. Dieses letztere aber wird durch den aus dem Hefepräparat gewonnenen Inhibitor nicht beeinflusst. Verwendet man ein Gemisch aus dem Pankreasenzym und dem Hefenzym, so addiert sich deren Wirksamkeit; setzt man den Inhibitor zu, so ist die Wirkung gleich wie bei dem Pankreasenzym allein. Als Maß für den Abbau kann man die Abnahme der Viskosität verwenden. E. HERZOG

### Compte rendu de publications    Bücherbesprechungen    Recensionsi

*Précis d'analyse qualitative.* Guide de laboratoire à l'usage des étudiants chimistes, ingénieurs-chimistes, pharmaciens, médecins et des étudiants en sciences naturelles. Par ROBERT FLATT, Professeur de chimie minérale et analytique à l'Université de Lausanne. 237 pages, 24 figures. Librairie de l'Université F. Rouge & Cie., S. A., Lausanne 1949.

Conçu selon le schéma classique, cet ouvrage se compose d'une première partie consacrée à un exposé très clair des notions chimiques et physico-chimiques fondamentales, d'une deuxième partie décrivant les réactions générales des cations et des anions, la troisième partie

résumant la marche à suivre pour l'analyse qualitative de mélanges. — Ce qui nous paraît très heureux, c'est notamment une série d'exercices et d'expériences se rapportant aux opérations et aux notions fondamentales, exercices et expériences que l'étudiant a intérêt à effectuer avant de commencer les essais qualitatifs destinés à le familiariser avec les réactions des principaux ions. Dans la première partie, on peut regretter qu'aucun exemple numérique ne soit donné pour le coefficient d'activité des ions. A propos de complexes, on aurait pu indiquer que ceux-ci se forment non seulement entre ions, mais aussi avec le concours de molécules non ionisées, et que les complexes ne sont pas

nécessairement à leur tour des ions. — On sent que cet ouvrage est le fruit d'une longue expérience dans l'enseignement; il pourra rendre d'excellents services.

E. CHERBULIEZ

*Synthetische Methoden der Organischen Chemie.* Repertorium 3 mit Titeln der Bände 1 und 2 und Generalregister. With English Index Key. Von W. THEILHEIMER. VIII + 412 pages. S. Karger, Basel et New-York 1949. Fr. 40.—

L'active Maison d'édition S. Karger offre aux chimistes le troisième volume du répertoire des méthodes synthétiques de la chimie organique, dont les deux premiers volumes ont certainement été très appréciés. Le présent ouvrage contient essentiellement des résumés tirés de travaux des années 1946/47, avec quelques compléments provenant de l'année 1948. Pour compléter la documentation du volume 2, on trouve ici de très nombreux travaux américains. L'Index-clé anglais facilite aux lecteurs de cette langue la consultation de toute la série.

E. CHERBULIEZ

*Hormones.* Leur rôle dans la vie du corps et de l'esprit. Par L. M. SANDOZ, Dr. ès sc. Préface du Professeur Dr. Auguste Rollier. 238 pages. Ed. Victor Attinger S. A., Neuchâtel et Paris 1949.

M. SANDOZ, qui s'est déjà fait connaître par plusieurs livres de vulgarisation dans des domaines variés de la chimie biologique, ajoute un nouvel ouvrage qui expose les notions modernes sur les hormones et sur leur rôle au point de vue physique et psychique, comme le dit parfaitement bien le titre choisi par l'auteur. Le profane qui s'intéresse à ces questions lira cet ouvrage avec fruit.

E. CHERBULIEZ

*Die aromatischen Diazoverbindungen.* Von K. HOLZACH. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Neue Folge Heft 48. 280 Seiten. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1947.

Nach der Monographie von HANTZSCH und REDDELIEN (1921) ist keine deutschsprachige Zusammenfassung über die Chemie der Diazoverbindungen mehr erschienen. Daß nun endlich diese empfindliche Lücke ausgefüllt wird, ist sehr zu begrüßen. Der Verfasser, lange Jahre hindurch Leiter der Azoabteilung der Badischen Anilin- und Soda-fabrik in Ludwigshafen, darf als eine der ersten Autoritäten auf diesem Gebiet gelten. Die große eigene experimentelle Erfahrung, die äußerst gründliche und kritische Bearbeitung der technischen und wissenschaftlichen Literatur, die bis in die neueste Zeit verfolgt wird, die klare Art der Darstellung und die angenehme Lesbarkeit lassen das Werk als eine sehr wertvolle, reife Leistung erscheinen. Jeder, der präparative oder theoretische Aufgaben auf dem vielseitigen Gebiet der Diazoverbindungen bearbeiten will oder sich gründlich unterrichten möchte über diesen immer noch in voller Entwicklung stehenden Zweig unserer Wissenschaft, wird großen Nutzen von der Monographie HOLZACHS haben.

R. WIZINGER

*Anleitung zum Praktikum der analytischen Chemie.* Von W. SOUČI. Unter Mitwirkung von H. THIES und FR. FISCHLER. I. Teil: *Praktikum der qualitativen Analyse.* 143 Seiten, mit Schreibpapier durchschossen. II. Teil: *Ausführung qualitativer Analysen.* 127 Seiten. Fünfte Auflage. Verlag J. F. Bergmann, München 1949. DM 6.50 und 5.40.

Die beiden Bücher wenden sich vor allem an Studierende der Pharmazie und Lebensmittelchemie. Der Stoff ist nach Art und Umfang so gewählt, daß der Anfänger bei gründlicher Durcharbeit der Aufgaben und des behandelten Stoffes nicht nur die Grundlagen für sein späteres analytisches Studium besitzt, sondern auch durch Hinweise über Bedeutung, Vorkommen, Technologie und Verwendung der

behandelten Stoffe auf die Zusammenhänge seiner Studien mit der Praxis hingewiesen wird.

H. FORSTER

*Industrial Rheology and Rheological Structures.* HENRY GREEN. 311 Seiten. Verlag John Wiley & Sons, Inc., New York. Gebunden \$ 5.50.

Der Zweck des Buches soll sein, dem Chemiker ein Werk in die Hand zu geben, das sowohl für Forschungsarbeiten wie auch im Betriebslaboratorium verwendet werden kann, und das sich auf allgemein anerkannte Anschauungen stützt. Dies erfüllt das Buch nur zum Teil, denn der Verfasser behandelt fast ausschließlich ein von ihm selbst bearbeitetes Teilgebiet der angewandten Zähigkeitsmessung. Es werden hauptsächlich Meßmethoden an BINGHAM-Körpern und thixotropische Untersuchungen beschrieben, die am besten an Rotations-Viscosimetern ausgeführt werden. Andere Materialien und Methoden werden nur knapp erwähnt. Das Buch dürfte vor allem den Lack- und Druckfarbenfachmann interessieren.

H. FORSTER

#### Physikalisch-chemische Methoden

Mit der immer enger werdenden Zusammenarbeit zwischen Chemiker und Physiker finden physikalische Methoden in zunehmendem Maße Eingang in das Laboratorium des Chemikers, was auch in der Literatur zum Ausdruck kommt. Im folgenden wird auf einige Neuerscheinungen hingewiesen.

*Recent Advances in Analytical Chemistry.* Frontiers in Chemistry, Volume 7. Herausgegeben von R. E. BURK und O. GRUMMITT. 209 Seiten. Interscience Publishers, New York und London 1949. Gebunden \$ 4.50.

In dem vorliegenden, gediegen ausgestatteten Buch werden vorwiegend neuere physikalisch-chemische Methoden behandelt, so die Ultrarotspektroskopie (O. BECK), Massenspektroskopie (J. A. HIPPLE), Elektronenmikroskopie (J. HILLIER), neuere kolorimetrische Methoden (J. H. YOE), Polarographie und amperometrische Titration (I. M. KOLTHOFF). Daneben werden auch rein chemische Arbeitsgebiete, wie anorganische Analyse mit organischen Reagenzien und gravimetrische Bestimmung von Wolfram (J. H. YOE) sowie Reinigung und Analyse von Kohlenwasserstoffen (F. D. ROSSINI) behandelt.

*Methods of Quantitative Micro-Analysis.* Herausgegeben von R. F. MILTON und W. A. WATERS. 599 Seiten. Verlag Edward Arnold & Co., London 1949. Gebunden 60 s.

In dem von MILTON und WATERS, unter Mitarbeit von G. INGRAM, J. T. STOCK und K. M. WILSON, herausgegebenen Werk nehmen die physikalisch-chemischen Mikromethoden einen breiten Raum ein, denn sowohl optische (Kolorimetrie, Fluorometrie, Nephelometrie) als elektrochemische (Potentiometrie, Polarographie, amperometrische Titration u. a.) werden ausführlich behandelt und diesen Teilen sind fast 300 Seiten gewidmet. Einleitend werden die üblichen mikrochemischen Methoden, die mikrochemische Technik, die Mikroanalyse organischer Verbindungen und die volumetrische Analyse ausführlich und instruktiv besprochen. Am Schluß folgen die Gasanalysen. Das Buch ist sehr klar und übersichtlich gegliedert und vorbildlich illustriert; es enthält nach einem einheitlichen Schema dargestellte Arbeitsvorschriften.

*Practical Spectroscopy.* Von G. R. HARRISON, R. C. LORD und J. R. LOOFBOUROW. 605 Seiten. Prentice-Hall, Inc., New York 1948. Gebunden \$ 6.65.

Das sehr handliche, gediegen ausgestattete, von einem Physiker (HARRISON), einem Chemiker (LORD) und einem Biophysiker (LOOFBOUROW) verfaßte Buch gibt eine Gesamtschau der Spektroskopie mit Ausnahme des neuesten Gebietes, der Spektroskopie der Mikrowellen, und zwar in praktischer und in theoretischer Hinsicht. Auch inter-

ferometrische Spektroskopie und Methodik im Vakuum-UV werden behandelt. Das Buch dient als Anleitung zur Emissionsspektroskopie und zur Bestimmung der Absorptionsspektren in den verschiedenen Spektralgebieten sowie zur Lösung wissenschaftlicher und technischer Probleme.

*Spectroscopy and Combustion Theory.* Von A. G. GAYDON. Zweite Auflage. 242 Seiten. Chapman & Hall Ltd., London 1948. Gebunden 25 s.

In dem erstmals 1942 erschienenen Buch behandelt der Verfasser die Flammenspektroskopie und gibt eine Interpretation der bei Verbrennungsvorgängen und Explosionen auftretenden Spektren. Die Beweisführung ist streng physikalisch und physikalisch-chemisch. Die vorliegende zweite Auflage ist gegenüber der ersten um 50 Seiten erweitert. Ein neues Kapitel behandelt die kontinuierlichen Spektren, die Rolle des atomaren Sauerstoffs bei der Verbrennung und experimentelle Ergebnisse der letzten fünf Jahre auf dem Gebiete der Flammenspektroskopie. Das Buch weist den Weg, wie die Spektroskopie zur Lösung von Fragen bei Verbrennungen und Explosionen dienstbar gemacht werden kann.

*Photoelectric Methods in Clinical Biochemistry.* Von C. E. DELORY. 87 Seiten. Verlag Hilger & Watts, Ltd., London 1949. Gebunden 15 s.

Einleitend werden gesetzliche Grundlagen der Absorptionsspektroskopie und Theorie der lichtelektrischen Methoden und hierauf das «Spekker»-photoelektrische Absorptionsmeter sowie das «Biochem»-Absorptionsmeter behandelt. Anschließend werden Arbeitsvorschriften zur Bestimmung von Bilirubin im Plasma, Calcium im Serum, Cholesterin im Blut, Kreatinin und Hämoglobin im Blut, Plasmaphosphatase, Phosphat im Blut und Urin, Kalium im

Serum, Eiweiß im Plasma, Blutzucker, Harnstoff im Blut und Urin, Sulfonamide im Blut u. a. gegeben. In einem Vorwort weist Prof. E. J. KING darauf hin, daß die beschriebenen Methoden mit Erfolg in medizinischen Kursen angewendet werden. Am Schluß des Buches wird ein neues «Spekker»-Absorptionsmeter beschrieben.

*Chemische Spektralanalyse.* Von W. SEITH und K. RUT-HARDT. Vierte Auflage. 173 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1949. Broschiert DM 16.50.

Nachdem das Buch, eine Anleitung zur Erlernung und Ausführung von Spektralanalysen im chemischen Laboratorium, im Jahre 1937 zum erstenmal erschienen war, folgten 1940 und 1943 die zweite und dritte Auflage. Das Buch, das vorwiegend eine Anleitung zur Emissionsspektroskopie darstellt, fand durch seinen ausgezeichneten didaktischen Aufbau rasch in praktische und wissenschaftliche Laboratorien Eingang, und es ist daher sehr zu begrüßen, daß es durch die vorliegende vierte Auflage wieder erhältlich ist. Da den Verfassern die einschlägige englische und amerikanische Literatur nicht zugänglich war und sie keine Möglichkeiten hatten, die außerhalb von Deutschland entwickelten Geräte kennenzulernen, mußten sie sich darauf beschränken, die in Deutschland üblichen Methoden und Apparate zu beschreiben. Neu ist ein Abschnitt über «Absorptionsspektren der Gase»; auch findet sich ein Abschnitt über die Analyse von Hartmetallen mit Hilfe homologer Linienpaare. Schließlich wird erstmals ein Verzeichnis der Fachausdrücke in Deutsch, Französisch und Englisch gegeben. Es wäre sehr zu begrüßen, wenn bei einer weiteren Auflage die angelsächsische Literatur, die auf dem behandelten Gebiet viele Neuerungen bringt, berücksichtigt werden könnte.

H. MOHLER

### Extraits Referate Relazioni

#### Analytische Chemie/Chimie analytique

543.7... *Magnesiumbestimmung in Aluminiumlegierungen mittels Hochvakuum.* P. URECH, P. MÜLLER und R. SULZBERGER, Helv. Chim. Acta **32**, 371—7 (1949). — Die meisten Al-Legierungen enthalten kleinere oder größere Mengen Mg, deren analytische Erfassung z. T. sehr viel Zeit beansprucht oder in bezug auf Genauigkeit zu wünschen übrig läßt. Da nun, abgesehen von gewissen Zn-haltigen Legierungen, außer Mg keine flüchtigen Substanzen vorhanden sind, wurde ein Verfahren ausgearbeitet zur Reihenbestimmung des Mg durch Verdampfen im Vakuum. Zu diesem Zweck werden 19 Proben in ebensoviele Vertiefungen in einem Graphit-Tiegel eingesetzt und in einem elektrischen Vakuumofen während 90 Minuten auf 800 °C erhitzt. Die Differenz zwischen Einwaage und Auswaage entspricht dann dem gesuchten Mg-Gehalt. Mit der vorhandenen Apparatur können in drei Arbeitsspielen innert 8 Stunden durch einen Mann  $3 \times 19 = 57$  Mg-Bestimmungen täglich durchgeführt werden.

A. KOLLER

543.8... *Isotop-Elementaranalyse. Bestimmung von Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff in organischen Verbindungen.* A. V. GROSSE, S. C. HINDIN und A. D. KIRSHENBAUM, Anal. Chem. **21**, 386 (1949). — O, C und N organischer Bindung können durch Zusatz bekannter Mengen ihrer Isotope mittels einfacher Mischungsrechnungen bestimmt werden, nachdem man nach Einstellen des Gleichgewichtes (Erhitzen auf etwa 600—800 °C während ½ bis 1 Stunde und raschem Abkühlen auf Zimmertemperatur)

mit einem Massenspektrographen den Gehalt der Mischung an Isotopen ermittelt (vgl. HINDIN und GROSSE, Anal. Chem. **20**, 1019, 1948; Ref. Chimia **3**, 197, 1949).

H. FORSTER

543.8... *Bestimmung von Penicillin.* Anal. Chem. **21**, 659—77 (1949). — In Heft 6 dieser Zeitschrift erschien eine Reihe von Arbeiten über die Bestimmung von Penicillin. D. J. HISCOX oxydiert mit Ferricyankalium und verwendet Cersulfat als volumetrischer Standard. K. HIGUCHI und W. PETERSON bestimmen die «R-Gruppen» der verschiedenen Penicilline durch Verteilungschromatographie. G. B. LEVY, D. FERGUSON und J. CALDAS beschreiben die Fällungsmethode mit N-Äthylpiperidin. N. H. COY, C. W. SABO und B. T. KEELER messen das  $\beta$ -Lactam-Band des Penicillins bei 5,6  $\mu$  und G. E. BOXER und P. M. EVERETT bestimmen die Phenyllessigsäure der Seitenkette des Benzylpenicillins mittels der KAPPELLER-ADLER-Reaktion sowie das Gesamt-penicillin durch die Hydroxamsäure-Eisen-Reaktion.

H. FORSTER

543.8... *Penicillin in Brühen und Endprodukten. Chemische Methode zur Bestimmung der Typen.* K. HIGUCHI und W. H. PETERSON, Anal. Chem. **21**, 659—64 (1949). — Diese neue Methode macht sich die Tatsache zunutze, daß die verschiedenen Penicilline durch die sogenannten «R-Gruppen» charakterisiert werden, die durch Amidbindung an das Penicillin gekettet sind. Diese Säuren werden durch alkalische Verseifung freigesetzt und in benzolischer Lösung durch Verteilungschromatographie (Zweiphasenchromatogramm) an Kieselgur-Schwefelsäure oder Kieselgur-Schwefelsäure-Phosphorsäure identifiziert.

H. FORSTER

545.1... Zur Thermogravimetrie analytischer Niederschläge. XXI: Bestimmung von Aluminium. TH. DUPUIS und C. DUVAL, Anal. Chim. Acta 3, 191—205 (1949). — Die Thermogravimetrie, eine neu entwickelte Abart der Gewichtsanalyse, stützt sich auf die beim Erhitzen definierter chemischer Verbindungen, insbesondere Niederschläge von Fällungsreaktionen, durch pyrogene Zersetzung in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit auftretenden Gewichtsveränderungen, wie sie durch die Thermowaage nach CHEVENARD photographisch registriert werden. Der vorliegende Beitrag aus einer längeren Artikelreihe betrifft Untersuchungen über die pyrogenen Veränderungen zahlreicher Al-Verbindungen. Für thermogravimetrische Bestimmung von Al kommen Oxyd, Chlorid, Phosphat, Na-Al-Fluorid, Li-Aluminat, Oxinat und Cupferon-Komplex in Frage. A. KOLLER

#### Allgemeine chemische Technik Technique chimique générale

66.01: 613.6... Toxikologie verschiedener Chemikalien. Amer. Petroleum Inst., Toxicol. Rev., März und September 1948; nach Chem. Abstr. 43, 5513—5 (1949). — In den beiden Nummern der erwähnten Zeitschrift wurde neben den Eigenschaften die Toxikologie besprochen von Acrylnitril, Alkyldisulfiden, Alkylmercaptanen, Aluminiumchlorid, Ammoniak, Benzol, Bortrifluorid, *p*-Butylaminophenol, Kohlenstofftetrachlorid, Kresol, Cumol,  $\beta$ , $\beta'$ -Dichloräthyläther («Chlorex»), Diäthylenglykol, «Dowtherm A», Furfurol, Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Eisen-carbonyl, Cerosin, Quecksilber, Methyläthylketon, Morpholin, Naphtensäure, Nitrobenzol, Phenol, Phosphor-pentasulfid, Styrol, Schwefeldioxyd, Schwefelsäure, Thiophen und seine Derivate, Toluol und Xylol. CH. SCHWEIZER

628.3... Tropffilter für die Reinigung von Abwässern. K. IMHOFF, Schweiz. Bauztg. 67, 253—5 (1949); Ref. Chem. Abstr. 43, 5890 (1949). — Nach einer kurzen Beschreibung der Entwicklung der biologischen Filter wird ihr Vorteil gegenüber der Feldberieselung hervorgehoben, namentlich was die Platzersparnis anbetrifft. In kleinen Dörfern wird ein Filterkörper von 1 m<sup>3</sup> auf 5 Einwohner verwendet, während in großen Städten im gleichen Filtervolumen das Abwasser von 20 Bewohnern gereinigt wird. Installationen verschiedener Länder werden kurz beschrieben. M. HARTENHEIN / CH. SCHWEIZER

#### Allgemeine anorganische Industrien Industries inorganiques générales

661.48... Kieselfluornatrium, ein vernachlässigtes chemisches Produkt. C. A. HAMPEL, Chem. Eng. News 27, 2420—2, 2456 (1947). — Beim Aufschluß von Rohphosphat mit Schwefelsäure zwecks Gewinnung von Superphosphat (DK 661.63) bilden sich aus Fluoriden und Kieselsäure, die als Verunreinigungen vorhanden sind, Flußsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure. Diese läßt sich mit Natriumchlorid zu Kieselfluornatrium (Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>) umsetzen, dessen Verwendungsmöglichkeiten bisher vernachlässigt wurden. Es ist in Wasser wenig löslich und ergibt eine gepufferte Lösung vom pH 3,5—4,0, welche z. B. zum schonenden Neutralisieren in der Wäscherei und in der Textilindustrie geeignet ist. Auch zur Entfernung des Kalkes aus Häuten wird Kieselfluornatrium angewendet. Es dient auch in der keramischen Industrie, hauptsächlich in der Email- und Milchglasfabrikation, sowie als Flußmittel in der Metallurgie. Seine physiologischen Eigenschaften erlauben seine Verwendung als keim- und insektentötendes Mittel. Für die Bekämpfung von Schädlingen auf Pflanzen ist es allerdings

zu sauer, so daß die Blätter geschädigt werden. Mit Kleie gemischt, kann das Produkt aber z. B. zur Bekämpfung von Heuschrecken dienen. Es verhindert den Fraß durch Nager und gewisse Insekten (z. B. Motten). Kieselfluornatrium wird auch als Unkrautvertilgungsmittel und zur Bodensterilisation empfohlen. Es dient ferner zur Herstellung von Kryolith. CH. SCHWEIZER

663.63... Die Verwendung von Jod zur Desinfektion des Trinkwassers in Gegenden mit endemischem Kropf. V. B. KHAZAN, Gigena i Sanit. 13, Nr. 9, 6—9 (1948); Ref. Chem. Abstr. 43, 5889—90 (1949). — Die Verwendung von 0,02 % Jod in Wasser kommt im Desinfektionsseffekt gegenüber *Bacillus coli* und pathogenen Darmbakterien der Chlorierung gleich. Im allgemeinen kann ein Colititer von 100 erreicht werden, wenn man das Wasser während zwei Stunden mit 2—5 mg Jod pro Liter in Kontakt läßt. Diese Konzentration sichert auch den Jodbedarf der Bevölkerung bei einem täglichen Wasserkonsum von 2—3 Liter. Kombinierte Verwendung von Chlor und Jod (Gesamtkonzentration wie oben) ist auf Bakterien ebenso wirksam, vermindert aber den Jodgehalt, wo eine zu hohe Jodaufnahme durch den Organismus vermindert werden soll. G. M. KOSOLAPOFF / CH. SCHWEIZER

661.95... Wasserstoffsperoxyd als Sauerstoffträger für Treibstoff. G. BAUMANN, Neue Zürcher Zeitung Nr. 1021, 18. 5. 1949. — Die Herstellung von 80—85prozentigem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ist kompliziert. Normalerweise wird über Kaliumpersulfat gearbeitet, oder dann, wie in Deutschland, über Äthylanthrachinon. Dieses wird zu Hydrochinon reduziert und dann durch Belüftung wieder oxydiert, wobei sich H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> abspaltet und der Ausgangsstoff Äthylanthrachinon wieder anfällt. Üblicherweise kann so eine Anreicherung bis zu etwa 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erzielt werden. Die weitere Konzentration wird dann durch Unterdruckdestillation (bei etwa 50 mm Hg) vorgenommen. Dies wird dadurch ermöglicht, daß der Siedepunkt des Wassers tiefer liegt als der von reinem Wasserstoffsperoxyd. Wegen des instabilen Charakters der hochkonzentrierten Wasserstoffsperoxydlösungen werden noch Stabilisatoren, wie Phosphorsäure, zugefügt. In Deutschland wurde 80—85prozentiges H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> unter dem Decknamen «Ingolin» oder «T-Stoff» für verschiedene Kriegszwecke verwendet, wie zum Antrieb von Unterseebooten, Torpedos und Fernraketen. Dabei wurde das Wasserstoffsperoxyd-Wasser-Gemisch über Hydrazinhydrat, das als Katalysator die Aufspaltung einleitet und stark beschleunigt, in eine Brennkammer gefördert. Dort hatte es sich bereits umgewandelt in überhitzten Wasserdampf von 500 °C und Sauerstoff. Aus einem zweiten Behälter wurde Brennstoff (Öle oder Alkohole) in die Brennkammer eingespritzt, der sich wegen der hohen Temperatur selbst entzündet und mit dem reinen Sauerstoff verbrennt. CH. SCHWEIZER

#### Metallurgie / Métallurgie

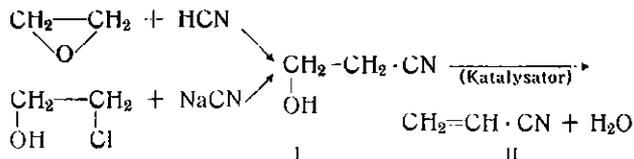
669.2... Hartmetalle. W. KLAIBER, Neue Zürcher Zeitung Nr. 1124, 1. 6. 1949. — Im metallkeramischen Sinterverfahren gewinnt man auf Wolframcarbid-Basis ein Hartmetall, das weit härter ist, als der härteste Stahl. Die Zusammensetzung ist stark nuanciert, je nach den Anforderungen, die gestellt werden. Der überwiegende Teil der verwendeten Metallpulver besteht jedoch meist aus über 90 % Wolframcarbid, dem als Bindemittel ein gewisser Prozentsatz Kobaltpulver zugesetzt wird. Teilweise kommt als dritter Bestandteil noch Titancarbid in die Pulvermischung, sobald das betreffende Hartmetall für die Stahlzerspannung vorgesehen ist. Die große Härte und die übrigen Eigenschaften der Hartmetalle rühren jedoch speziell vom Wolframcarbid her. Die Härte und Verschleißfestigkeit

dieser Produkte, die sie namentlich für die Bestückung von Werkzeugen geeignet machen, erlauben ihnen, andere Stoffe mit größter Geschwindigkeit zu bearbeiten, zu zerspannen bzw. zu drehen, fräsen, bohren, hobeln usw., zum Teil aber auch spanlos zu verarbeiten, in viel erhöhterem Maße, als dies bei den bekannten Werkzeugen aus Schnellstahl der Fall ist.

CH. SCHWEIZER

**Allgemeine organische Industrien**  
**Industries organiques générales**

661.71... *Die Chemie des Acrylnitrils.* O. BAYER, *Angew. Chem.* 61, 229—41 (1949). -- Die Acrylsäure und ihre Derivate zählen zu den wichtigsten polymerisierbaren Vinylverbindungen. Das Acrylnitril (Acrylnitril)  $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CN}$  ist nicht nur die Grundlage der Acrylsäure-Chemie, sondern als stark polare Äthylen-Verbindung auch außerordentlich polymerisationsfreudig. Ferner können an der Doppelbindung die mannigfaltigsten Anlagerungsreaktionen durchgeführt werden, so daß auf der Grundlage von Acrylnitril eine sehr große Anzahl neuer aliphatischer Verbindungen leicht zugänglich geworden ist. Äthylencyanhydrin (I), das man aus Äthylenoxyd und Cyanwasserstoff oder Äthylenchlorhydrin und Natriumcyanid erhält, war bis 1943 einziges Ausgangsmaterial zur großtechnischen Herstellung von Acrylnitril (II):



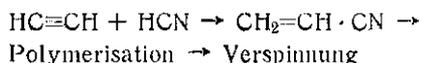
Als Kontakt wird Bauxit oder Magnesiumcarbonat verwendet. Die Reaktion verläuft am besten in flüssiger Phase zwischen 200—280 °C unter stetem Abdestillieren von Acrylnitril und Wasser. Im Betrieb wird eine Ausbeute von 75 % der Theorie erzielt. In neuerer Zeit ist es gelungen, Acrylnitril auch durch direkte Anlagerung von Cyanwasserstoff an Acetylen in technischem Maßstab zu erhalten:  $\text{CH}=\text{CH} + \text{HCN} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CN}$

Die beiden Komponenten werden dabei in eine konzentrierte wässrige Lösung von  $\text{CuCl} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{HCl}$  bei etwa 75 °C eingeleitet, wobei das Acrylnitril in einer technischen Ausbeute bis zu etwa 85 % entsteht. Andere technisch ausprobierte Verfahren sind weniger wichtig.

CH. SCHWEIZER

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

677.47... *Die Polyacrylnitril-Faser.* H. REIN, *Angew. Chem.* 61, 241—5 (1949). -- Durch die direkte Synthese des Acrylnitrils aus Acetylen und Blausäure (vgl. DK 661.71) dürfte die Polyacrylnitril-Faser (Orlon) für lange Zeit die billigste synthetische Faser geworden sein, da ihrer Verspinnung weniger synthetische Stufen vorangehen, als bei Nylon und Perlon:

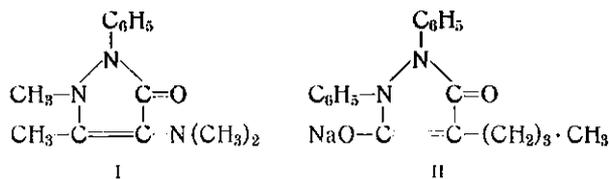


Normale Erstellungskosten vorausgesetzt, könnte sie zum Preise der jetzigen Acetat- oder Kupferkunstfasern, wenn nicht sogar darunter, auf den Markt gebracht werden. Auch die vorzüglichen Eigenschaften dieses Produktes dürften es zu einer der wichtigsten Kunstfasern machen.

CH. SCHWEIZER

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

615.31... *Über die pharmakologischen Eigenschaften von Irgapyrin, einem neuen Präparat aus der Pyrazolreihe.* G. WILHELM, *Schweiz. med. Wschr.* 79, 577—82 (1949). -- Seitdem man erkannt hat, daß sich durch orale Therapie mit Dimethylaminoantipyrin (Pyramidon) in hohen Dosen wesentlich bessere analgetische, antipyretische und antiphlogistische Wirkungen erzielen lassen als mit der vorher üblichen Verabreichung zahlreicher kleiner Einzeldosen, hat man zur Durchführung einer derartigen Stoßtherapie nach parenteral applizierbaren Präparaten aus der Pyrazolreihe gesucht. Ein solches erhält man durch Kombination von Pyramidon (I) mit 3,5-Dioxo-1,2-diphenyl-4-n-butylpyrazolidin-Natrium (G 13871) (II).



Durch das Zusammenspiel zweier Pyrazolkörper von saurem und basischem Charakter ergibt sich ein Präparat mit mancherlei interessanten pharmakologischen Eigenschaften, wobei teilweise ein Synergismus und bei der Toxizität ein gewisser Antagonismus der beiden Komponenten festzustellen ist. Durch die Kombination erzielt man auch einen günstigen pH-Wert (8,0). Die Verabreichung in hohen Dosen wird durch die gute Wasserlöslichkeit ermöglicht.

CH. SCHWEIZER

615.31... *Changements histologiques produits par des fortes doses de tétra-sodium-2-méthyl-1,4-naphtoquinone-diphosphate dans le cas de quelques tumeurs humaines.* J. S. MITCHELL, *Experientia* 5, 293—5 (1949). -- L'action des rayons X combinés à celle de la substance mentionnée dans le titre ont donné des résultats favorables dans un cas avancé de carcinome de la peau faciale, auparavant réfractaire au traitement par les rayons X seuls. En outre, dans un cas de métastases de nœuds lymphatiques d'un adénocarcinome primaire du colon, on a constaté la régression et la dégénérescence des cellules de la tumeur, effets exclusivement attribuables à la substance appliquée.

CH. SCHWEIZER

615.32... *Konzentrate fettlöslicher Bestandteile der Extrakte aus gepulverten Blättern.* M. E. WALL, *Ind. Eng. Chem.* 41, 1465—9 (1949). -- Es ist bekannt, daß gepulverte Blätter ausgezeichnete Ausgangsmaterialien für die Gewinnung von Carotin, Xantophyll, Chlorophyll, Tocopherol und Sterolen sind. Außerdem dürften darin Vitamin K und manche andere, weniger bekannte Verbindungen vorhanden sein. Die üblichen Methoden für die Isolierung oder Konzentration der einzelnen Produkte aus Blättern sind gewöhnlich so spezifisch, daß dabei die andern vernachlässigt oder sogar zerstört werden. Es wurde nun gezeigt, daß man durch Molekulardestillation bei 80—220 °C und 1—10  $\mu$  Druck eine Reihe von Konzentraten erhalten kann, welche Phytol, Tocopherol, Sterole, Carotin und Xantophyll enthalten. Dabei ist es notwendig, daß vor der Destillation die Phospholipide durch Verseifung oder Ausfällung mit Aceton entfernt werden, worauf man dann das verbleibende Material in einem geeigneten Öl gelöst der Molekulardestillation unterwirft.

CH. SCHWEIZER

615.32... *Riboflavinerzeugung durch Candida-Hefen.* H. LEVIE et al., *Chem. Eng. Ind.* 41, 1665—8 (1949). -- Riboflavin (Lactoflavin, Vitamin B) kann auf biosynthetischem

Wege durch *Candida guilliermondia* und *Candida flareri* aus billigen, künstlichen Nährböden gewonnen werden.

CH. SCHWEIZER

### Kautschuk und Kunststoffe Caoutchouc et autres matières plastiques

678... *Kautschuk für Asphaltstraßen und einige andere Anwendungen von kautschukhaltigem Asphalt*. F. T. BOKMA, Communication No. 96, Rubber-Stichting, P. O. Box 66, Delft, Holland (1949). — Kautschukpulver absorbiert langsam gewisse Bestandteile des Asphalts, womit eine Verbesserung der Eigenschaften von Asphaltstraßenoberflächen verbunden ist. Diese äußert sich namentlich darin, daß solche Beläge länger haltbar sind, wodurch die Kosten für den Unterhalt geringer werden und die Straßen weniger oft wegen Reparaturen abgesperrt werden müssen. Ferner wird die Staubbildung durch einen solchen Zusatz herabgesetzt. Auch für andere Zwecke, wie Böden in Fabriken und Lagerhäusern, läßt sich kautschukhaltiger Asphalt gut verwenden.

CH. SCHWEIZER

678.77... *Symposium über künstlichen Kautschuk, der durch Polymerisation bei niedriger Temperatur erhalten wurde*. Ind. Eng. Chem. **41**, 1552—616 (1949). — Wie bei den Kunststoffen (DK 679.57), ist in den USA seit Kriegsende auch bei der Erzeugung synthetischen Kautschuks die Polymerisation bei niedrigen Temperaturen eingehend studiert worden. Auch hier scheinen sich Produkte mit besseren physikalischen Eigenschaften zu ergeben. Die technische Herstellung des sogenannten «kalten Kautschuks» soll in der zweiten Hälfte des Jahres 1949 in Betrieb genommen werden.

CH. SCHWEIZER

679.57... *Oberflächenreaktionen von Copolymeren. Methyl-Methacrylate und  $\alpha$ -,  $\beta$ -ungesättigte Carboxylsäuren*. R. B. SEYMOUR und I. BRANUM jr., Ind. Eng. Chem.

**41**, 1479—82 (1949). — Die Polymethyl-Methacrylate haben den Nachteil, daß sie gegen Hitze und Lösungsmittel wenig beständig sind und daß ihre Oberfläche leicht zerkratzt wird. Diese Mängel können behoben werden, wenn man die Copolymerisate aus Methyl-Methacrylat und Acrylsäure oder Methacrylsäure in Schichtenform mit Metallsalzen behandelt.

CH. SCHWEIZER

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

664.8/9... *Die Verwendung von Stickstoff für die Stabilisierung verderblicher Nahrungsmittel*. A. L. BAYES, Chem. Eng. News **27**, 2203—4 (1949). — Vorteilhafter als die übliche Entlüftung von Nahrungsmitteln im Vakuum scheint die Verdrängung der Luft durch Stickstoff zu sein. Dabei werden namentlich die Verluste an erwünschten flüchtigen Bestandteilen (Geruch- und Aromaträger) auf ein Minimum herabgesetzt. Durch die Verdrängung der Luft werden Qualitätseinbußen verzögert oder verhindert, wie Vitaminverluste, Verfärbung, Ranzigwerden und andere durch den atmosphärischen Sauerstoff bedingte Veränderungen.

CH. SCHWEIZER

664.8/9... *Epoxyde als Konservierungsmittel*. H. J. PHAFF et al., Chem. Eng. News **27**, 2204 (1949). — Epoxyde, welche im Pflanzenreich weit verbreitet sind (KARRER, Chimia **2**, 104—6, 1948) und einen Äthylenoxydring enthalten, eignen sich zur Oberflächensterilisation, z. B. von Früchten. Die Verwendung von Propylenoxyd hat deutlich zugenommen. Diese Oxyde haben den Nachteil, daß sie nicht in tiefere Schichten eindringen und sich manchmal schnell zersetzen. Die zuletzt genannte Eigenschaft ist je nach der Art der behandelten Früchte verschieden.

CH. SCHWEIZER

## Economie Wirtschaft Economia

### Schweizerische chemische Industrie

Die schweizerische chemische Industrie hat in den Monaten August und September 1949 exportiert:

Warengruppe	August 1949	Sept. 1949
	Exportwerte in 1000 Franken	
a) Apotheker- und Drogeriewaren	20 681	19 313
b) Chemikalien*	6 125	6 170
c) Farbwaren	17 647	19 844
d) Technische Fette, Öle usw.	881	1 008
Total	45 334	46 335
Zum Vergleich 1948	62 295	47 716

\* ohne Zollpositionen 1084—7

Als wichtigstes Ereignis auf dem Gebiete der Wirtschaft in der Berichtsperiode ist die Währungsabwertung in Großbritannien und in einer ganzen Anzahl anderer Länder zu erwähnen. Wie sich die Abwertungswelle auf das Exportgeschäft der chemischen Industrie auswirken wird, ist heute im einzelnen noch nicht erkennbar. Unsere Situation im Export ist gegenwärtig durch viele Elemente der Unsicherheit und der Zurückhaltung seitens der ausländischen Kundschaft gekennzeichnet. Es ist anzunehmen, daß gewisse Änderungen und Anpassungen der bestehen-

den Handelsverträge infolge der Währungsbewegungen unerlässlich werden, und daß für künftige Vereinbarungen die neuen Valutaverhältnisse eine ganz bedeutende Rolle spielen werden. Rein kommerziell gesehen steht indessen heute schon fest, daß sich die Konkurrenzfähigkeit unserer Industrie durch die ausländischen Währungsmaßnahmen bedeutend verschlechtert hat. Es werden daher Mittel und Wege zu suchen sein, um die durch die Abwertung für unsere Wirtschaft entstehenden Behinderungen zu mildern oder zu beheben. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß die dem Export nach Finnland und Spanien zur Verbilligung des Importes aus diesen Ländern auferlegten Prämien aufgehoben worden sind. Auch der Abbau weiterer die Exporte verteuender Maßnahmen, die sich wegen der Überbewertung der fremden Währungen vor der Devaluation rechtfertigten, ist zum dringenden Gebot geworden. Als erfreuliche Folge der Abwertung sei festgehalten, daß es die Veränderungen in den ausländischen Währungsverhältnissen den Bundesbehörden und der Nationalbank ermöglicht haben, die bisher im Dollarzahlungsverkehr noch verbliebenen Einschränkungen aufzuheben. Damit ist das Verhältnis zwischen dem Schweizerfranken und dem USA-Dollar wieder normalisiert.

Die Verhandlungen über den Waren- und Zahlungsverkehr mit Westdeutschland konnten im Laufe des Monats

August mit einem Abkommen abgeschlossen werden, das seit dem 15. September 1949 in Kraft ist. Die neue Vereinbarung ist deshalb besonders bemerkenswert, weil Westdeutschland fortan der Schweiz gegenüber auf jede Diskriminierung verzichtet. Dies bedeutet allerdings noch keinen völlig freien Handelsverkehr, da das wichtigste Hindernis, die deutsche Devisenbewirtschaftung, bestehen bleibt. Dennoch kann der Verzicht auf jegliche Diskriminierung zwischen wichtigen und unwichtigen Waren, welche seit Kriegsende wie eine schwere Hypothek auf dem schweizerischen Export lastet, als ein erfreulicher Schritt in der Richtung eines freieren internationalen Wirtschaftsverkehrs gewertet werden. In Westdeutschland werden nun sämtliche Einfuhrgesuche für irgendwelche Waren entgegengenommen; sollte das Total der vorliegenden Einfuhrgesuche den verfügbaren Devisenbetrag überschreiten (pro Monat stehen 20 640 000 Franken zur Verfügung, wovon ein Achtel für die chemischen Erzeugnisse), so erfolgt eine proportionale Kürzung aller Importbegehren. Es wird aber kein schweizerisches Erzeugnis mit der Begründung, es sei «less essential», von der Einfuhr in Deutschland ausgeschlossen. Maßgebend für die Erlangung von Einfuhrbewilligungen in Westdeutschland ist ausschließlich wieder die privatwirtschaftliche Nachfrage. Das System der Kontingentierung ist damit beiseitegeschoben.

Die Liberalisierung der Einfuhrpraxis in den andern Ländern ist für die Schweiz das zu erstrebende Ziel. Sollten sich die in den neuen Vertrag mit Westdeutschland gesetzten Erwartungen erfüllen, so könnte er vielleicht zu einem Wendepunkt in der gesamten gefesselten Handelspolitik der letzten anderthalb Jahrzehnte werden, zumal auch die Abwertung die Voraussetzungen für eine solche Liberalisierung bedeutend günstiger gestaltet hat.

Im letzten Bericht haben wir erwähnt, daß das Abkommen über den Warenverkehr mit Ägypten rückwirkend auf den 1. Mai 1949 um weitere sechs Monate bis zum 31. Oktober 1949 verlängert wurde. In letzter Zeit ging aber die Einfuhr ägyptischer Baumwolle wegen ihres hohen Preises immer mehr zurück, was eine ungenügende Alimentierung des Zahlungsverkehrs von seiten Ägyptens zur Folge hatte. Zur Verbesserung der Verhältnisse wurde der Warenverkehr — im Sinne einer bis zum 31. Oktober 1949 geltenden Übergangsregelung — ganz auf die Basis von Tripartitgeschläften gestellt. Diese bestehen darin, daß ein schweizerischer Exporteur zur Erlangung der schweizerischen Ausfuhrbewilligung und der ägyptischen Einfuhrbewilligung einen Import von Baumwolle in bestimmter Relation vornehmen oder veranlassen muß. Im November 1949 soll wiederum ein eigentliches Abkommen anstelle der Übergangslösung treten.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

**Nouveaux brevets suisses    Neue Schweizer Patente    Nuovi brevetti svizzeri**

**Farbstoffe**

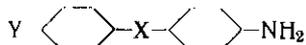
A. Azofarbstoffe

1. Monoazofarbstoffe

a) Basische Monoazofarbstoffe

*J. R. Geigy AG., Basel:*

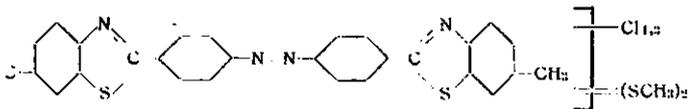
**ZP 257 032—5** (26. 4. 45) zum **HP 245 068**. Farbstoffe für Acetatseide und Superpolyamidfasern; gelbe bis gelb-orange Töne. Durch Kuppeln von diazotierten Aminen der Formel



worin bedeuten: X die direkte Bindung, eine —O—, —S—, —CONH—, —CH<sub>2</sub>CONH—, —OCH<sub>2</sub>CONH—Brücke und Y H oder eine Acylaminogruppe, mit p-Kresol.

*Imperial Chemical Industries Limited, London:*

**HP 257 404** (7. 5. 45). Durch Umsetzung der Verbindung der Formel



mit Dimethylsulfat, zur Bildung eines ternären Sulfoniumsalzes. Baumwolle in hellen, rötlichgelben Tönen von guten Echtheiten gegen Waschen und Kochen mit Soda färbend.

b) Saure Monoazofarbstoffe

*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

**ZP 259 718—21** (4. 10. 45) zum **HP 254 805** (Chimia 3, 98, 1949). Wollfarbstoffe. Aus chlorierten 2-Aminophenylaryläthern und 2-Amino-naphtalin-6-sulfonsäuren.

**ZP 259 722** (26. 7. 46) zum **HP 254 806** (Chimia 3, 98, 1949). Wollfarbstoff. Aus 4-Nitro-1-diazobenzol-2-sulfonsäure und 2-Methylamino-6-methoxynaphtalin.

*Imperial Chemical Industries Limited, London:*

**ZP 258 759—65** (25. 7. 46) zum **HP 252 531** (Chimia 3, 97, 1949). Für Celluloseacetatseide und Nylon (Schwefelsäureester).

**ZP 259 308—15** (16. 4. 45) zum **HP 249 636** (Chimia 2, 239, 1948). Für Celluloseacetat (Schwefelsäureester).

**HP 260 860** (24. 12. 47). Wollfarbstoff; nach dem Metachromverfahren, bei guter Ausnützung des Färbepades, echte bläulichgrüne Töne. Durch alkalische Kupplung von 4-Nitro-2-diazo-1-oxybenzol-6-sulfonsäure mit 1-Amino-8-naphtol-3,6-di-(sulfondiäthylamid).

**ZP 261 268—75** (28. 8. 45) zum **HP 252 136** (Chimia 3, 97, 1949). Für Celluloseacetatseide und Nylon (Schwefelsäureester).

c) Eisfarben

*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

**HP 258 010** (17. 6. 47). Farbstoffe mit bemerkenswert großem Bereich an Farbtönen, insbesondere auch an braunen. Durch Kuppeln von diazotierten aromatischen Aminen, wie sie zur Herstellung von Eisfarben gebräuchlich sind, in Substanz oder auf der Faser mit solchen 2,3-Oxynaphtoesäure-aniliden, die als Arylidrest den Rest eines β-Naphtylamins enthalten, das durch Alkoxy oder Halogen substituiert sein kann. — Auch geeignet zum graphischen Druck.

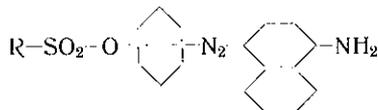
**HP 258 011** (11. 7. 47). Durch Kuppeln von diazotierten Aminonaphtalinen, die die Aminogruppe in einer von der 1-Stellung verschiedenen α-Stellung aufweisen und die in 1 durch Halogen und in 2 durch Alkoxy substituiert sind, mit zur Herstellung von Eisfarben geeigneten Aryliden bzw. Aniden von kupplungsfähigen Carbonsäuren. Geeignet zum graphischen Druck.

## 2. Dis- und Polyazofarbstoffe

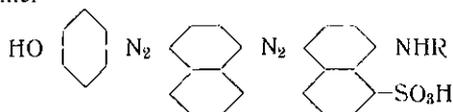
## a) Sekundäre Dis- und Polyazofarbstoffe

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

**HP 256 519** (25. 5. 45). Saure Disazofarbstoffe, auf Wolle blaue Töne von guter Wasch- und Lichtechtheit. Durch Kuppeln von diazotierten Monoazofarbstoffen der Formel



in welcher R einen aromatischen Kern der Benzolreihe bedeutet, mit solchen 1-Amino-naphthalin-8-sulfonsäuren, die in der NH-Gruppe durch Arylreste der Benzolreihe substituiert sind, oder: durch Behandeln von Farbstoffen der Formel

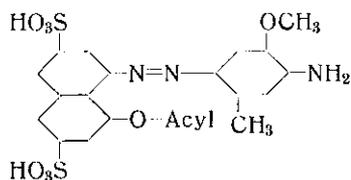


mit Arylsulfochloriden der Benzolreihe.

Ferner: **ZP 261 849—50** (25. 5. 45 und 2. 5. 46).

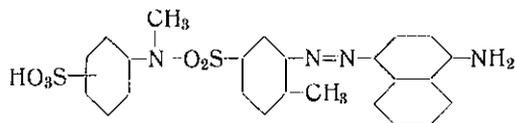
**HP 258 587** (4. 3. 48). Acylaminogruppen enthaltende Trisazofarbstoffe für natürliche und regenerierte Cellulose. Durch Behandeln von Farbstoffen der Formel  $A-N_2-B_1-N_2-B_2-N_2-E$ , worin A den Rest einer Anfangskomponente,  $B_1$  und  $B_2$  Reste von Mittelkomponenten und E den in Nachbarstellung zur HO-Gruppe an die Azo-gruppe gebundenen Rest einer Amino-oxy-naphthalinsulfonsäure bedeuten, mit acylierenden Mitteln. — Als Mittelkomponenten besonders geeignet sind Clève-Säure und 1-Naphthylamin.

**ZP 259 330** (5. 9. 46) zum **HP 253 713** (Chimia 3, 96, 1949). Durch Kuppeln von 2-(4'-Phenoxyphenyl)-amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure mit dem diazotierten Aminoazofarbstoff der Formel



und Abspalten des Acylrestes. Für Cellulose.

**HP 259 444** (31. 1. 46). Disazofarbstoff; auf Wolle essig-sauer marineblaue Töne. Durch Vereinigen der Diazoverbindung des Farbstoffes der Formel



mit 1-Phenylamino-naphthalin-8-sulfonsäure.

**ZP 259 723—7** (27. 9. 46) zum **HP 254 807** (Chimia 3, 98, 1949). Disazofarbstoffe für Baumwolle. Aus substituierten Diazo-azobenzol-sulfo- bzw. -carbonsäuren und Pyrazolonen.

**HP 260 306** (21. 12. 46). Disazofarbstoff; auf Baumwolle reinblaue, wassertropfichte Töne. Durch Kuppeln des diazotierten Farbstoffes aus dem O-Acylester der 1-Diazo-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure und 1-Amino-2-äthoxy-

5-methoxybenzol mit 2-Phenylamino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure und Abspalten des Acylrestes.

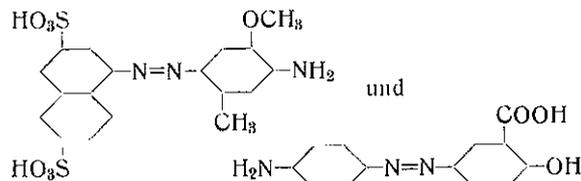
Sandoz AG., Basel:

**ZP 259 316—7** (29. 5. 46) zum **HP 253 478** (Chimia 3, 97, 1949).

## b) Harnstoffe

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

**HP 257 720** (11. 9. 46). Durch Vereinigen von je 1 Mol der Amine



mit Phosgen. Auf Baumwolle orangegelbe Töne.

J. R. Geigy AG., Basel:

**ZP 259 331—9** (31. 10. 46) zum **HP 253 714** (Chimia 3, 97, 1949).

**ZP 259 325—9** (26. 7. 45 und 26. 6. 46) zum **HP 253 712** (Chimia 3, 96, 1949).

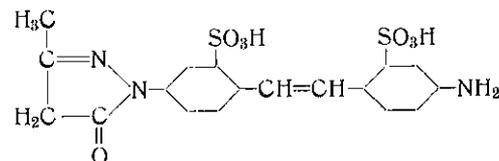
## c) Stilbenfarbstoffe

Imperial Chemical Industries Limited, London:

**ZP 256 768** (11. 4. 46) zum **HP 250 903** (Chimia 2, 238, 1948). Durch alkalische Kondensation von 1 Mol 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure, 1,5 Mol des Kupplungsproduktes aus 2-Diazo-phenol-4-sulfonsäure und 2,5-Dimethoxyanilin und 0,5 Mol des Triazols erhalten durch Oxydation des Farbstoffes 4'-Diazo-4-nitrostilben-2,2'-disulfonsäure  $\rightarrow$  2-Naphthylamin-6-sulfonsäure und Reduktion zum Amin, und Nachkupfern.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

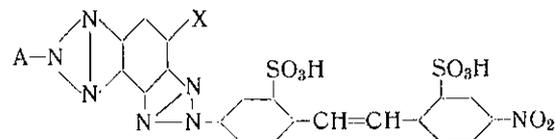
**HP 258 298** (18. 3. 42). Durch Umsetzen von 2 Mol des Pyrazolons der Formel



mit 1 Mol Phosgen und 2 Mol 5-Benzoylamino-2-diazo-benzol-1-carbonsäure. Auf Baumwolle und regenerierter Cellulose rotgelbe Töne, beim Nachkupfern hervorragend wasch- und lichtecht werdend.

J. R. Geigy AG., Basel:

**HP 260 575** (24. 11. 44). Durch alkalische Kondensation iso- oder heterozyklischer Amine (auch Aminoazofarbstoffe) mit Nitrostilben-bis-triazolen der Formel



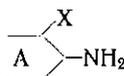
(A = Phenyl oder Naphtyl mit löslichmachender Gruppe, X = H, Alkyl, Alkoxy,  $SO_3H$ ,  $COOH$  oder Halogen). Auf Cellulose gut naß- und lichtechte Töne.

## 3. Beizenfarbstoffe

## a) Für Baumwolle

*J. R. Geigy AG., Basel:*

**HP 256 520** (2. 5. 47). Substantive Disazofarbstoffe, nachgekupfert gelbe, orange oder gelbbraune, licht- und außerordentlich seifenechte Färbungen gebend. Durch Kuppeln einer unsulfierten 4,4'-Di-acetoacetylamino-diphenylverbindung einerseits mit 1 Mol einer o-Oxy-diazoverbindung der Benzol- oder Naphtalinreihe und andererseits mit 1 Mol eines diazotierten Amins der Formel

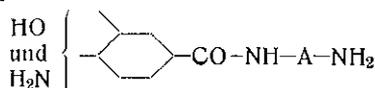


worin A einen Arylrest der Benzol- oder Naphtalinreihe und X eine zur Metallkomplexbildung befähigte Gruppe bedeuten.

Ferner: **ZP 261 851—7** (2. 5. 47).

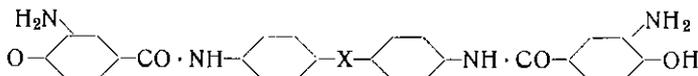
**ZP 259 031—3** und **ZP 259 717** (2. 8. 46) zum **HP 236 584**. Polyazofarbstoffe; nachgekupfert licht- und naechte blaue, graue und schwärzliche Töne. Aus einem tetrazotierten 4,4'-Diamino-3,3'-dialkoxy-diphenylen, dem Farbstoff aus J-Säure und einer o-Carboxy-benzoldiazoniumverbindung und einer 1-(Phenylazo)-2-amino-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure.

**HP 261 125** (15. 9. 47). Kupferbare Polyazofarbstoffe. Durch Kuppeln von 1 Mol eines tetrazotierten Diamins der Formel



(A = Rest eines ein- oder mehrkernigen aromatischen Diamins) einerseits entweder mit 1 Mol einer Benzol-o-oxycarbonsäure oder mit 1 Mol eines Abkömmlings einer  $\beta$ -Ketocarbonsäure und andererseits mit einem Abkömmling der gleichen oder einer andern  $\beta$ -Ketocarbonsäure, unter solcher Wahl der Komponenten, daß der Endstoff genügend wasserlöslich ist.

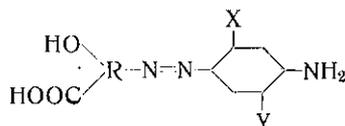
**HP 261 632** (15. 9. 47). Kupferbare Dis- und Polyazofarbstoffe, in naß- und seifenechten reinen bordeaux bis violetten Tönen färbend. Aus 1 Mol eines tetrazotierten Diamins der Formel



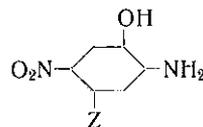
(X = direkte C-Bindung oder ein zwertiges Brückenglied) und 2 Mol einer in o-Stellung zur HO-Gruppe kuppelnden Naphtolsulfonsäure.

*Sandoz AG., Basel:*

**ZP 257 021—3** (17. 5. 44) zum **HP 240 797**. Trisazofarbstoffe, mit gutem Ziehvermögen, lebhafte rotstichig blaue Töne gebend, welche durch Nachkupfern grünstichiger und echter werden. Durch Umsetzung von 1 Mol 5,5'-Dioxy-2,2'-dinaphtylamin-7,7'-disulfonsäure, 1 Mol der Diazoverbindung des Amins der Formel



worin R einen Benzolkern, X Alkyl oder Alkoxy und Y Alkoxy bedeuten, und 1 Mol eines diazotierten Amins der Formel



worin Z Alkyl, Halogen oder H bedeuten.

**ZP 259 318—24** (13. 12. 46) zum **HP 253 479** (Chimia 3, 97, 1949). Kupferhaltige Farbstoffe.

*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

**ZP 257 009—20** (2. und 5. 2. 42) zum **HP 229 184**. Disazofarbstoffe, in Form der Kupferverbindungen echte blaue bzw. grüne Töne gebend. Durch Kuppeln von tetrazotiertem 3,3'-Dioxy-4,4'-diamino-diphenyl mit 2 Mol Oxynaphtalinsulfonsäuren.

**HP 257 110** (18. 2. 41). Polyazofarbstoff; ein- oder zweibadig nachgekupfert echte blaue Töne. Durch Kuppeln von 2 Mol 5,5'-Dioxy-2,2'-dinaphtylamin-7,7'-disulfonsäure einerseits mit 1 Mol 4,4'-Tetrazo-3,3'-dioxydiphenyl und andererseits mit 2 Mol 1-Oxy-2-diazobenzol-4-sulfamid.

Ferner: **ZP 261 053—67** (18. 2. 41 und 5. 2. 42).

**HP 257 112** (21. 12. 46). Durch Kuppeln von diazotierter 4-Amino-2-methyl-5-methoxy-4'-oxy-1,1'-azobenzol-3'-carbonsäure mit dem asymmetrischen Harnstoff aus J-Säure und 4-Acetylamino-1-aminobenzol. Nachgekupfert blaue Töne.

**HP 257 719** (11. 4. 46). Durchführung der an sich bekannten Herstellung von Disazofarbstoffen durch Kuppeln von tetrazotiertem 3,3'-Dioxy-4,4'-diaminodiphenyl mit sulfonsäuregruppenfreien, in Nachbarstellung zur HO-Gruppe kuppelnden Oxynaphtalinen, derart, daß das Kupplungsgemisch über 25 % Pyridin enthält.

**ZP 258 758** (6. 12. 45) zum **HP 245 989**. Durch Kuppeln von 1 Mol 2,2'-Dinaphtylamin-5,5'-dioxy-7,7'-disulfonsäure mit 1 Mol 4-Diazo-4'-oxy-1,1'-azobenzol-3,3'-dicarbonsäure und 1 Mol 1-Diazo-4-benzoylamino-benzol-2-carbonsäure. Nachgekupfert licht- und waschechte blaue Töne.

**ZP 259 340—6** (8. 3. 46) zum **HP 254 239** (Chimia 3, 96, 1949). Disazofarbstoffe. Aus tetrazotiertem 3,3'-Dioxy-4,4'-diamino-diphenyl und Kupplungskomponenten.

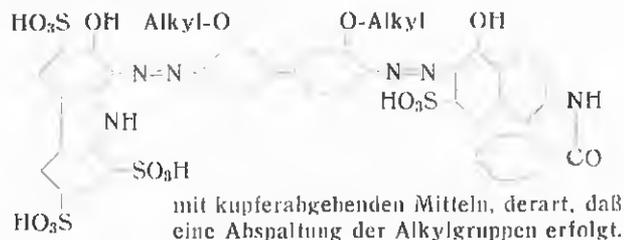
**HP 260 307** (10. 1. 47). Tetrakisazofarbstoff; nachgekupfert wasch- und lichtechte, graue bis schwarze Töne. Durch alkalische Kupplung von diazotierter 2-Methyl-4-amino-5-methoxy-4'-oxy-1,1'-azobenzol-3'-carbonsäure mit dem Disazofarbstoff 2-Methyl-4-amino-5-methoxy-4'-oxy-1,1'-azobenzol-3'-carbonsäure  $\xrightarrow{\text{sauer}}$  J-Säure.

**HP 261 361** (1. 3. 46). Durchführung der an sich bekannten Kupplung von 3,3'-Dioxy-4,4'-tetrazodiphenyl mit sulfonsäuregruppenfreien Komponenten in einem Medium, das ein wasserlösliches, neutrales, organisches Lösungsmittel enthält.

**HP 261 362** (16. 4. 46). Aus 2 Mol 2-Diazo-1-oxybenzol-4-sulfonsäureanilid und 1 Mol 1,1'-[Diphenylen-(4,4')]bis-(3-methyl-5-pyrazolon). Ein- oder zweibadig nachgekupfert rotstichig gelbe, wasch- und lichtechte Töne.

**HP 261 365** (17. 10. 46). Metallhaltige Farbstoffe. Durch Behandeln von sulfonsäuregruppenhaltigen o-Alkoxy-o'-oxyazo-farbstoffen, die mindestens 2 Azogruppen im Molekül enthalten, in Gegenwart von hydroxylgruppenhaltigen aliphatischen Aminen, mit metallabgebenden Mitteln bis zur Aufspaltung der Alkoxygruppen.

**HP 261 366** (19. 12. 46). Kupferhaltiger Farbstoff, rotstichig blaue Töne gebend. Durch Behandeln des Farbstoffes der Formel



*The Clayton Aniline Company Ltd., Manchester:*

**HP 260 083** (13. 2. 47). Kupferhaltiger Azofarbstoff; reinere Töne liefernd als der Farbstoff gemäß Pat. Nr. 166 220. Durch Erwärmen des Farbstoffes aus 1 Mol 4,4'-Tetrazo-3,3'-dimethoxydiphenyl und 2 Mol 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure mit ammoniakalischen Kupferverbindungen bis zur Aufspaltung der Methoxygruppen.

**HP 260 857** (16. 7. 46). Kupferhaltiger Disazofarbstoff; lichtechte blaue Töne. Durch Abspalten der N-Acylgruppe aus dem Farbstoff aus 4,4'-Tetrazo-3,3'-dialkoxydiphenyl, 1 Mol 1-Acylamino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, 1 Mol 2-Oxynaphthalin-4-sulfonsäure und nachfolgender Behandlung mit Cu-abgehenden Mitteln bis zur Aufspaltung der Alkoxygruppen.

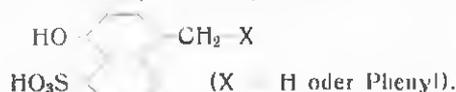
b) Für Wolle

*J. R. Geigy AG., Basel:*

**ZP 257 025—31** (25. 1. 45) zum **HP 244 050**. Durch Kuppeln eines diazotierten Amins der Formel A—CO—B—NH<sub>2</sub>, worin A einen o-Oxy-carboxyl-arylrest und B einen aromatischen Rest bedeuten, welche auch weiter substituiert sein können, mit Azokomponenten (Pyrazolone, Oxy-naphthalinsulfonsäuren). Aus saurem Bade im Einbadchromierverfahren oder nachchromiert gelbliche Töne.

**ZP 259 034** (13. 8. 47) und **ZP 260 782—7** (20. 12. 46) zum **HP 253 954** (Chimia 3, 96, 1949). Metallisierbare Monoazofarbstoffe für Wolle und für Chromdruck auf Baumwolle.

**HP 260 305** (21. 12. 44). Chromierbare Farbstoffe; reine violette, grüne, blaue oder graue Töne von guter Abendfarbe. Durch alkalische Kupplung von diazotierten, lackbildende Gruppen enthaltenden Aminen, die auch Azogruppen enthalten können, mit Komponenten der Formel



**HP 261 126** (19. 9. 47). Chromierbare Monoazofarbstoffe, gleichmäßige, volle und echte Töne gebend, der Formel

$$\left[ \begin{array}{c} \text{X} \quad \text{OH} \\ | \quad | \\ \text{A}-\text{N}=\text{N}-\text{B} \end{array} \right] \cdot (\text{SO}_2\text{CH}_3)_n$$

(X = HO oder COOH, n = 1 oder 2); herstellbar unter Verwendung methylsulfonsubstituierter Diazo- oder Kuppelungskomponenten.

**ZP 261 836—9** (23. 11. 43) zum **HP 255 412** (Chimia 3, 96, 1949).

**ZP 261 845—8** (22. 11. 46) zum **HP 256 234** (Chimia 3, 96, 1949).

*Sandoz AG., Basel:*

**ZP 257 008** (13. 5. 47) zum **HP 196 653**. Durch Kupplung von diazotiertem 1-Oxy-2-amino-4-nitro-benzol mit 1-(2-Oxy-5-methylphenyl)-carbamidsäure-äthylester. Nach dem Einbadchromierverfahren braune Töne.

**HP 257 113** (29. 4. 47). Monoazofarbstoffe; chromfrei, nachchromiert oder im Einbadchromverfahren gefärbt graue, blaue und olive Töne von guter Licht- und sehr guter Wasch- und Walkechtheit; als Chromkomplexverbindung aus saurem Bade ähnliche, aber lebhaftere Töne bei gutem Egalisierungsvermögen. Durch Kuppeln von diazotierten o-Aminophenol-sulfonsäuren oder deren kernsubstituierten Derivaten mit o-Alkylglykolestern der 7-Oxynaphthyl-1-carbamidsäure.

**ZP 261 840—4** (28. 1. 47) zum **HP 255 966** (Chimia 3, 97, 1949).

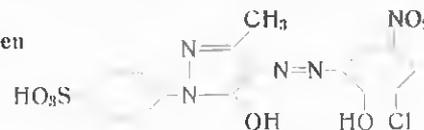
*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

**HP 257 111** (22. 12. 42). Durch Kuppeln von diazotierter 4-Nitro-2-amino-1-phenol-6-sulfonsäure mit 2-Oxy-6-methoxy-naphthalin. Aus saurem Bade gleichmäßige violettbraune Töne gebend, welche durch Nachchromieren in ein ausgezeichnetes walk-, potting- und lichtechtes Olivgrün übergehen.

**HP 258 297** (2. 12. 43). Chromhaltiger Farbstoff, aus saurem Bade in gleichmäßigen und lichtechten, gelbstichig grünen Tönen färbend. Durch Behandeln des Farbstoffes aus diazotierter 2-Amino-6-nitro-1-phenol-4-sulfonsäure und 2-Amino-6-methoxy-naphthalin mit chromabgebenden Mitteln.

**ZP 259 728** (8. 10. 46) zum **HP 254 808** (Chimia 3, 96, 1949). Chromhaltiger Farbstoff. Durch Chromieren des Farbstoffes aus 2-Diazo-1-oxybenzol-4,6-disulfonsäure und 2-Naphthol.

**HP 259 822** (27. 2. 46). Chromierfarbstoff; orange Töne. Durch Mono-benzoylieren des Farbstoffes der Formel



**HP 260 576** (6. 1. 47). Chromhaltiger Farbstoff; echte Blautöne. Durch Behandeln des Farbstoffes 1-Amino-4-sulfo-2-oxynaphthalin alkalisch → 1-Oxy-5-sulfonaphthalin mit Cr<sup>III</sup>-Salzen, derart, daß etwa 1 Atom Cr ins Farbstoffmolekül eintritt.

**HP 261 363** (15. 7. 46). Aus 2-Diazo-1-oxybenzol-4-sulfonsäure und 2-Oxynaphthalin-6-sulfonsäureanilid. Aus saurem Bad rote Töne, beim Nachchromieren in ein licht-, walk- und pottingechtes, blautichiges Bordeaux übergehend.

**HP 261 364** (30. 9. 46). Metallhaltige Farbstoffe für Lacke, Casein, Superpolyamide und Superpolyurethane. Durch Einwirkung von metallabgebenden Mitteln auf sulfonsäuregruppenfreie Farbstoffe in neutralem bis alkalischem Medium in Gegenwart von aromatischen o-Oxycarbonsäuren, derart, daß auf eine komplexbildende Gruppe weniger als 1 Atom Metall kommt.

**HP 261 367** (7. 3. 47). Aus diazotierter 1-Amino-2-oxy-6-methoxynaphthalin-4-sulfonsäure und 1-(4'-Sulfo)-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon. Aus saurem Bad rotorange Töne, beim Nachchromieren rotviolett werdend.

**HP 261 368** (14. 3. 47). Durch Kuppeln von 4-Chlor-2-diazo-1-oxybenzol-6-sulfonsäure mit N-Cyclohexyl-4-oxy-2-chinolon. Wolle essigsauer in braunen Tönen färbend, welche nachchromiert in ein echtes Bordeaux übergehen; auch geeignet zum Färben nach dem Einbadchromierverfahren.

**HP 261 974** (1. 10. 46). Nachchromierbarer Farbstoff; braune Töne; auch für Einbadchromierverfahren geeignet. Aus 4-Nitro-6-acetylamino-2-diazo-1-oxybenzol und p-Kresol.

E. MEYER

(Schluß folgt)

## Aufgaben und Probleme der neuzeitlichen Elektrochemie (II)

Von Prof. Dr. FRIEDRICH MÜLLER, Domat / Ems

Physikalisch-chemisches Laboratorium der Holzverzuckerungs-AG.

Nachdem in einer früheren Abhandlung\* Entwicklung und Aufgaben eines der wichtigsten elektrochemischen Teilgebiete, der kathodischen Metallabscheidung, ausführlich geschildert wurden, soll sich dieser zweite Teil darauf beschränken, aus den übrigen Gebieten der Elektrolyse (und der Elektrothermie) einige besonders wichtige Beispiele herauszugreifen. In einem Schlußteil werden dann die Methoden der galvanischen Stromerzeugung bei der Umwandlung von chemischer in elektrische Energie in ihrer neuesten Entwicklung skizziert werden.

### Elektrometallurgie in wäßrigen Lösungen

Fast auf allen Gebieten der elektrochemischen Industrie brachten die Erfordernisse des Zweiten Weltkrieges eine außerordentliche Produktionssteigerung, so auch in der Elektrometallurgie, deren wissenschaftliche Grundlagen bereits in Teil I erörtert wurden, ebenso teilweise ihre Anwendungen. Zu erwähnen sind hier die Fortschritte bei der Herstellung von Elektrolymangan, in kleinem Maßstab in Deutschland, in großem vor allem in den USA, welche im Krieg gezwungen waren, auch geringprozentige Erze aufzuarbeiten. Die Entwicklungsarbeiten erfolgten hauptsächlich unter der Leitung des Bureau of Mines<sup>1</sup>. 1947 produzierte die *Electromanganese Corporation* rund 1600 Tonnen<sup>2</sup>. In Diaphragmencellen wird eine Mangansulfatlösung mit starkem Ammonsulfatzusatz und 0,1 g SO<sub>2</sub>/l an Bleianoden (mit Zinn-, Antimon- und Kobaltzusatz)<sup>3</sup> und rostfreien Stahlkathoden (mit 18 % Cr, 12 % Ni und 2 % Mo) bei 35–40 °C elektrolysiert; die Badspannung beträgt 5 V, die Stromausbeute 65–70 %, man benötigt etwa 9·2–10·2 kWh/kg. Die Ausgangslösungen müssen sehr rein, die Betriebsüberwachung der Bäder sehr sorgfältig sein.

Man kann ein Produkt von 99,97 % und mehr Reinheit erhalten, was auf elektrothermischem Wege nicht zu erzielen ist. Den Einfluß von verschiedenen Zusätzen, insbesondere von SO<sub>2</sub>, und nicht schwefelhaltigen, wie z. B. Hypophosphiten und Hypoboriten, untersucht KOSTER<sup>4</sup> in einer neueren Arbeit. Es hatte sich früher schon gezeigt<sup>5</sup>, daß das Mangan in den Elektrolytlösungen mit 0,1 g SO<sub>2</sub>/l nur zuerst in dünner Schicht als  $\gamma$ -Mangan, im weiteren Verlauf der Elektrolyse aber als  $\alpha$ -Mangan abgeschieden wird. SCHLAIN und PRATER untersuchten dies in einer neueren Arbeit systematisch<sup>6</sup> und konnten in Mangan-Ammonsulfatlösungen, die frei von SO<sub>2</sub> und kolloidalem Schwefel waren, auf Kupferkathoden ausgezeichnete Niederschläge von flexiblem Mangan abscheiden. Diese eignen sich auch sehr gut als Mutterbleche für die Abscheidung von  $\alpha$ -Mangan. Auch aus Manganchlorid-Ammonchlorid-Lösungen läßt sich Mangan elektrolytisch mit niedrigerer Spannung als aus Sulfatlösungen abscheiden<sup>7</sup>, wobei die MnO<sub>2</sub>-Bildung an den (Mangan-) Anoden unterbleibt; allerdings sind hier Schwierigkeiten wegen leichter Korrodierbarkeit usw. zu überwinden.

Interessante Arbeiten wurden in Deutschland zur Gewinnung reinen Mangans durch Umsetzung gereinigter Manganchloridlösungen mit elektrolytisch hergestelltem Natriumamalgam und Abdestillieren des Quecksilbers vom gebildeten Manganamalgam durchgeführt. Die *Duisburger Kupferhütte* gewann übrigens ebenfalls durch Amalgamverfahren ein 99,999prozentiges Zink durch Elektrolyse einer gereinigten Zinkchloridlösung zwischen Graphitanoden und Quecksilberkathoden. Das gebildete Zinkamalgam wird in einer zweiten mit schwefelsaurer Zinksulfatlösung beschickten Zelle als Anode elektrolytisch aufgelöst und auf einer Al-Kathode niedergeschlagen<sup>8</sup>. Neben der großen Reinheit des

\* Teil I, siehe *Chimia* 1, 213–23 (1947).

<sup>1</sup> JACOBS, HUNTER, YARROLL, CHURCHWARD und KNICKERBOCKER, *Amer. Inst. Min. Met. Eng.* 159, 408 (1944); JACOBS, *Trans. Electrochem. Soc.* 90, 211 (1946); *Eng. Min. J.* 145, 88 (1944); *Bur. Min. Bull.* 463 (1946).

<sup>2</sup> KOSTER und SHELTON, *Eng. Min. J.* 137, 510 (1936); HAMMERQUIST, *Steel* 105, 42 (1939); SHELTON und ROYER, *Trans. Electrochem. Soc.* 74, 447 (1938); JACOBS und Mitarbeiter, *Amer. Inst. Min. Eng. Techn. Publ. No.* 1717 (1944); WANAMAKER, *Amer. Inst. Min. Met. Eng.* 159, 428 (1944); MANTELL, *J. Electrochem. Soc.* 91, 232 (1948).

<sup>3</sup> Nach FINK und KOLODNY, *Trans. Electrochem. Soc.* 76, 401 (1940).

<sup>4</sup> KOSTER, *Trans. Electrochem. Soc.* 89, 467 (1946).

<sup>5</sup> DEAN, *Amer. Inst. Min. Met. Eng. Techn. Publ.* 1721 (1944).

<sup>6</sup> SCHLAIN und PRATER, *J. Electrochem. Soc.* 94, 58 (1948); siehe auch POTTER, LUKENS und HUBER, *J. Metals* 1, No. 7, *Trans. Electrochem. Soc.* 399 (1949).

<sup>7</sup> JACOBS und CHURCHWARD, *J. Electrochem. Soc.* 94, 108 (1948).

<sup>8</sup> EMERT, *Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen* 2, 47 (1949); ferner: FIAT Final Report No. 821; HOHN, *Österr. Chem.-Ztg.* 49, 103 (1948).

Kathodenmetalls hat man noch den Vorteil der gleichzeitigen Chlorgewinnung. Das Amalgamverfahren eignet sich auch zur Aufarbeitung von Mischoxyden<sup>9</sup>.

Das in hohem Reinheitsgrad gewonnene Mangan findet steigende Verwendung zur Herstellung wichtiger Legierungen mit Cu, Al, Fe, Mg, Zn usw., als Zusatz zu Messing, Bronzen, Silber usw., ferner als Mittel zum Reinigen, Desoxydieren und Entgasen von hochtemperaturbeständigen Edelstählen. Mangan/Nickel/Chrom/Eisen- und Mangan/Chrom/Eisen-Legierungen sind von besonderer Bedeutung, und auch in den Sintermetallen findet Mangan in steigendem Maße Eingang. Viele der bereits bekannten Manganlegierungen werden durch Verwendung reinsten Elektrolytmangans in ihren Eigenschaften verbessert.

In der elektrolytischen Gewinnung anderer Metalle sind die Fortschritte meist bereits in Teil I skizziert worden; ergänzend ist noch auf folgendes hinzuweisen:

Chrom wurde in einer größeren Versuchsanlage direkt aus geringwertigen Chromerzen durch Auslaugen mit Schwefelsäure, Reinigung der Lösung von Verunreinigungen und Abscheiden an Kathoden aus Aluminiumbronze oder rostfreiem Stahl mit Stromausbeuten bis zu 60 % gewonnen<sup>10</sup>.

Ebenfalls in halbertechnischen Versuchsanlagen wurde Kobalt aus aufgearbeiteten Erzen mit Stromausbeuten von 70–85 % aus aufgearbeiteten Erzen aus stark sauren  $\text{CoSO}_4$ -Lösungen bei 60 °C abgeschieden<sup>11</sup>.

Blei wird neuerdings im technischen Maßstab in einer italienischen Anlage aus Sulfamatbädern raffiniert<sup>12</sup>. Bei einer mittleren Badspannung von 0,55 V bei 30 °C und einer Stromdichte von 100 A/m<sup>2</sup> benötigt man 0,135 kWh/kg raffiniertes Blei. Über die Bleiabscheidung aus p-Toluensulfatlösungen berichten MATHERS und GRIESS<sup>13</sup>.

Neuere Arbeiten über die elektrolytische Abscheidung des Eisens aus Chloridbädern zeigen den starken Einfluß des pH-Wertes auf die mechanischen Eigenschaften des Elektrolyteisens bei höheren Elektrolyttemperaturen (90–104 °C, pH-Werte 0,6–0,9)<sup>14</sup>.

<sup>9</sup> SPANDAU, *Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939–1946*, **27**, V, 254 (1948); HOHN, siehe <sup>8</sup>.

<sup>10</sup> LLOYD, ROSENBAUM, HOMME und DAVIS, *J. Electrochem. Soc.* **94**, 122 (1948).

<sup>11</sup> SHELTON, CHURCHWARD, STAHL und DAVIS, *Trans. Electrochem. Soc.* **91**, 115 (1947); siehe auch FEDOTOV, *Trans. Electrochem. Soc.* **87**, 547 (1945).

<sup>12</sup> PIONTELLI, *J. Electrochem. Soc.* **94**, 106 (1948).

<sup>13</sup> MATHERS und GRIESS, *J. Electrochem. Soc.* **94**, 46 N (1948).

<sup>14</sup> FR. MÜLLER, HEUER und WITNES, *Z. Elektrochem.* **47**, 135 (1941); LARSON, MOULTON und PUTNAM, *J. Electrochem. Soc.* **95**, 86 C (1949).

Über die Raffination von Antimon in Elektrolyten aus Antimontrifluorid und Schwefelsäure mit niedriger Stromdichte liegt ebenfalls eine neuere Untersuchung vor<sup>15</sup>, ebenso über die Elektrochemie des Indiums<sup>16</sup>.

Germanium läßt sich vorläufig aus wäßriger Lösung nicht kontinuierlich abscheiden, da an dem ersten dünnen Metallfilm nur noch Wasserstoffionen entladen werden. Man kann es aber mit anderen Metallen zusammen abscheiden; zu erwähnen ist hier besonders eine wichtige Kupferlegierung  $\text{Cu}_3\text{Ge}$  (mit 27,6 % Ge). Aus geeigneten nichtwäßrigen Elektrolyten (z. B. Germaniumtetrajodid in Äthylenglykol bei 140–150 °C) ist dagegen eine Abscheidung in dicken Schichten möglich, ebenso durch Elektrolyse von in geschmolzenem Natriumtetraborat aufgelöstem Germaniumdioxid<sup>17</sup>.

Das wichtige Metall Tantal läßt sich aus wäßrigen und nichtwäßrigen Lösungen noch nicht abscheiden<sup>18</sup>, dagegen Molybdän als Metall und als Legierung aus wäßrigen Lösungen, die andere Salze in hohen Konzentrationen enthalten<sup>19</sup>.

#### Nichtmetallische wäßrige Elektrolyse

Hier wurde die elektrolytische Gewinnung des Chlors infolge der Erfordernisse des Zweiten Weltkrieges gewaltig gesteigert<sup>20</sup>. Die *Dow-Chemical Company*, welche vor kurzem auf eine fünfzigjährige Entwicklung zurückblicken konnte, verdoppelte ihre Produktion innert fünf Jahren und stellt heute allein 28 % des amerikanischen Elektrolytchlors her<sup>21</sup>, dessen Menge 1944 etwa 1 300 000 Tonnen betrug. Seit 1940 überstieg auch in den USA die Menge des elektrolytisch gewonnenen Ätznatrons die des auf chemischem Wege erzeugten. Die *Diamond Alkali Company* erstellte kürzlich eine neue Anlage in Texas mit einer täglichen Produktionskapazität von 200 Tonnen flüssigen Chlors und 240 Tonnen Ätznatron — wobei täglich gegen 57 000 m<sup>3</sup> Wasserstoff an der Kathode anfallen, von denen ein kleiner Teil katalytisch zu Salzsäure (10 Tonnen

<sup>15</sup> SCHLAIN, PRATER und RAVITZ, *J. Electrochem. Soc.* **95**, 145 (1949).

<sup>16</sup> MOELLER und HOPKINS, *J. Electrochem. Soc.* **93**, 84 (1948).

<sup>17</sup> FINK und DOKRA, *J. Electrochem. Soc.* **95**, 80 (1949); JAFFEE, McMULLEN und GONSER (Technologie), *Trans. Electrochem. Soc.* **89**, 277 (1946); elektronische Verwendung von Ge siehe *J. Electrochem. Soc.* **94**, 21 N (1948), und PERLSTAIN, *Bull. Ass. Suisse Electricité* **40**, 337 (1949).

<sup>18</sup> SEIM und HOLT, *J. Electrochem. Soc.* **96**, 43 (1949).

<sup>19</sup> KSVYCKI und YUTAMA, *J. Electrochem. Soc.* **96**, 48 (1949).

<sup>20</sup> HAMMOND, *Trans. Electrochem. Soc.* **87**, 8 (1945); KIRKPATRICK, *Trans. Electrochem. Soc.* **87**, 70 (1945); COTTRELL, *Trans. Electrochem. Soc.* **89**, 37 (1946); McMULLEN, *J. Electrochem. Soc.* **96**, 21 C (1949); *Chem. Ind.* **61**, 41 (1947); **62**, 581 (1948); SKEN, *Chem. Eng. News* **26**, 2194 (1948).

<sup>21</sup> HUNTER, *J. Electrochem. Soc.* **93**, 4 N (1948).

täglich) verbraucht wird<sup>22, 23</sup>. Über neuere Zellenkonstruktionen ist wenig veröffentlicht worden (in den USA sind VORCE- und HOOKER-Zellen<sup>24</sup> in verschiedenen Varianten sehr viel in Betrieb); es werden Quecksilberzellen — nach METHINON, KREBS, DE NORA, I.G.) und Diaphragmenzellen (HOOKER, BILLITER, *Diamond*) verwendet. Die Zellenbelastungen sind weiter vergrößert worden; amerikanische Diaphragmenzellen werden mit etwa 10 000 A gefahren (HOOKER-Zellen bis zu 20 000 A), deutsche Quecksilberzellen wurden bis zu 30 000 A, KREBS-Zellen bis 36 000 A gebaut. Bei den Quecksilberverfahren ist eine deutsche Konstruktion mit vertikal rotierender Kathode bemerkenswert. Über eine neuere amerikanische zylindrische Mehrdiaphragmenzelle berichten WENZEL, STUBER und COTTRELL<sup>25</sup>.

Der große Chlorbedarf (so z. B. für Äthylglykol und Äthylenoxyd, viele chlorierte Lösungsmittel, Kunststoffe usw.) führt heute in den USA zu einer schwer abzusetzenden Überproduktion des gleichzeitig entstehenden Ätznatrons<sup>26</sup>, so daß man versucht, auch auf anderem Wege Chlor ohne gleichzeitig anfallendes Ätznatron herzustellen, z. B. durch Elektrolyse geschmolzenen Natriumchlorids und Magnesiumchlorids. Letztere Elektrolyse wird auch verwendet für die Herstellung von Titan-tetrachlorid und Magnesium. Auf rein chemischem Wege hat man versucht, das alte DEACON-Verfahren zu verbessern. Trotzdem wird in den USA heute immer noch mehr Chlor als im Kriege erzeugt; die Produktion in Dezember 1948 betrug rund 155 000 Tonnen in 67 Anlagen. Von dieser Produktion gehen etwa 75 % in die chemische Chlorierung (von diesen wieder etwa 90 % organische Produkte).

Wenige Arbeiten nur sind über die elektrolytische Gewinnung von Chlorat<sup>27</sup> und Perchlorat<sup>28</sup>, dessen Produktion in den USA im Zweiten Weltkrieg verzwanzigfacht wurde, erschienen.

Ozon läßt sich in besserer Reinheit als durch stille elektrische Entladungen durch Elektrolyse tiefgekühlter Perchlorsäure mit Ausbeuten von über 10 g/kWh gewinnen<sup>29</sup>.

Erwähnenswert ist die elektrolytische Aufarbeitung von Natriumsulfatlösungen, welche in großen Mengen in der Zellwolle-, Kunstseide- usw. -industrie abfallen, zu Schwefelsäure und Natronlauge, nach einem I.G.-Verfahren am besten in Zellen mit senkrechten Quecksilberkathoden, mit 10 % Silber legierten Bleianoden und «Mipor»-(mikroporöser Kautschuk)-Diaphragmen bei 40—50 °C<sup>30</sup>.

Über die kriegswichtig so bedeutende Erzeugung von hochkonzentriertem Wasserstoffsuperoxyd sind aus Gründen der Geheimhaltung lange Zeit keine Einzelheiten veröffentlicht worden. In Deutschland erreichte die Produktion von 80—95-prozentigem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Kraftquelle für V-Waffen, U-Boote, Torpedos usw. eine außerordentliche Rekordhöhe<sup>31</sup>, in Amerika wurde in großem Umfange ein 90prozentiges Produkt hergestellt<sup>32</sup>. Neuerdings erschien auf Grund von Nachkriegsbefragungen ein ausführlicher Bericht über die in Deutschland verwendeten Verfahren<sup>33</sup>, worin die einzelnen Stufen — Elektrolyse von Ammonbisulfat zu Ammonpersulfat, Umsetzung von diesem Produkt zu Kaliumpersulfat, Hydrolyse des Kaliumpersulfates zu 35-prozentigem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und Konzentrierung dieses Produktes zu einem 80—85prozentigem — beschrieben werden. Die Elektrolyse — nach dem bekannten PIETSCH-ADOLF-Verfahren — geschieht bei 38—40 °C zwischen Platinanoden (mit 0,1 % Ir) und Graphitkathoden, Zellenspannung 5,6—6 V, anodische Stromdichte 1,25 A/cm<sup>2</sup>, kathodische 0,5 A/cm<sup>2</sup>, Stromausbeute etwa 82 %. Das in der nächsten Stufe bei der Umsetzung entstehende Ammonbisulfat geht in die Elektrolyse zurück. Nach der Hydrolyse erfolgt die in langer Entwicklungsarbeit sehr gut durchgebildete Hochkonzentrierung in einer zweistufigen Vakuumdestillation, wobei in der ersten Stufe vor allem die Verunreinigungen ausgeschieden werden und in der zweiten das Produkt auf eine Konzentration von 80—85 % (Spitzenkonzentration 95 %) gebracht wird. Die Destillationsgefäße bestehen aus

chem. Soc. **93**, 211 (1948); BRINER und YALDA, *Helv. Chim. Acta* **24**, 1328 (1941).

<sup>30</sup> Siehe FIAT Final Report No. 831; ferner VOM HOVE, *Chem. Techn.* **15**, 19 (1942); GRUBE und STEINOFF, *Z. Elektrochem.* **44**, 640 (1938); VOM HOVE und FR. MÜLLER, *Z. anorg. allg. Chem.* **250**, 377 (1943), **253**, 251 (1947); STENDAR und SECRAK, *Trans. Electrochem. Soc.* **68**, 493 (1935); HEISE, *Trans. Electrochem. Soc.* **75**, 151 (1939); TABOURIN, *Franz. Pat.* 904637 (1945); KATO, *Report Tokyo Ind. Testing Lab.* **37**, 219, 245 (1941).

<sup>31</sup> SIMARD, *Eng. J. (Canada)* **31**, 219 (1948).

<sup>32</sup> SHANLEY und GREENSPAN, *Ind. Eng. Chem.* **39**, 1536 (1947); BRETSCHGER und SHANLEY, *Trans. Electrochem. Soc.* **92**, 67 (1947); HIGHTOWER, *Chem. Eng. News* **55**, 112 (1948); SLATER und WOOD, *J. Brit. Interplanet Soc.* **7**, 137 (1948), *Ref. Chem. Abstr.* **42**, 7953 (1948).

<sup>33</sup> BRETSCHGER, CREWSON und CUSHING, *Chem. Eng. News* **55**, 102 (1948), *Ref. in Chem. Ing. Techn.* **21**, 275 (1949).

<sup>22</sup> HUNTER, *J. Electrochem. Soc.* **95**, 28 C (1949).

<sup>23</sup> Bericht über deutsche Anlagen siehe FIAT Final Report No. 431; ferner: SHEARON, *Ind. Eng. Chem.* **40**, 2002 (1948).

<sup>24</sup> STUART, LYSTER und MURRAY, *Chem. Met. Eng.* **45**, 354 (1938); *Trans. Amer. Inst. Chem. Eng.* **36**, 445 (1940).

<sup>25</sup> WENZEL, STUBER und COTTRELL, *Trans. Electrochem. Soc.* **89**, 455 (1946).

<sup>26</sup> ZABEL, *Chem. Ind.* **64**, 936 (1949).

<sup>27</sup> WHITE, *Trans. Electrochem. Soc.* **92**, 15 (1947); JANES, *Trans. Electrochem. Soc.* **92**, 23 (1947); ferner: CIOS Rep. XXIV—22, 23.

<sup>28</sup> SCHUMACHER, *Trans. Electrochem. Soc.* **92**, 45 (1947); HAMPEL und LEIPPLA, *Trans. Electrochem. Soc.* **92**, 55 (1947).

<sup>29</sup> PUTNAM, MOULTON, FILLMORE und CLARK, *J. Electro-*

Steingut, die Heizschlangen aus V14A-Stahl (17,5 Cr, 12,5 Ni, 4,7 Mo, 0,07 C max.). Die Kolonnen enthalten Porzellan-RASCHIG-Ringe. Das hochkonzentrierte Produkt wird nach dem Verlassen der Kolonne in V14A-Schlangen gekühlt und in Aluminiumtanks aufbewahrt und auch in solchen verladen. Bei der Destillation müssen Druck und Temperatur genauestes eingehalten werden. Die gefahrlose Handhabung und Versendung ist heute durch Auswahl geeigneter Gefäßmaterialien und Zusatz von Stabilisierungsmitteln durchaus gesichert. 90prozentiges  $H_2O_2$  hat eine Dichte von 1,393, eine Dielektrizitätskonstante von 95 ( $0^\circ C$ ) und siedet unter Zersetzung bei  $140^\circ C$ .

Das Gebiet der organischen Elektrochemie — die in der Schweiz durch F. FICHTER eine so intensive und erfolgreiche Durchforschung erfuhr<sup>34</sup> — besitzt zweifellos erhebliche Entwicklungsmöglichkeiten, deren Durchführung in Amerika intensiver als in Europa betrieben wird<sup>35</sup>. Dort hat man technisch erstmalig 1937 (nach CREIGHTON) Zucker, vor allem Glucose, elektrolitisch zu den entsprechenden Alkoholen reduziert, vorwiegend in alkalischen Natriumsulfatlösungen — aber auch in schwach sauren (jedoch mit alkalischem Kathodenfilm<sup>36</sup>) an amalgamierten Bleikathoden und Alundindiaphragmen<sup>37</sup>. Die Produktion dieses ersten großtechnischen organisch-elektrochemischen Verfahrens beträgt einige hundert Monatstonnen.

#### Elektrometallurgie in schmelzflüssigen Elektrolyten

Die elektrolytische Gewinnung der Leichtmetalle im Schmelzfluß gehört neben den elektrothermischen Verfahren zu den größten Stromverbrauchern, und die sich schon vor Kriegsbeginn anbahnende Produktionssteigerung erreichte im Krieg ungewöhnliche Ausmaße, welche mit einigen Zahlen der Haupterzeuger (Amerika und Deutschland) belegt seien<sup>38</sup>. Diese Zahlen sind nicht absolut zuver-

lässig, sondern angenäherte Mittelwerte aus verschiedenen Angaben.

Deutschland stellte 1933 etwa 19 000 t Aluminium her, Amerika 39 000 t. 1939 hatte Deutschland seine Produktion auf 199 000 t erhöht, also verzehnfacht, seinen Anteil an der Weltproduktion von 13 auf 30 % erhöht und die amerikanische Produktion (1939: 149 000 t) überflügelt. Für Kanada lauten die Zahlen: 1933: 16 000 t, 1939: 75 000 t. 1943 produzierte Deutschland rund 270 000 t Al, Amerika aber 835 000 t (mit einem Stromverbrauch von fast 20 Md. kWh!) und Kanada 450 000 t. Die Weltproduktion 1943 lag in der Größenordnung von 2 Mill. t, fiel bis 1946 auf etwa 0,75 Mill. t und dürfte heute wieder fast 1 Mill. t betragen. Der im Hinblick auf die Kriegsvorräte, großen Schrottmengen und wegfallenden Kriegsbedarf nach Kriegsende vorauszu sehende Produktionsrückgang blieb wesentlich geringer als erwartet, weil sich für Aluminium immer weitere Verwendungsgebiete erschließen. In Deutschland ist das ursprüngliche Verbot der Aluminiumerzeugung inzwischen gelockert worden.

In der elektrolytischen (und elektrothermischen) Magnesiumerzeugung war Deutschland vor dem Krieg absolut führend und produzierte 1939 etwa 18 000 t (USA etwa 2500 t, Welterzeugung 1939 rund 30 000 t). Bis 1943 erhöhte sich die deutsche Magnesiumerzeugung auf 35—40 000 Jalrestonnen, während die amerikanische Produktion um fast das Hundertfache, also auf über 200 000 t — mit einem Stromaufwand von etwa  $5 \cdot 10^9$  kWh — gesteigert wurde! Im Nachkriegsdeutschland sind sämtliche Magnesiumwerke demontiert worden, so daß dort zurzeit keine Weiterproduktion möglich ist.

Aluminium wird heute im Prinzip noch nach der gleichen Methode gewonnen wie vor fünfzig Jahren. Freilich ist der Prozeß durch laufende technische und konstruktive Durcharbeitung wesentlich verbessert worden<sup>39</sup>, vor allem in bezug auf die Ver-

<sup>34</sup> FR. FICHTER, Organische Elektrochemie (Dresden 1942).

<sup>35</sup> Siehe z. B. SWANN, Trans. Electrochem. Soc. 69, 287 (1936), 77, 459 (1940), 88, 103 (1945); Univ. Illinois, Eng. Exper. Stat. Circ. Ser. No. 50 (1948); ROSSMANN, Trans. Electrochem. Soc. 84, 122 (1943); siehe auch Trans. Electrochem. Soc. 75, 289 ff. (1939); 77, 28 (1940), 79, 28 (1941), 80, 99 ff. (1941), und verschiedene Abhandlungen in Trans. Electrochem. Soc. 92 (1947).

<sup>36</sup> PARKER und SWANN, Trans. Electrochem. Soc. 92, 343 (1947).

<sup>37</sup> CREIGHTON, Trans. Electrochem. Soc. 75, 289 (1939); SWANN, Trans. Electrochem. Soc. 90, 8 (1946); TAYLOR, Chem. Met. Eng. 44, 588 (1937); CREIGHTON und HALES, USA-Pat. 2 458 895 (1949); SPIEGELBERG, USA-Pat. 2 457 933 (1949); SANDERS und HALES, J. Electrochem. Soc. 96, 241 (1949).

<sup>38</sup> Siehe hierzu: KLAGSBRUNN, Ind. Eng. Chem. 37, 608 (1945); HEAD, Eng. Min. J. 148, 89 (1947); v. MICKWITZ,

Chem. Ing. Techn. 21, 157 (1949); STRUSS, Chem. Ing. Techn. 21, 75 (1949); ferner: Ind. Eng. Chem. 37, 608 (1945).

<sup>39</sup> Neuere Übersichtsberichte: siehe z. B. CIOS Rep. XXV—17, XXXII—59, XXIV—22, XXIX—19; FIAT Final Rep. No. 524, 31, 993; BIOS Final Rep. No. 158, 974, 279; BIOS Misc. Rep. No. 5; SCHNEIDER Metall u. Erz 39, 5 (1942); SAGE, Metallurgia 35, 193 (1947); SULLIVAN, Min. & Metallurgy 28, 63 (1947); WELCH, Annu. Rep. Progr. Chem. 43, 133 (1947) [auch Tonerdegewinnungsmethoden]; VON ZEERLEDER, Chimia 2, 69 (1948) [schweizerische Al-Erzeugung]; RAMUZ, Chimia 2, 75 (1948); FRARY, J. Electrochem. Soc. 94, 31 (1948); FISCHER, Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939—1946, 27, V, 286 (1948); weitere, auch über die theoretischen Vorgänge: siehe z. B. GRÜNERT, Z. Elektrochem. 48, 393 (1942); PEARSON und WADINGTON, Disc. Trans. Faraday Soc. 1, 307 (1947); FISCHER, Angew. Chem. B 20, 17 (1948); PIONTELLI, Chim. e Ind. (Milano) 22, 501 (1940); TREADWELL und TEREBESI, Helv. Chim. Acta 16, 922 (1933); TEREBESI, Helv. Chim.

ringerung von Wärmeverlusten, bessere Beherrschung des Anodeneffekts, Abziehen des Aluminiums aus dem Bad, Erhöhung der Badbelastbarkeit, Einführung der SÖDERBERG-Elektrode, Verbesserung des Reinheitsgrades von Ausgangsmaterialien, Kohlelektroden usw. Nach wie vor ist der elektrische Energiebedarf der Aluminiumerzeugung ein sehr gewichtiger Faktor; man muß für mittlere Ofengrößen noch mit 20 000 kWh/t, für die größten Einheiten mit 18 000 kWh/t rechnen. Ferner benötigt man für 1 t Aluminium rund 2 t Tonerde (zu deren Erzeugung 4 t Bauxit verarbeitet werden müssen), etwa 600 kg Elektrodensubstanz und etwa 80 kg Kryolith. Die Badtemperatur beträgt 950–1000 °C, die Badspannung 5–6,5 V. Die Badbelastungen sind stark in die Höhe getrieben worden; es gibt heute Öfen mit SÖDERBERG-Elektroden von 60 000 A, und versuchsweise ist man schon mit 100 000 A gefahren. Die verbesserte Technik der Aluminiumöfen erlaubt die Gewinnung eines Metalls von 99,8 % Reinheitsgrad. Zur Herstellung eines noch reineren Aluminiums raffiniert man nach dem bekannten Dreischichtenverfahren und kann damit Reinheitsgrade bis zu 99,998 %<sup>40</sup> erzielen. Ein solches Aluminium ist für sich und als Legierungsbestandteil von hervorragender Qualität, wobei noch seine Oberflächenstruktur eine wichtige Rolle spielt<sup>41</sup>. Wegen des höheren Preises werden häufig Werkstücke nur mit Reinaluminium plattiert. Auf die mannigfachen Verfahren der Aufarbeitung von großen Mengen Aluminiumschrott, die vor allem in Deutschland im Zweiten Weltkrieg zu größter technischer Bedeutung gelangte, und die Methoden zur Weiterverarbeitung von thermisch erzeugten Aluminiumlegierungen auf Reinaluminium kann hier nicht eingegangen werden<sup>42</sup>; von besonderem Interesse sind dabei die neue-

ren Methoden, Fremdmetalle durch Quecksilber unter Druck herauszulösen<sup>42 a</sup>.

Seit der Einführung der kontinuierlichen SÖDERBERG-Elektroden als Anode in der Aluminiumelektrolyse vor etwa fünfundsiebzig Jahren sind deren Dimensionen und konstruktive Durchbildung dauernd verbessert worden. Die jetzt meist rechteckigen Elektroden werden bis zu Belastungen von 60 000 A, versuchsweise bis 100 000 A gebaut und enthalten

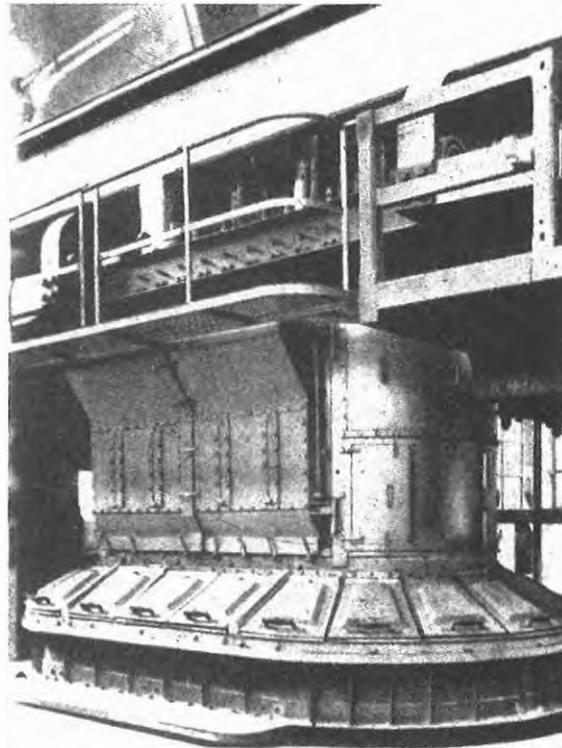


Abb. 1

Acta 18, 166 (1934); TREADWELL und COHEN, Helv. Chim. Acta 22, 1341 (1939); TREADWELL, Schweiz. Arch. 6, 69 (1940).

<sup>40</sup> GINSBERG, Aluminium 23, 131 (1941); RÖNTGEN, Aluminium 23, 121 (1941); GRUBE und HANTELMANN, Z. Elektrochem. 48, 399, 469 (1942); FIAT Final Rep. No. 524, 32; 907; WAHRER, Z. Erzbergbau u. Metallhüttenwesen 1, 251 (1948); VON ZEERLEDER (Referat), Chimia 3, 152 (1949); Aluminium-Industrie AG.: Schweiz. Pat. 239 056, 241 459.

<sup>41</sup> VON ZEERLEDER, Technologie der Leichtmetalle (Zürich 1947); ZURBRÜGG, Chimia 1, 74 (1947); STREICHER, J. Electrochem. Soc. 93, 285 (1948), 96, 170 (1949) [Auflösung von Handelsaluminium]; STRAUMANIS und BRAKSS, J. Electrochem. Soc. 96, 21 (1949) [Auflösung von reinstem Aluminium in Laugen]; CHAUDRON, Helv. Chim. Acta 31, 1553 (1948); über das neue Sinteraluminiumpulver («SAP») der Aluminium-Industrie AG.: Schweiz. Pat. 250 118, 259 878, siehe auch Techn. Rdsch. Nr. 36, 19 (1948).

<sup>42</sup> RÖNTGEN, Aluminium 23, 121 (1941); Referat über deutsche Arbeitsmethoden: Chimia 1, 184 (1947); SCHNEIDER, Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939 bis 1946, 27, V, 299 (1948); Metall (Berlin) 3, 1, 10 (1949); ferner: Metal Ind. 69, 220, 235 (1946); WADDINGTON (Referat), Nature 164, 435 (1949) [Möglichkeiten zur physikalischen Aufarbeitung].

neuerdings die Stromzuführungsstangen in die zu brennende Elektrodenmasse in senkrechter Anordnung. Die großen SÖDERBERG-Öfen werden auch in geschlossener Bauweise verwendet<sup>43</sup> (siehe Abb. 1, entnommen aus <sup>44</sup>), wodurch die lästigen Gase von Fluor, Kohlenoxyd und Teerdämpfe (vom Backen der Elektrodenmasse) weder in den Elektrolyse-raum noch in die Umgebung gelangen. In einem Wäscher befreit man die Abgase von ihren schädlichen Bestandteilen und gewinnt gleichzeitig Flugstaub zurück. Eine neuere Zusammenstellung über die Vorzüge neuerzeitlicher SÖDERBERG-Elektroden findet sich bei SEM, SEJERSTAD und BÖCKMANN<sup>44</sup>. Man kann in großen Öfen mit einem Energiebedarf von

<sup>42 a</sup> SCHMIDT, Metall 3, 10 (1949); MESSNER, Metall 3, 14 (1949); HOHN, siehe <sup>8</sup>, S. 106.

<sup>43</sup> VON ZEERLEDER, Chimia 2, 72, Abb. 4 (1948).

<sup>44</sup> SEM, SEJERSTAD und BÖCKMANN, J. Electrochem. Soc. 94, 220 (1948); CHRISTIANSEN und YDSTIE, J. Iron Steel Inst. (London) 162, 98 (1949); siehe auch FRARY<sup>30</sup>.

18 000 kWh/t Al rechnen und hofft, diesen in günstigsten Fällen bis auf 15 000 kWh reduzieren zu können. Um die noch relativ ungünstige Energieausbeute zu steigern, müßte man die Wärmeisolation der Öfen verbessern und könnte dadurch mit geringerem Anoden-Kathoden-Abstand und damit niedrigerer Badspannung arbeiten. Da aber damit die Stromausbeute sinkt, kann man den Spannungsabfall nur durch Herabsetzung der Stromdichte verkleinern, was andererseits eine Vergrößerung der Öfen bedeutet. Solche Versuchsöfen mit niedriger Stromdichte haben eine Badspannung von nur 4 V, die eventuell noch weiter herabgesetzt werden kann, womit eine wesentliche Erhöhung der Energieausbeute verbunden sein würde.

Die Unterteilung der Elektrolyse in viele Einzelöfen, der starke Elektrodenverbrauch, die hohe Arbeitstemperatur und die erheblichen Aufarbeitungskosten für das Ausgangsmaterial waren seit langem ein Anreiz zur Erprobung anderer Gewinnungsmethoden für Aluminium, ohne daß sich bisher eine günstige Lösung gefunden hätte. Die direkte thermische Reduktion von Tonerde ließ sich nicht realisieren (siehe Abschnitt «Elektrothermische Verfahren»). Naheliegender ist der Versuch, Aluminium durch Schmelzflußelektrolyse von Aluminiumchlorid/Natriumchlorid-Gemischen zu gewinnen, weil man so in viel niedrigeren Temperaturgebieten ohne merklichen Elektrodenverschleiß arbeiten und mit dem gleichzeitig entstehenden Anodenchlor unreine Aluminiumverbindungen billig zu  $\text{AlCl}_3$  aufschließen könnte. Doch sind bis zur technischen Durchführung dieses Verfahrens große Schwierigkeiten zu überwinden, die durch die Hygroskopizität des  $\text{AlCl}_3$  und andere Faktoren bedingt sind, wie dies auch vom Verfasser in eigenen (unveröffentlichten) Versuchsreihen festgestellt wurde. Besonders nachteilig wirkt sich aus, daß die Stromdichte im Interesse einer guten Abscheidungsform nur relativ niedrig ist. Viele Arbeiten und halbtechnische Versuche — auch in der Schweiz — sind dazu durchgeführt worden, ohne daß es bisher zu einer technischen Anwendung gekommen wäre. Andererseits haben in neuester Zeit FINK und SOLANKI<sup>45</sup> laboratorienmäßig in einer wertvollen Arbeit Fortschritte bei der Elektrolyse einer  $\text{AlCl}_3/\text{NaCl}$ -Mischung im molaren Verhältnis 1 : 1 erzielt, wobei sie als Gefäß- und gleichzeitig Kathodenmaterial Nickel verwendeten. Bei einer Arbeitstemperatur von 400 °C, einer Kathodenstromdichte von 10 A/dm<sup>2</sup>, Badspannung 5–6 Volt und Hartkohleanoden erhielten sie ein sehr reines Aluminium mit 90 % Stromausbeute und einem Energieaufwand von 19·7 kWh/kg Al. Der Verbrauch an Anodenmaterial war praktisch gleich Null.

<sup>45</sup> FINK und SOLANKI, Trans. Electrochem. Soc. **91**, 203 (1947).

Kurz erwähnt werden soll noch, daß die anodische Oxydation des Aluminiums («Eloxierung» usw.) grundlagenmäßig und technisch weiterhin entwickelt worden<sup>46</sup> und die Struktur der Deckschichten mit verschiedenen Methoden weiter erforscht worden ist<sup>47</sup>, auch der Färbvorgang der erzeugten Schichten<sup>48</sup>. Eine bemerkenswerte Arbeit über das «Ematal-Verfahren», bei welchem während der Schichtbildung wasser- und säureunlösliche weiße Pigmente, vorzugsweise Titandioxyd, eingelagert werden und zu opaken deckenden Schichten führen, ist von VON ZEERLEDER und HÜBNER durchgeführt worden<sup>49</sup>, wobei die Eigenschaften der Schicht in Abhängigkeit von der Formierungsspannung und der Elektrolytzusammensetzung kritisch untersucht werden. Eine neuere Arbeit über die anodische Oxydation von Aluminiumdrähten und Streifen findet sich bei PULLEN<sup>50</sup>.

Bei der elektrolytischen Herstellung von Magnesium ist vor allem das interessante, in größtem Maßstabe durchgeführte Verfahren zu erwähnen, als Rohstoffquelle für das Magnesium Seewasser zu verwenden, wie es besonders im Dow-Prozeß in Texas betrieben wird<sup>51</sup>. Die Schwierigkeiten der Behandlung so großer Mengen verdünnter Ausgangslösungen — das Seewasser enthält nur etwa 0,13 % Mg, dessen Gewinnung nur durch die sehr geringe Löslichkeit von Magnesiumhydroxyd ermöglicht wird, — sind überwunden. In Texas wird aus dem gefilterten Seewasser mit überschüssigem Calciumhydroxyd (aus calcinierten und dann abgelöschten Austernschalen)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ausgefällt, eingedickt und abfiltriert. Das Hydroxyd wird dann mit Salzsäure

<sup>46</sup> JENNY, Die elektrolytische Oxydation des Aluminiums und seiner Legierungen (Dresden und Leipzig 1938); EDWARDS, Trans. Electrochem. Soc. **81**, 341 (1942); HERINGUEL und SEGOND, Metal Ind. (London) **70**, 3 (1947); SCHENK, Werkstoff Aluminium und seine anodische Oxydation (Francke, Bern 1948).

<sup>47</sup> LIECHTI und TREADWELL, Helv. Chim. Acta **30**, 1204 (1947); TREADWELL und OBRIST, Helv. Chim. Acta **24**, 998 (1941), **26**, 1816 (1943); KRONSBEIN, J. Electrochem. Soc. **94**, 353 (1948); HUBER, Helv. Chim. Acta **28**, 1416 (1945); Chimia **2**, 121 (1948); J. Coll. Sci. **3**, 197 (1948); HUBER und GANGLER, Experientia **3**, 277 (1947); MASON und SLUNDER, Ind. Eng. Chem. **39**, 1602 (1947); HASS, Z. anorg. allg. Chem. **254**, 96 (1947); BURWELL und MAY, J. Electrochem. Soc. **94**, 195 (1948); über das anodische Verhalten von Cu in NaOH: siehe FEITKNECHT und LENEL, Helv. Chim. Acta **27**, 775 (1944).

<sup>48</sup> GILL, Metal Ind. (London) **70**, 286, 340 (1947); COLEGATE, Metal Treatment **13**, 48, 248 (1947).

<sup>49</sup> VON ZEERLEDER und HÜBNER, Chimia **3**, 77 (1949); über Zusatz kleiner Mengen  $\text{BeSO}_4$ : siehe PIATTI, Schweiz. Pat. 240 467 (1946).

<sup>50</sup> PULLEN, Electroplating **3**, 3 (1949).

<sup>51</sup> SCHAMBRA, Trans. Amer. Inst. Chem. Eng. **41**, 35 (1945); SHIGLEY, Amer. Inst. Min. Met. Eng. Techn. Publ. 1845 (1949); Sammelreferat, auch über andere Mg-Gewinnungsverfahren: siehe WELCH, Annu. Rep. Progr. Chem. **43**, 129 (1947).

in das Chlorid übergeführt. Dieses liefert nach verschiedenen Zwischenoperationen schließlich ein Endprodukt von der ungefähren Zusammensetzung  $MgCl_2 \cdot 1,5H_2O$ , welches den Elektrolysezellen direkt zugeführt wird. Dort wird die Elektrolyse bei  $700-750^\circ C$  unter Zusatz von  $CaCl_2$  und  $NaCl$  durchgeführt und Magnesium von mindestens 99,9 % Reinheitsgrad gewonnen. Das anodisch entstehende Chlor wird mit Dampf und Naturgas in  $HCl$  verwandelt, welches in den Prozeß zur Umwandlung von Magnesiumhydroxyd in Chlorid zurückwandert.

Bei einer Variante des *Dow*-Prozesses<sup>52</sup> wird das  $Mg(OH)_2$  aus Seewasser mit calciniertem und gelöschtem Dolomit, also einer Mischung von Calcium- und Magnesiumhydroxyd, gefällt. Dabei wird der Magnesiumanteil des Dolomits mit dem aus dem Seewasser gefällten  $Mg(OH)_2$  zurückgehalten und somit nutzbar gemacht. In England befinden sich auf dieser Grundlage zwei größere Anlagen in West Hartlepool und Cumberland, wo Magnesia einmal als Ausgangsprodukt für zu elektrolysierendes  $MgCl_2$ , zum anderen für feuerfeste Magnesitsteine hergestellt wird<sup>53</sup>.

Dolomit ist ja überhaupt ein wichtiges Ausgangsprodukt für die Magnesiumgewinnung (auch die elektrothermische) — nur einzelne Magnesiumgewinnungsanlagen, wie z.B. Wintershall in Deutschland, verwendeten noch Carnallit. Die Verarbeitungsmethoden weisen verschiedene Varianten auf. Man kann den gebrannten Dolomit mit  $MgCl_2$ -Lauge zu  $MgO$  und  $CaCl_2$  umsetzen, das  $MgO$  mit weiterer  $CaCl_2$ -Lauge zu Magnesiumoxychlorid und dieses in Form von Preßlingen mit dem bei der nachfolgenden Elektrolyse anfallenden Anodenchlor in wasserfreies  $MgCl_2$  umwandeln. Eine neuere Variante der Dolomitverarbeitung<sup>54</sup> behandelt das durch Calcinieren und Ablöschen erhaltene Gemisch von Calcium- und Magnesiumhydroxyd durch Kochen mit einer Lösung von Ammonchlorid, wobei nur Ca als Chlorid in Lösung geht,  $Mg(OH)_2$  nicht. Letzteres wird dann durch Erhitzen in  $MgO$  übergeführt und in Chlorid wie beim *Dow*-Prozeß umgewandelt. Man kann auch das Gemisch von  $Mg(OH)_2$  und  $CaCl_2$  durch Einleiten von  $CO_2$  in  $CaCO_3$  und  $MgCO_3$  umsetzen.

Auch Magnesiumeisensilikate sind in den USA als Rohstoffe für die Mg-Erzeugung verwendet worden. Man extrahiert Mg und Fe durch Einwirkung von 20prozentiger Salzsäure bei  $90-110^\circ C$  und trennt dann das Magnesium vom Eisen.

In den USA werden für die Elektrolyse hauptsächlich zwei Zellentypen verwendet. Die *M.E.L.*-

Zellen der *Magnesium Electron Limited* arbeiten mit wasserfreiem  $MgCl_2$ , die *Dow*-Zellen mit  $MgCl_2 \cdot 1,5H_2O$ . Die außerordentliche Entwicklung bei der *Dow-Chemical Company* auf diesem Gebiet schildert HUNTER<sup>55</sup>, die deutsche findet sich in CIOS- und BIOS-Berichten niedergelegt<sup>56</sup>. In Deutschland wurden die größten Elektrolysezellen im allgemeinen mit 23 000—32 000 A belastet, in den USA bis zu 55 000 A. Eine neue Zelle mit kleinem Elektrodenabstand von nur 2,5 cm und entsprechend geringerer Badspannung und Energieverbrauch beschreibt HUNT<sup>57</sup>. Diese Zelle arbeitet mit 10 000 A Belastung, wird auf 30 000 A erweitert, und liefert ein 95prozentiges Anodenchlor.

Im Zweiten Weltkrieg ging der Magnesiumbedarf sprunghaft in die Höhe (in den USA wurden übrigens bedeutende Mengen Magnesium für Brandbomben verwendet, in Deutschland waren die *Junkers-Werke* und daneben das *Volkswagenwerk* die größten Mg-Verbraucher). Die Magnesiumproduktion ist seit Kriegsende erheblich reduziert worden. Die zukünftige Entwicklung wird stark von der weiteren Durchbildung und Verbesserung der Magnesiumlegierungen abhängen<sup>58</sup>. Wichtig geworden sind hier Zulegierungen von Cer bzw. Cer-Zink<sup>59</sup> und vor allem von Zirkon. Zirkon übt in Magnesium und Magnesiumlegierungen einen bedeutenden Kornverfeinerungseinfluß aus<sup>60</sup>. Man erhält Werkstoffe von hoher Plastizität — daher gut zum Weiterverarbeiten durch Kneten, auch für direktes Walzen aus dem Guß — und Druckdichtheit; durch geeignete Wärmebehandlung erhält man hohe Streckgrenzen. Da das Legieren mit Zirkon gleichzeitig aus dem Schmelzfluß gewisse Begleitelemente ausfällt, so zeigen die Zirkon-Magnesium-Legierungen auch eine ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit; sie sind vor allem unempfindlich gegen Spannungskorrosion.

Weitere Mittel zur Kornverfeinerung für Magnesiumgußlegierungen sind Überhitzung, Behandlung mit Chlor, anorganischen und organischen Chloriden und anderen organischen Stoffen<sup>61</sup>.

Für den Oberflächenschutz von Magnesium ist neben den üblichen Mitteln (Chromat bzw. Bichromat) der sogenannte «Flussal»-Prozeß der *I.G. Farben* zu erwähnen, bei dem das Metall in 40prozentiger  $NH_4HF_2$ -Lösung bei Stromdichten von  $20 A/dm^2$  und Spannungen bis zu 220 V elektrolysiert und der

<sup>55</sup> HUNTER, J. Electrochem. Soc. **93**, 4 N (1948).

<sup>56</sup> Siehe z. B. BIOS Misc. Rep. No. 5; CIOS Final Rep. XXIV—22.

<sup>57</sup> HUNT, J. Electrochem. Soc. **94**, 151 (1948).

<sup>58</sup> BECK, Die Technologie des Magnesiums und seiner Legierungen (1939); VON ZEERLEDER, Technologie der Leichtmetalle (Zürich 1947).

<sup>59</sup> McDONALD, Metal Progr. **52**, 243 (1947).

<sup>60</sup> SAUERWALD, Z. anorg. allg. Chem. **255**, 212 (1947); Technik **4**, 201 (1949); Z. Metallkde. **40**, 41 (1949).

<sup>61</sup> SIEBEL, Metall, 357 (1948).

<sup>52</sup> TEED, Bull. Inst. Min. Met. No. 479, 25 (1946).

<sup>53</sup> Siehe Techn. Rdsch. Nr. 21 (1949).

<sup>54</sup> AVERY und EVANS, Amer. Inst. Min. Met. Eng. Techn. Publ. 1829 (1945).

entstehende Überzug durch Eintauchen in eine 2prozentige  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung abgedichtet wird.

Gegenüber Aluminium und Magnesium spielt die elektrolytische Gewinnung anderer Metalle im Schmelzfluß nur eine untergeordnete Rolle. Immerhin hat die elektrolytische Erzeugung von Natrium mengenmäßig die Nickelproduktion überholt. Im Gegensatz zu der früheren Verwendung von  $\text{NaOH}$  als Elektrolyt geht man heute allgemein von dem billigeren geschmolzenen Kochsalz trotz dessen höheren Schmelzpunktes aus. Dabei gewinnt man gleichzeitig das Anodenchlor. Das auf analoge Weise erzeugte teurere Kalium wird in wesentlich geringeren Mengen produziert. Über die Fortschritte der Natriumgewinnung, auch in Deutschland, unterrichten verschiedene Berichte<sup>62</sup>. Die Downs-Zellen, welche die Degussa nach verbesserten Du-Pont-Patenten betrieb, verwendeten einen Elektrolyten von 58 %  $\text{CaCl}_2$  und 42 %  $\text{NaCl}$  bei 585—590 °C, die Spannung beträgt 7,8—8,0 V, die Stromausbeute 78 %. Die Zellenbelastung betrug 24 000, in einzelnen Fällen 32 000 A, es wurden Graphitanoden und Stahlkathoden verwendet. 24 Zellen von 24 000 A lieferten monatlich 250 t Natrium und 385 t Chlor. Von Interesse sind auch die Verfahren zur Herstellung einer Blei-Natrium-Legierung, welche direkt auf das in größten Mengen benötigte Bleitetraäthyl verarbeitet werden kann nach



Man erhält praktisch aus 1360 kg  $\text{PbNa}$  (mit 10 % Na) bis zu 460 kg Tetraäthylblei. Durch Einleiten von Dampf in die geschmolzene Legierung kann man ferner eine hochkonzentrierte Natronlauge herstellen und das Blei zurückgewinnen. Schließlich wurde auch Natrium durch Elektrolyse von Natriumamalgam aus der Chloralkalielektrolyse (als Anode) hergestellt, wozu bei einer Temperatur von 250 °C Elektrolyte von beispielsweise 53 %  $\text{NaOH}$ , 28 %  $\text{NaBr}$  und 19 %  $\text{NaJ}$  Verwendung fanden.

Natrium wird sowohl metallisch in der organischen und anorganischen synthetischen Chemie, wie auch in seinen Verbindungen, z. B.  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaCN}$ ,  $\text{NaNH}_2$  und Natriumhydrid, in großem Umfange verwendet. Seine hervorragende elektrische Leitfähigkeit und die thermischen Eigenschaften erschließen dem Natriummetall neue Anwendungsgebiete, wie z. B. als Wärmeaustausch- bzw. Kühlmittel bei Ventilen großer Flugzeugmotoren usw.; weitere Anwendungen siehe GILBERT<sup>62</sup>.

Beryllium<sup>63</sup> wird heute nicht mehr wie früher aus seinem Fluorid, sondern aus dem Chlorid im Gemisch mit  $\text{NaCl}$  durch Schmelzflußelektrolyse bei

<sup>62</sup> FIAT Final Rep. No. 819, 820, 830; siehe auch GILBERT, Chem. Eng. News 26, 2604, 2660 (1948).

<sup>63</sup> BIOS Final Rep. No. 945, 158; FIAT, Final Rep. No. 522; TIEN, Trans. Electrochem. Soc. 89, 239 (1946).

350—400 °C in Nickelbehältern, die gleichzeitig als Kathode dienen, gewonnen, wobei als Anodenmaterial Graphit Verwendung findet. In Deutschland wurde Beryllium fast ausschließlich von der Degussa in Frankfurt und Rheinfelden hergestellt. Seine Verarbeitung zu wertvollen Legierungen erfolgte in erster Linie durch Heraeus und die I.G. Farben, letztere stellte vor allem Leichtmetalllegierungen her (z. B. «Hydronalium 511» mit 0,2 % Be, 5 % Mn, 1 % Si, 0,3 % Mg, 0,15 % Ti, Rest Al, welches ausgezeichnete Verwendung für luftgekühlte Zylinderköpfe fand). Bekannt sind die vorzüglichen Eigenschaften von Cu-Be-Legierungen<sup>64</sup>, welche man übrigens auch direkt durch Reduktion vom Berylliumoxyd mit Kohle bei Gegenwart von feinverteiltem Kupfer herstellen kann<sup>65</sup>. Neuerdings wird Beryllium auch durch Reduktion von Berylliumfluorid mit Magnesium gewonnen<sup>66</sup> (auch Ca und Na<sup>67</sup>). Man erhält dabei Metall mit weniger als 0,1 % Mg, daneben bis zu 0,1 % Al und Fe und wenige Hundertstelprozente Si, Cu und Mn. Be-Al-Legierungen kann man nach einem Degussa-Verfahren durch thermische Reduktion von Berylliumchlorid mit Natrium in Gegenwart von Al herstellen. Über Al-Be-Cu-Legierungen siehe HARRINGTON<sup>68</sup>.

Von Bedeutung sind die Arbeiten, Beryllium aus anderen Metallen duktiler als bisher abzuschneiden. Dies ist z. B. auch wichtig für die Uranpile, um bei höheren Temperaturen die Uranstäbe besser vor Korrosion zu schützen.

Calcium gewinnt man durch Elektrolyse von geschmolzenem Calciumchlorid, neuerdings auch durch Reduktion von  $\text{CaO}$  mit Al in Vakuumöfen bei 1200 °C<sup>69</sup>. Man verwendet Calcium als Legierungskomponente, ferner als Reduktions- und Entschwefelungsmittel, auch als Härtemittel für Blei. Als Reduktionsmittel wird auch Calciumwasserstoff verwendet.

Man hat auch versucht, Mangan durch Schmelzflußelektrolyse zu gewinnen. Man benutzt dazu flüssige Kathoden aus geschmolzenem Zinn oder auch Zink und trennt aus der erhaltenen Legierung das Mangan durch Destillation ab<sup>70</sup>.

Die Schmelzflußelektrolyse ist schließlich noch von Bedeutung für die Herstellung von pulverförmigen Metallen<sup>71</sup> als Ausgangsmaterial für die Pulvermetallurgie.

<sup>64</sup> KAWIECKI, Trans. Electrochem. Soc. 89, 229, 235 (1946).

<sup>65</sup> KJELGREN, Trans. Electrochem. Soc. 89, 250 (1946).

<sup>66</sup> KJELGREN, J. Electrochem. Soc. 93, 122 (1948).

<sup>67</sup> TIEN, Trans. Electrochem. Soc. 89, 241 (1946).

<sup>68</sup> HARRINGTON, Modern Metals 2, 18 (1946).

<sup>69</sup> Physikalisch-chemische Eigenschaften: siehe EVERTS und BAGLEY, J. Electrochem. Soc. 93, 265 (1948).

<sup>70</sup> CARTWRIGHT und RAVITZ, Trans. Electrochem. Soc. 89, 373 (1946).

<sup>71</sup> KROLL, Trans. Electrochem. Soc. 87, 551 (1945); ANDRIEUX, J. Four Electr. 57, 26 (1948).

## Chemie-Ingenieur

Der Weg eines chemischen Verfahrens vom Laboratorium in den chemischen Großbetrieb geht in der Regel über eine Zwischenapparatur im «halbtechnischen» Maßstab. Aus den Erfahrungen mit dieser Apparatur erfolgt — manchmal erst nach Jahren — die Übertragung ins Große. Der großtechnische Betrieb stellt an den Verantwortlichen ganz andere Anforderungen als das Laboratorium. Der Chemiker muß in diesem Falle Gebiete beherrschen, die in das Fach des Thermodynamikers, Maschinen- und Elektroingenieurs gehören; ist der Verantwortliche ein Ingenieur, so wird er das Problem nur bei Beherrschung der chemischen und physikalisch-chemischen Grundgesetze mit Erfolg lösen können. Im Hinblick auf die zunehmende Bedeutung der Verfahrenstechnik für die chemische Industrie stellt sich die Frage nach der Ausbildung von Chemiker und Ingenieur für die Zwecke der chemischen Industrie. In Amerika wurde diese Frage durch die Ein-

führung des «Chemical-Engineer»-Studiums beantwortet, worüber Prof. A. L. BADGER, ein Begründer und Förderer dieser Studienrichtung, im Kreise der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie berichtet hat (Chimia 2, 278, 1948). Auf dem Internationalen Kongreß für Ingenieur-Ausbildung, der im August 1947 in Darmstadt durchgeführt wurde, war eines der Hauptthemen die Frage der Ausbildung von Ingenieuren für die chemische Industrie (Angew. Chem. B 20, 97, 1948). Auch die Vereinigung ehemaliger Chemiestudierender der Universität Basel befaßte sich am 17. Juni 1949 an einer Diskusstagung mit dieser Frage. In dieser und in der folgenden Nummer bringen wir die bei diesem Anlaß von den Herren Ing. J. BEGLINGER und Dr. W. FLÜGEL gehaltenen Vorträge. Damit möchten wir die Diskussion über den ganzen Fragenkomplex eröffnen. Wir würden es daher sehr begrüßen, weitere Äußerungen aus Industrie- und Hochschulkreisen zu erhalten.

Redaktion

### Grundsätzliche Stellungnahme

Von J. BEGLINGER, dipl. Ing., Basel

In dem bekannten Werke «Der Chemie-Ingenieur» (herausgegeben von A. EUCKEN und M. JAKOB) steht am Schluß des Vorwortes von Band I:

«... Wer die chemische Technologie in diesem Sinn versteht und betreibt (nämlich nach welchen physikalischen Prinzipien die Reaktionen am besten in die Wege zu leiten und durchzuführen sind und welche Mittel die Physik an die Hand gibt, die Vorgänge im Betrieb zu kontrollieren und zu regulieren), sei er ursprünglich Chemiker, Ingenieur oder Physiker, wirkt als Chemie-Ingenieur.»

Diese Definition über das Wirken als Chemie-Ingenieur erscheint uns zutreffend und soll den nachfolgenden Ausführungen zugrunde gelegt werden. Allerdings haftet ihr vorerst noch der Schönheitsfehler an, daß nur das **Wirken** und nicht auch der **Titel** — falls ein solcher überhaupt wünschenswert oder notwendig erscheint — festgelegt wird, ebensowenig wird darauf Wert gelegt, ob der Titelanwärter von Hause aus Chemiker, Ingenieur oder Physiker ist. Darnach ist nicht das Studium für ihn maßgebend, sondern die Tätigkeit im Betrieb, und diese um so mehr, je besser er die Anforderungen seines Betriebes und die entsprechenden Zweige der chemischen Technologie kennt, eventuell je längere Erfahrung ihm zur Verfügung steht.

Im Gegensatz dazu steht die nach deutschem Sprachgebrauch vertretbare und tatsächlich auch in Industriekreisen vertretene Auffassung, daß unter einem Chemie-Ingenieur ein **Ingenieur** zu verstehen sei, der seine Ausbildung an einer Technischen Hochschule für Ingenieurwesen geholt, und sich im Laufe des Studiums für die Praxis in der chemischen Industrie spezialisiert hat (man denke an einen Bau-,

Maschinen- oder Elektro-Ingenieur). Eine solche Fakultät für Chemie-Ingenieur-Wesen existiert bis heute z. B. an der Eidgenössischen Technischen Hochschule, wie an den meisten Technischen Hochschulen des europäischen Auslandes noch nicht, ebensowenig wird ein entsprechender Titel durch Ausstellung eines Diploms verliehen. Dieser Umstand wird in Kreisen der chemischen Industrie als Lücke empfunden, und es sind unseres Wissens Bestrebungen im Gange, diese durch Schaffung einer entsprechenden Abteilung zu schließen.

Welches sind nun die Anforderungen, die die chemische Industrie an den Chemie-Ingenieur stellt? Nach der von uns akzeptierten Definition ist es in erster Linie die **chemische Technologie** in Theorie und Praxis, die das Wirkungsfeld des Chemie-Ingenieurs beherrscht. An sich so alt wie die Chemie selbst und ursprünglich allein vom Chemiker betrieben, hat sie mit der Entwicklung der chemischen Industrie immer mehr von den Erkenntnissen der Ingenieurtechnik und der Physik Gebrauch gemacht und wird dies nach den neuesten physikalischen Errungenschaften in weitvermehrtem Maße tun müssen.

Nimmt man einschlägige Literatur über Chemie-Ingenieur-Wesen und chemische Technologie zur Hand, so wird man feststellen müssen, daß ein ganz beträchtliches Maß an mathematisch-physikalischem Wissen zum Verständnis des gebotenen Stoffes vorausgesetzt wird. Daneben gibt es selbstverständlich auch Gebiete, die auf reiner Empirie beruhen, ebenso solche, die dem Chemiker oder Ingenieur auch ohne Spezialstudien bekannt sind. In der chemischen Technologie begegnen sich Chemiker, Ingenieur und Physiker, wobei von Fall zu Fall der eine vom andern eine Anleihe wird machen müssen.

Wie soll und kann sich derjenige, der als Chemie-Ingenieur wirken will, die von ihm geforderten Kenntnisse, vorab in chemischer Technologie, aneignen?

1. An den einschlägigen Lehranstalten wird eine Fakultät mit eigenem Lehrprogramm für Chemie-Ingenieur-Wesen eröffnet. Auf diesem Wege ist in Amerika der «Chemical-Engineer» geschaffen worden, nach Professor BADGER<sup>1</sup>:

«... ein Ingenieur, der neben seiner regelmäßigen Ingenieurausbildung auch noch eine Ausbildung in Chemie erhält, ... der aber Ingenieur ist und bleibt.» Als Beweis für diese Behauptung schreibt Professor BADGER: «Der Chemiker arbeitet im Labor, der Ingenieur im Betrieb.» (Diese Auffassung deckt sich mit dem eingangs definierten Wirken als Chemie-Ingenieur, steht aber mit der Auffassung im deutschen Sprachgebiet in gewissem Widerspruch.) Der «Chemical-Engineer» nimmt nach den Lehrplänen der amerikanischen Lehranstalten eine Mittelstellung zwischen Chemiker, Ingenieur und Physiker ein, und es ist nicht zu bestreiten, daß eine Verständigung zwischen Vertretern dieser drei Berufsgruppen über den «Chemical-Engineer» gewisse Erleichterungen bietet.

Dieser «Chemical-Engineer» ist durch seinen Studiengang und seinen Titel zu einem Spezialisten gestempelt, was in Amerika mit seiner etwas anders gearteten Industrie seine Berechtigung haben mag.

Die Einführung eines solch neuen Spezialistentums schon an der Hochschule hat aber u. E. nur dann eine Berechtigung, wenn keine andern Wege zum Ziele führen. Es ist doch auch in andern akademischen Berufen üblich, daß die Spezialisierung auf irgendein Gebiet im Rahmen des Normalstudiums durch freiwilliges Zusatzstudium je nach Eignung und Neigung oder im Laufe der Praxis erfolgt, ohne daß es notwendig erscheint, für dieses Spezialgebiet gerade eine neue Fakultät zu eröffnen. Vorbedingung hierfür ist eine allgemeine Berufsbildung, die es ermöglicht, durch Studium von Spezialliteratur oder durch praktische Betätigung tiefer in ein gegebenes Problem einzudringen.

2. Der bisher in der einheimischen Industrie eingeschlagene Weg ist der, daß der Chemiker, Ingenieur oder Physiker mit voller Berufsausbildung in die Industrie eintritt und für Chemie-Ingenieur-Wesen schlechter vorbereitet sein mag als der amerikanische «Chemical-Engineer». Immerhin dürften durch die hohen Anforderungen unserer Maturitätsanstalten und der Hochschulen die Absolventen der drei Fachrichtungen befähigt sein, sich in die ihrer Grundausbildung nächstliegenden Zweige des Chemie-Ingenieur-Wesens im Laufe der Praxis einzuarbeiten, so daß nach einer gewissen «Anlauf-

zeit» eine Verständigung der drei für das Chemie-Ingenieur-Wesen in Betracht kommenden Berufsgruppen durchaus möglich ist. Dann kann aber jeder Vertreter der drei Berufsgruppen in seinem eigenen Gebiete ganze Arbeit leisten und nach Bedarf sich von den andern Berufsrichtungen beraten lassen.

Diese «Anlaufzeit» kann eventuell kurz sein, sofern der als Chemie-Ingenieur Wirkende ein eng begrenztes Gebiet zu bearbeiten hat, sie kann sich jedoch auf viele Jahre erstrecken, wenn die Probleme immer anderer Natur sind. Diese Anlaufzeit wird sowohl von der chemischen Fabrik wie auch von den betreffenden Berufstätigen oft als Mangel empfunden, so daß immerhin der Versuch unternommen werden soll, die angedeuteten Mängel zu beheben, ohne gleich eine neue Fakultät nach Punkt 1 zu eröffnen.

3. In der Ausbildung der drei Berufsgruppen wird eine Korrektur vorgenommen, indem ein Lehrstuhl für Chemie-Ingenieur-Wesen und chemische Technologie errichtet wird, dessen Vorlesungen von den Studenten, die sich schon während des Studiums für das Wirken als Chemie-Ingenieur entschließen wollen, nach freier Wahl belegt werden können, ohne daß dadurch der Charakter des Bildungsganges geändert oder die Studienzeit verlängert werden muß. Gegebenenfalls sollte den Absolventen dieses Korrekturstudiums gestattet werden, für ihre Diplomarbeit ein Gebiet der chemischen Technologie und der physikalischen Chemie zu wählen. Damit wäre dem zukünftigen Betriebschemiker gerade so gedient wie dem Maschineningenieur, der sich ja in mancher Maschinen- oder Apparatefabrik mehr mit der Entwicklung chemischer Apparaturen als mit dem Bau von Maschinen befaßt.

Selbstverständlich wird jeder der erwähnten drei Berufsgruppen dieses Chemie-Ingenieur-Wesens vom Standpunkt seiner Grundausbildung aus in sich aufnehmen. Man hätte beispielsweise einen Chemie-Ingenieur, dessen Stärke mehr auf der chemischen Seite liegt, wenn er selbst von Hause aus Chemiker ist, bzw. auf der physikalischen oder ingenieurtechnischen Seite, wenn er Physiker oder Ingenieur ist.

Bei der Bemessung der Zeit und des Umfangs einer solchen Korrektur des Studiums müßte berücksichtigt werden, daß eine umfassende mathematisch-physikalische Bildung im Studienplan der drei in Betracht kommenden Berufsgruppen schon eingeschlossen ist, so daß auf dieser Grundlage die erforderlichen Kenntnisse einiger Hauptgebiete der physikalischen Chemie und der chemischen Technologie aufgebaut werden könnten. Was die chemische Technologie anbetrifft, sollte aber bei der Auswahl des Stoffes nicht vergessen werden, daß chemisch-technische Apparate zum Teil einem starken Wandel unterworfen sind, daß ferner der Student das, was er in den Vorlesungen tatsächlich aufnimmt, sich

<sup>1</sup> W. L. BADGER, Ann Arbor, USA, Beih. Verfahrenstechn. Ver. dtsh. Ing., 1948, S. 96.

später in der Praxis in kürzerer Zeit und gründlicher aneignen kann, indem bekanntlich das Interesse oft erst mit der praktischen Problemstellung erwacht. Die Ausbildung zum routinierten Chemie-Ingenieur muß nach wie vor der Praxis überlassen werden.

Wenn sich Chemiker, Ingenieur und Physiker, jeder mit den Grundelementen des Chemie-Ingenieur-Wesens vertraut, zu gemeinsamem Ziel in der chemischen Fabrik treffen, mit dem Endzweck, Mittel und Wege zu finden, «um die gewünschte chemische Reaktion in die Wege zu leiten, zu regulieren und zu kontrollieren», wobei sich ihre Wissensgebiete in der physikalischen Chemie und chemischen Technologie begegnen und überschneiden, so wird eine solche Arbeitsgemeinschaft nicht weniger Erfolg versprechen als die Einzelarbeit eines «Chemical-Engineers», der normalerweise das volle Wissen des Chemikers, Ingenieurs und Physikers nicht mit der letzten Gründlichkeit besitzen kann.

Voraussetzung ist neben der geistigen auch die charakterliche Fähigkeit, mit den Vertretern der andern Berufsgruppen verständnisvoll zusammenzuarbeiten, eine Forderung, deren Erfüllung durch das Studium an der Hochschule nicht ohne weiteres gewährleistet werden kann.

Zum Schluß wollen wir nochmals auf den Begriff «Chemie-Ingenieur» zurückkommen, dessen Wirken am Anfang unserer Ausführungen definiert wurde. So zutreffend wir diese Definition erachten, so haftet ihr doch der Schönheitsfehler an, daß danach nicht festgelegt wird, ob der als Chemie-Ingenieur Wirkende von Hause aus Chemiker, Ingenieur oder Phy-

siker ist. Wie schon eingangs erwähnt, stellt dies mit dem deutschen Sprachgebrauch in gewissem Widerspruch, und die Erfahrung hat gezeigt, daß sich auch in Kreisen der Industrie die Auffassung festgesetzt hat, daß der «Chemie-Ingenieur» von Hause aus Ingenieur sei. Abgesehen davon, daß wir den Titel Chemie-Ingenieur als neues Spezialistentum ablehnen, könnte der Ausweg für die Berufsbezeichnung darin gefunden werden, daß wir die eingangs erwähnte Definition wie folgt abändern:

«Wer die chemische Technologie in diesem Sinne versteht und betreibt ..., wirkt als Ingenieur-Chemiker, sofern er von Hause aus Chemiker ist, dagegen als Chemie-Ingenieur, wenn er von Hause aus Ingenieur ist. Für den Physiker könnte eine ähnliche Bezeichnung gefunden werden, aus der seine Grundausbildung ersichtlich wäre.»

**Schlußfolgerungen:** Eine neue Fakultät mit Abgangsdiplom als Chemie-Ingenieur analog dem amerikanischen «Chemical-Engineer» wird als nicht notwendig erachtet. Es genügt gegebenenfalls eine Korrektur während des Studiums für Chemiker, Ingenieur oder Physiker, um das Wirken als Chemie-Ingenieur zu ermöglichen; die Weiterausbildung in diesem Beruf soll der Praxis in enger Zusammenarbeit der drei Berufsgruppen überlassen werden. Die Berufsbezeichnung «Chemie-Ingenieur» bedarf im deutschen Sprachgebrauch einer Korrektur in dem Sinne, daß die Grundausbildung aus der Berufsbezeichnung ersichtlich ist.

### Chronique Chronik Cronaca

#### NOBEL-Preis für Chemie und Physik

Prof. W. F. GIAUQUE (Kalifornien) wurde der NOBEL-Preis für Chemie zuerkannt, und zwar für «seine Leistungen auf dem Gebiet der thermodynamischen Chemie und seine Forschungen über die Beschaffenheit von Elementen und Stoffen, die sehr niedrigen Temperaturen ausgesetzt werden».

Der NOBEL-Preis für Physik wurde dem japanischen Professor HIDEKI YUKAWA zuerkannt. Prof. HIDEKI YUKAWA lebt gegenwärtig in den Vereinigten Staaten, wo er sich mit Forschungen über die Konzentrationskraft des Atomkerns beschäftigt. Der japanische Wissenschaftler wurde durch seine Theorien, über die Kraft, welche Protonen und Neutronen vereinigt, berühmt.

#### Weitere Ehrungen

Die Sorbonne verlieh den Titel eines Dr. h. c. Prof. W. H. SCHOPFER, Inhaber eines Lehrstuhls für Botanik und ehemaliger Rektor der Universität Bern. Dekan FABRE, von der Pharmazeutischen Abteilung, hob die praktischen und theoretischen Arbeiten SCHOPFERS hervor, die eine bedeutende Bereicherung der Erforschung der Immunologie bedeuteten.

Prof. Dr. A. FLEISCH, Direktor des physiologischen In-

stitutes der Universität Lausanne, hat von der «Académie de Sciences de l'Institut de France» für sein Buch über Ernährungsprobleme in Mangelzeiten den Montyon-Preis für Medizin und Chirurgie zuerkannt erhalten.

Die neu gegründete «Deutsche Vereinigung für Geschichte der Medizin, Naturwissenschaft und Technik» sowie die «Società Italiana di Storia delle Scienze Mediche e Naturali» ernannten Dr. med. K. REUCKER, den Redaktor der medizin-historisch orientierten Ciba-Zeitschrift, zum Ehrenmitglied.

#### Prof. Dr. FRIEDRICH BÜRKI †

Am 20. November 1949 starb nach kurzer und schwerer Krankheit im Alter von 58 Jahren Prof. Dr. FRIEDRICH BÜRKI.

FRIEDRICH BÜRKI wurde am 4. Mai 1892 in Dürrenast bei Thun geboren. Nach der Übersiedlung der Familie nach Basel besuchte er die dortigen Schulen und wandte sich nach bestandener Maturität dem Studium an der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Basler Universität zu. Von 1916 bis 1919 war er Assistent an der Physiologisch-Chemischen Anstalt und promovierte im Juli 1918 mit dem Prädikat *somma cum laude* mit einer unter Leitung von Prof. Dr. A. L. BERNOULLI durchgeführten Arbeit über den Einfluß von Temperatur und Konstitution auf die

Geschwindigkeit der Esterverseifung durch Wasserstoffkatalyse.

Vom April 1919 bis April 1926 betätigte er sich als Hauptlehrer für Chemie, Physik und Mathematik am Technikum Burgdorf. Im Jahre 1924 wurde ihm die *venia docendi* für physikalische Chemie an der Universität Basel erteilt. Von 1926 bis 1930 war er wiederum Assistent an der Physikalisch-Chemischen Anstalt. Seine Forschungen betrafen reaktionskinetische Fragen, die Rotationsdispersion optisch aktiver Verbindungen und in den letzten zwanzig Jahren Arbeiten über die physikalisch-chemischen Vorgänge bei der Entwicklung des photographischen Bildes. Im Jahre 1930 wurde ihm ein Lehrauftrag für wissenschaftliche Photographie an der Physikalisch-Chemischen Anstalt der Universität übertragen, und bald darauf ernannte ihn der Regierungsrat zum außerordentlichen Professor. Anstelle seiner Tätigkeit als Unterrichtsassistent übernahm er die Abhaltung von Kursen in der Gewerbeschule in Basel, speziell für die Physik und Chemie der photographischen Entwicklung.

FRIEDRICH BÜRKI liebte auch die Musik. Seit 1943 war er mit der bekannten Pianistin und Sängerin ELLY KATZIGHERAS verheiratet. Er war ein gütiger und froher Mensch. Seine große Selbstlosigkeit machte ihm viele und bleibende Freunde.

#### *Erziehung zur beruflichen Verantwortung*

Im Rahmen einer von der American Chemical Society veranstalteten Konferenz über das Thema «Erziehung zur beruflichen Verantwortung», in welcher Techniker und Hochschullehrer zu Worte kamen, sprach FRANCIS J. CURTIS, Vizepräsident bei der Monsanto Chemical Co., St. Louis, vom Standpunkt der Betriebsleitung aus. Er teilt die in der Industrie tätigen Chemiker in Wissenschaftler und Nicht-Wissenschaftler ein. Zu den Wissenschaftlern zählt er die Forschungschemiker, die entwerfenden Ingenieure und die Marktforschungstechniker. Zu den Nicht-Wissenschaftlern rechnet er die Betriebschemiker, die Betreuer des Nachwuchses, die Patentchemiker, die Verkaufstechniker und die Generaldirektoren. Er ist sich wohl bewußt, daß viele von diesen gegen die Einreihung in die zweite Gruppe protestieren werden.

Was verlangt nun die Geschäftsleitung, für was ist sie bereit zu bezahlen? In erster Linie für Persönlichkeit und Charakter, und das in beiden Kategorien. Vor allem aber kommt die Fähigkeit, mit anderen zusammenzuarbeiten. Ohne diese ist die größte Gelehrsamkeit wertlos. Ein gleichmäßiges Temperament ist wichtig. Ein Minus an Egoismus ist sehr erwünscht, aber selten zu finden. Dieser Punkt ist wichtiger, als man denkt. Der Mann, der nur an seine Karriere denkt, schafft selten etwas anderes als Unordnung. Selbstkritik, welche bei den Anfängern selten ist, wird das Fortkommen günstiger beeinflussen als ein Onkel in der Direktion. Loyalität ist eine weit verbreitete Tugend. Enttäuschungen in dieser Beziehung gehören zu den Seltenheiten. Chronische Nörgler und Weltverbesserer sind nicht zu gebrauchen. Alles in allem sehen wir viel mehr auf den Mann als darauf, wie viel er weiß.

Bei den Wissenschaftlern ist die Liebe zum Beruf fast ebenso wichtig wie der Charakter. Wissenschaft ist eine Berufung; sie setzt sich trotz aller Schwierigkeiten durch. Sie ist keine Betätigung, die aus opportunistischen Gründen gewählt werden kann. Der Wissenschaftler muß bereit sein, immer dazuzulernen, er muß abends lieber die Literatur studieren, als ins Kino zu gehen.

Beim Nicht-Wissenschaftler kommt es vor allem auf den Charakter an. Ihm stehen die höchsten Posten offen. Immerhin ist es selten, daß aus einem Spezialisten ein guter Geschäftsleiter wird.

Wofür wir nicht zahlen wollen, sind Hypochonder, die schlechter Laune sind, auch ohne daß ihnen ein besonderes Mißgeschick zustößt, Streber, die behaupten, daß an ihrem Posten ihre Kenntnisse nicht zur Geltung kommen, Egozentrische, deren Berichte mit ICH anfangen und mit ICH aufhören, und Aufschneider, die jede Aufgabe übernehmen, ohne ihr gewachsen zu sein. Auch Leute mit dem St.-Nikolaus-Komplex, die meinen, alles müsse ihnen von selbst in den Schoß fallen, haben wir nicht gern. Auch solche nicht, die als Debutanten schon fragen, was sie in fünf Jahren verdienen werden.

Die Universität hat in ihrer Weise von der Produzentenkonjunktur profitiert. Sie bot ohne Rücksicht auf den Verwendungszweck einen genormten Allerweltschemiker an und wurde ihr Produkt leicht los. Heute ist Käuferkonjunktur. Die Kundschaft wird anspruchsvoller. Wenn uns das in der Technik passiert, so beauftragen wir unsere Abteilung für Marktforschung damit, die Wünsche der Kundschaft zu ergründen. Das sollte die Universität auch tun, und wenn Differenzierung und Charakterbildung gefragt sind, so muß man sie eben produzieren. Dazu ist es notwendig, das «Rohmaterial» zu analysieren. Wenn aber die Verfahren zur Menschenanalyse nicht viel taugen, wie das den Anschein hat, so müssen sie um jeden Preis verbessert werden. Freilich ist die Universität nur ein Glied in der Kette Erbgut, Elternhaus, Vor- und Mittelschule, Universität, Betrieb; aber warum soll sie nicht auch ihren Beitrag zur Charaktererziehung leisten? Was wir brauchen, sind Menschen mit Charakter, keine wandernden Handbücher.

Nach den neuen Pensionierungsplänen werden Jahr für Jahr Hunderte von bewährten Fachleuten in den Ruhestand treten. Manche davon würden gern ihre Kenntnisse der Universität zur Verfügung stellen und etwas mitbringen, was den Professoren meist fehlt: jahrelange Betriebserfahrungen. Diese Leute sind gar nicht so sehr auf Geldverdienen erpicht, als daß man deswegen finanzielle Bedenken haben könnte.

Seit Anfang dieses Jahrhunderts geht die American Chemical Society mit dem Forschungsproblem hausieren, und zwar mit so gutem Erfolg, daß die Forschungslaboratorien der Industrie heute fast so wertvoll sind wie die Verkaufsabteilungen. Nun sollte sie mit dem gleichen Eifer mit dem Begriff «Ausbildung» hausieren. Es gilt zunächst, die Chemiker selbst zu überzeugen, daß der Zweck des Studiums nicht nur der Erwerb akademischer Grade ist, und daß das Doktordiplom kein «Sesam öffne dich» ist. Die American Chemical Society oder ihre einzelnen Sektionen sollten eigene Ausbildungsmöglichkeiten aufbauen. Sie sollten den Universitäten klarmachen, daß die chemische Technik nun selbst laufen kann. Sie sollte ihnen klarmachen, daß noch so vorzügliche Forscher nicht immer gute Lehrer sind. Nicht der Doktorgrad, sondern die Fähigkeit, sein Wissen anderen mitzuteilen, macht den Lehrer.

Andererseits aber muß die American Chemical Society die Industrie davon überzeugen, daß auch sie ihren Beitrag an der Ausbildung des Nachwuchses zu leisten hat, daß es gilt, Studium und Ausbildung im Betrieb aufeinander abzustimmen, und daß es darauf ankommt, nicht nur Kenntnisse zu vermitteln, sondern auch den Charakter auszubilden. Nur wenige verstehen sich darauf, ein solches Ausbildungsprogramm in die richtigen Wege zu leiten.

Das Ziel der chemischen wie jeder anderen höheren Bildung ist, für leitende Stellen vorzubereiten und nicht nur zum Broterwerb. Es kommt darauf an, zu erziehen, und nicht nur das Gehirn zu trainieren.

(Nach Chem. Eng. News 27, 1862, 1949.) E. HERZOG

**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, Spitalstraße 15, Luzern

Sekretär/Secrétaire: Dr. Franz Moser, Hausen-Brugg

Geschäftsstelle und Stellenvermittlung/Bureau et Service de Placement: Rechtsanwalt E. A. Dünkelberg, Seefeldstraße 8, Zürich 8, Telefon 32 90 69

Beitritts-Anmeldungen und Adressen-Änderungen sind an den Sekretär zu richten. Jahresbeitrag Fr. 15.—, Studenten Fr. 8.—, Firmenmitglieder mindestens Fr. 25.—, Abonnementsbestellungen von Nichtmitgliedern auf die *Chimia* sind an die Administration, H. R. Sauerländer & Co. in Aarau, erbeten.

Les demandes d'admission et avis de changement d'adresse sont à envoyer au Secrétaire. Cotisation annuelle fr. 15.—, étudiants fr. 8.—, membres collectifs au moins fr. 25.—. Les demandes d'abonnement à *Chimia*, pour les non-membres, sont à adresser à l'Administration, H. R. Sauerländer & Co. à Aarau.

### Neues Mitglied

Gloor P. R., Chemiker, Sarawak (Britisch-Borneo)

*Begründete Einsprachen sind laut Art. 9 der Statuten innert 2 Wochen an den Präsidenten des SChV zu richten.*

### Auswanderungsmöglichkeiten

**Deutschland (Bizone).** Einreisegesuche nach der Bizone sollen nur gestellt werden, wenn gleichzeitig eine Zuzugsbewilligung sowie eine Bestätigung vorgelegt werden kann, gemäß der dem Ansuchenden eine Stelle zugesichert worden ist.

Gesuch samt Anlagen sind an das *High Commission Permit Office* in Bern, Kirchenfeldstraße 78, zu richten, von wo es an die zuständigen Behörden in Deutschland weitergeleitet wird.

**Niederlande.** Auf Grund neuer Verhandlungen ist die Aufhebung der Visumpflicht zwischen den Niederlanden und der Schweiz in dem Sinne erweitert worden, daß Schweizerbürger *auch zum Antritt einer Stelle* lediglich mit dem gültigen Passe in den Niederlanden einreisen können. Notwendig ist allerdings, daß sie sich zum voraus durch den zukünftigen Arbeitgeber eine Abschrift der Arbeitsbewilligung des niederländischen «Rijksarbeidsbureaus» beschaffen.

Die Arbeitsverhältnisse sind in den Niederlanden jedoch noch immer wenig befriedigend, so daß große Vorsicht am Platze ist.

**USA.** Der Arbeitsmarkt in Pennsylvania, Delaware und im südlichen New Jersey hat sich infolge des Überangebotes namentlich von Ingenieuren und Chemikern für

unsere Branche verschlechtert. Auch in Kalifornien sind die Aussichten für Stellensuchende ungünstiger geworden.

**Argentinien.** Die Aussichten, gute Stellen zu finden, haben sich in den letzten Monaten für Chemiker aus verschiedenen Gründen etwas verschlechtert. Es wird deshalb davon abgeraten, die Reise nach Argentinien ohne vorgängige feste Abmachungen zu unternehmen. Für Anfänger sind die Verhältnisse noch ungünstiger als für solche Personen, die über einige Jahre praktische Erfahrungen verfügen. Etwas bessere Aussichten bestehen für Textilchemiker.

**Chile.** Obwohl Chile als eines der bestentwickelten Länder Lateinamerikas betrachtet werden kann und obwohl es eine Anzahl blühender Schweizerkolonien besitzt, muß doch gerade Chemikern von einer Auswanderung nach diesem Staate abgeraten werden. Schweizer Chemiker können in Chile nur dann in ihrem Berufe tätig sein, wenn ihre Diplome von den zuständigen chilenischen Behörden bestätigt worden sind. Auch ist die Zahl guter Arbeitsplätze für Chemiker eher beschränkt.

**Indien.** Arbeitsmöglichkeiten für Zuckerchemiker. Leider sind die Aussichten für Anfänger sehr gering. Die Zuckerindustrie kann kaum alle Absolventen des «Indian Sugar Industry»-Institutes beschäftigen. Auch will man nur Ausländer, die mehr können als die einheimischen Kräfte und die für einen leitenden Posten in Frage kommen.

**Philippinen.** Trotz der Tatsache, daß die Philippinen eine ziemlich entwickelte Zuckerindustrie besitzen, sind die Möglichkeiten für Schweizer Zuckerchemiker gering. Es werden durchwegs die einheimischen, billigeren Arbeitskräfte bevorzugt.

(Zusammengestellt auf Grund des Mitteilungsblattes des Biga.) H. SCHÜRMAN

### Compte rendu de publications    Bücherbesprechungen    Recensioni

**Ergebnisse und Probleme der Naturwissenschaften.** Eine Einführung in die heutige Naturphilosophie. Von B. BAVINK. 803 Seiten. Verlag S. Hirzel, Zürich 1949. Gebunden Fr. 36.—.

Der Verfasser des vorliegenden Werkes wurde am 30. Juni 1879 in Leer in Ostfriesland geboren, wo er auch die Schulen besuchte, um anschließend in Bonn und Göttingen Chemie, Mathematik, Naturwissenschaft und Philosophie zu studieren; 1904 doktorierte er. In Gütersloh und Bielefeld wirkte BAVINK als Gymnasiallehrer. 1945 ernannte ihn die Universität Münster zum Honorar-Pro-

fessor, und 1947, wenige Wochen vor seinem Tode — BAVINK starb am 26. Juni 1947 in Bielefeld —, bot ihm die Technische Hochschule Stuttgart den Lehrstuhl für Naturwissenschaften an. Die erste Auflage des Buches erschien 1913. Neben diesem Werk veröffentlichte er andere Bücher, die sich alle mit wissenschaftlichen und religiösen Fragen beschäftigen. Die neunte Auflage, der wir obige biographische Notizen entnommen haben, wurde eingeleitet und durchgesehen von Prof. Dr. M. FIERZ, Basel, wobei die von BAVINK hinterlassenen Korrekturen und Nachträge berücksichtigt worden sind.

Die Bedeutung von BAVINKS Werk liegt in der umfassenden und meisterhaften Darstellung der neueren Physik und Biologie, vor allem aber in dem darin vertretenen weltanschaulichen Standpunkt. Um die innere Größe BAVINKS zu verstehen, muß man sich den Zeitpunkt vergegenwärtigen, in welchem die erste Auflage entstanden ist. Sie fiel in eine Epoche, wo Geschichte gleich Fortschritt und Folterei sowie Sklaverei überwunden schienen. Das Kausalitätsprinzip der exakten Wissenschaften, vorab die Physik, gab diesem Weltbild ein scheinbar solides Gefüge. In jenen Zeiten galt in Hochschulkreisen das religiöse Bekenntnis eines Forschers als «wissenschaftliche Fehlleistung», und in extrem politischen Kreisen war Religion Opium für die arbeitenden Massen. Noch vor dem offensichtlichen Zusammenbruch dieses Weltbildes (Erster Weltkrieg) erhob BAVINK seine mahnende und mutige Stimme. Zweiter Weltkrieg und seitheriges Chaos haben dieses Weltbild als «Gebilde aus Menschenhand» erkennen lassen. Konnte in den früheren Naturwissenschaften von zwei entgegengesetzten Behauptungen nur immer eine wahr sein und galt ein «Als — ob» für den Forscher als unwissenschaftlich, so wurden wir durch die moderne Physik eines andern belehrt. Der heutige Forscher, der über sein Fachwissen hinaus sieht, erkennt, daß das von ihm Erforschte nur Projektionen von Wirklichkeiten darstellen, die wir an sich nicht zu fassen vermögen, und der aufrichtige Forscher beschränkt sich auf die Naturbeschreibung und verzichtet auf Naturerklärung. Damit befindet er sich auf dem gleichen Boden wie der im christlichen Glauben verankerte Mensch (vgl. z. B. HUPPERT, Das Unfaßbare; physikalisches Weltbild und christlicher Glaube, ein für den Techniker bestimmtes Buch). BAVINK zieht allerdings diesen letzten Schluß nicht, er spricht von Gott, «um in der üblichen Terminologie zu bleiben», und wer Gott erleben will, dem empfiehlt er vor allem BACHS und BEETHOVENS große Messe (H-Moll bzw. Missa solennis). Damit erfahren wir jedoch nur neue Projektionen des Unfaßbaren, im persönlichen Erlebnis kommen wir ebensowenig weiter, als wenn wir versuchen wollten, die Sonne durch Erklimmen eines hohen Berges zu erreichen. Hier führen uns z. B. DESSAUER, VON WEIZSÄCKER, JORDAN und HUPPERT weiter. Doch das Buch von BAVINK ist und bleibt groß im Rückblick auf die Epoche, in der es entstanden ist, und man wird es immer mit großem Gewinn seiner klaren, leicht verständlichen und dennoch streng wissenschaftlichen Darstellung wegen lesen. Für viele wird es im Zeitalter der Technik ein Ansporn sein, um über Sinn und Zweck unseres Seins überhaupt nachzudenken. Druck und Ausstattung der neuen Auflage sind vorzüglich.

H. MOHLER

*Outlines of Biochemistry.* Von ROSS AIKEN GORTNER. 3. Auflage, herausgegeben von ROSS AIKEN GORTNER jr. und WILLIS ALWAY GORTNER. 1078 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York, und Chapman & Hall, Ltd., London 1949. Gebunden \$ 7.50.

Dieses Werk wird als «a complete discussion of the fundamental organic and physico-chemical reactions of plant and animal organisms and the colloidal systems in which they take place» bezeichnet. Trotzdem ein zwölfköpfiges Team daran gearbeitet hat, wurde die erstrebte Vollständigkeit aber nicht erreicht. So vermischen wir z. B. bei den pflanzlichen Produkten die für die Medizin so wichtigen Mutterkornalkaloide und das Curare. Neben Vitaminen und Enzymen hätte man auch eine Erwähnung der Antibiotika erwartet, wenigstens soweit ihre Konstitution bereits aufgeklärt ist. Vielleicht dürften solche Lücken aber gerade auf das System des «Team-Works» zurückzuführen sein, bei welchem der einzelne die Übersicht über

das Ganze verliert. Daß bei den Carotinoiden das neue Buch von KARRER und JUCKER noch nicht erwähnt ist, dürfte auf den frühzeitigen Abschluß des Manuskriptes zurückzuführen sein. Im allgemeinen ist aber die Zusammenstellung der einzelnen Abschnitte sehr sorgfältig gemacht worden. Nach einer 262 Seiten umfassenden Besprechung des kolloidalen Zustandes wird auf die Eiweiße, Kohlehydrate, Fette und ihre Verwandten eingegangen. Neben der großen Anzahl abgeklärter Konstitutionsformeln werden teilweise auch solche wiedergegeben, die erst als Arbeitshypothese dienen. Hervorgehoben sei, daß z. B. dem noch unabgeklärten Problem des Lignins mehr Platz gewidmet ist als der Cellulose. Von anderen pflanzlichen Produkten finden die ätherischen Öle und die Pigmente eingehende Erörterung. Während die Vitamine und Hormone einzeln besprochen werden, werden von den Enzymen nur die allgemeinen Merkmale behandelt. Für die Ausstattung wurde vom Verlag alle Sorgfalt aufgewendet.

CH. SCHWEIZER

*Handbuch der analytischen Chemie.* Herausgegeben von R. FRESenius und G. JANDER. III. Teil: Quantitative Bestimmungs- und Trennungsmethoden, Band III a: Elemente der achten Hauptgruppe. Mit 53 Abbildungen. XII + 120 Seiten. Springer-Verlag, Berlin. DM 19.60.

Dieser mit der quantitativen Bestimmung der Edelgase sich befassende Band des Handbuches der analytischen Chemie behandelt die Elemente der achten Hauptgruppe des periodischen Systems: Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon und Radon, bearbeitet von H. KAHLE, sowie Radon und Isotope von B. KARLIK. Im ersten Teil werden einleitend die zur Anwendung kommenden Verfahren zur Probenahme edelgashaltiger Gasgemische beschrieben, worauf in drei ausführlichen Abschnitten über die Bestimmung des Gesamtgehaltes an Edelgasen in einem Gemisch, über die Bestimmungsmethoden für das einzelne Edelgas im Gemisch mit anderen reinen Edelgasen und über die Bestimmung der einzelnen Edelgase berichtet wird. Der zweite Teil beschreibt Nachweis-, Bestimmungsmethoden und Trennungsmethoden, die für Radon, Thoron und Aktinon in Betracht fallen. Die Literatur wird bis auf eine Ausnahme nur bis zum Jahre 1941 berücksichtigt.

H. FORSTER

*Tablet Making.* Von ARTHUR LITTLE und K. A. MITCHELL. 121 Seiten, 41 Abbildungen. The Northern Publishing Co., Ltd., Liverpool 1949. Gebunden 15 s.

Die Verfasser beschreiben die bei der Tablettierung verwendeten Verfahren und Maschinen. Neben eigentlichen Tablettiermaschinen zeigt das Bildmaterial auch Maschinen zum Mischen, Granulieren und Trocknen. Das Buch wendet sich an den Praktiker, d. h. an den Tablettiermeister.

H. FORSTER

*Journées Internationales des Plastiques. Comptes Rendus.* Paris, 24—27 janvier 1949. 320 pages. Presses Documentaires, Paris 7<sup>e</sup> 1949. Broche fr. fr. 2600.—.

Ce volume contient les conférences plénières de CURWIEN sur les nouvelles sources de matières premières pour l'industrie britannique des matières plastiques, de DUCLAUX sur le passé, le présent et l'avenir des plastiques, de HOUWINK sur la structure et la résistance mécanique des hauts polymères et de JACQUÉ sur les conditions du développement des matières plastiques en France, ainsi que les communications faites dans les sections de recherche, de fabrication et essais, de transformation, d'applications et d'économie.

CH. SCHWEIZER

*Taschenbuch für Chemiker und Physiker.* Herausgegeben von J. D'ANS und E. LAX. Zweite, berichtigte Auflage. VIII + 1896 Seiten mit 350 Abbildungen. Springer-

Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1949. Gebunden DM 36.—

Das Buch ist bestimmt, den «Chemiker-Kalender», in den letzten Jahren als «Chemiker-Taschenbuch» erschienen, zu ersetzen. Es zeigt folgende Hauptgliederung: Maßsysteme. Allgemeine Konstanten und Angaben über Atome und Moleküle. Makroskopische Zahlenwerte, Astrophysik,

Geophysik, Geochemie. Eigenschaften von Werkstoffen. Meßtechnische Daten. Analyse. Mathematische Tabellen. Die einzelnen Fachgebiete sind von Sachverständigen bearbeitet. Gliederung und Anordnung des umfangreichen Stoffes sind klar und übersichtlich; das Taschenbuch ist handlich und stellt ein wertbehrliches Nachschlagewerk für Forschung und Technik dar. H. MOHLER

### Extraits Referate Relazioni

#### Analytische Chemie/Chimie analytique

543.8... *Bestimmung von Carboxylgruppen in aromatischen Säuren.* M. H. HUBACHER, Anal. Chem. 21, 945—7 (1949). — Die Abspaltung von Carboxylgruppen wird einerseits durch tertiäre Amine und andererseits durch Kupferverbindungen katalytisch erleichtert. Obschon die Kombination beider Beobachtungen bei synthetischen Arbeiten immer mehr angewandt wird, existieren bis jetzt keine Untersuchungen über die Anwendungsmöglichkeit dieser Methode für analytische Verfahren. Es wird eine Arbeitsvorschrift angegeben, nach der die an einen aromatischen Kern gebundene Carboxylgruppe als  $\text{CO}_2$  durch Erhitzen der Säure mit Chinolin zusammen in Gegenwart von basischem Kupfercarbonat oder Silbercarbonat abgespalten werden kann. Mit der beschriebenen Apparatur soll die Carboxylgruppe in Proben von 0,002 bis 0,02 Molen der Säure quantitativ abspaltbar sein. H. FORSTER

545.84... *Anorganische Chromatographie auf Cellulose.* F. H. BURSTALL, G. R. DAVIES, R. P. LINSTAD und R. A. WELLS, Nature 163, 64 (1949), Ref. Chem. Abstr. 43, 4595 (1949); s. Chimia 3, 224 (1949). — Es werden ergänzende Angaben gemacht über die Chromatographie einiger Metalle. Au, Pt und Pd werden von einander und von Ir und Rh durch Papierchromatographie, unter Verwendung von Methylpropylketon, das 30 % ( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ ) konz. HCl enthält, getrennt. Metalle der Cu- und Sn-Gruppen werden desgleichen als Lösungen der Chloride und unter Verwendung von Isopropylketon, das 10 % ( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ ) konz. HCl enthält, für die Gruppe II a, und wasserfreiem Essigäther, der mit 2 % HCl geschüttelt wurde, für die Gruppe II b, getrennt. Säulen aus Cellulosepulpe wurden zur Trennung und Bestimmung von Ni und Co in Mineralien und Stahl sowie zur Trennung des Sc von einer großen Zahl von Metallen, einschließlich der seltenen Erden, verwendet. F. GONET/H. FORSTER

545.84... *Die Trennung von Natrium und Kalium durch organische Ionenaustauscher.* G. KAYAS, C. R. Acad. Sci. 228, 1022—3 (1949); Ref. Chem. Abstr. 43, 5698 (1949). — Die Methode von COHN und KOHN (J. Amer. Chem. Soc. 70, 1986, 1948) wird durch Verwendung von Amberlite JR-100 modifiziert. Die Säule besteht aus dünnem Glas, das von einem mit einem Längsschlitz versehenen Bronzemantel umgeben ist und durch welchen die Radioaktivität der Säule verfolgt werden kann. Das Na in der Probe wird mit  $\text{Na}^{22}$  markiert, das man durch Bestrahlen von Mg mit Deuteronen im Cyclotron herstellt. Na und K werden zuerst an den obersten 2 cm der Kolonne lokalisiert und können dann durch Entwickeln mit 0,1 n- $\text{HClO}_4$  getrennt werden. Dieses Elutionsmittel wurde wegen des großen Löslichkeitsunterschiedes seiner Na- und K-Salze gewählt. Das Na wird vollständig zurückgehalten und K erscheint im Elutionsmittel, wie die spektrographische Prüfung zeigt. G. W. EWING/H. FORSTER

#### Allgemeine chemische Technik Technique chimique générale

66.0... *Grundprozesse der chemischen Industrie.* Ind. Eng. Chem. 41, 1821—934 (1949). — Die 1948 (Chimia 3, 21, 1949) begonnenen Fortschrittsberichte über «Unit Processes» wurden hier weitergeführt, unter Beibehaltung der gleichen Einteilung. CH. SCHWEIZER

#### Allgemeine anorganische Industrien Industries inorganiques générales

666.87... *Leichte Kunststeinmassen.* O. GRAF, Gas- u. Wasserfach 90, 186—7 (1949); Ref. Chem. Abstr. 43, 6387 (1949). — Poröse Kunststeinmassen ermöglichen das Einsparen an Gewicht bei Decken und Wänden sowie eine gute Isolierung schon bei geringer Dicke. Gasgelockerte Kunststeinmassen werden aus einem feinen Zementgemisch gemacht, zu welchem man Aluminiumpulver, Wasserstoff-superoxyd und Calciumhypochlorit, Calciumcarbid oder Zinkstaub zugesetzt hat. Schaumige Kunststeinmassen enthalten ein Mittel, welches beim intensiven Mischen Schaum erzeugt. Kunststeinmassen mit leichtem Kalkstein enthalten eine Modifikation des Kalksteins. Die gasgelockerten und schaumigen Kunststeinmassen benötigen ziemlich viel Zeit zum Härten an der Luft, wobei Volumenabnahme und Rißbildung eintreten können. Bessere Resultate werden durch achtstündiges Behandeln mit Dampf erzielt. Aus diesen leichten Kunststeinmassen vorfabriziertes Fachwerk ist besonders zum Bauen geeignet. R. W. RYAN/CH. SCHWEIZER

#### Metallurgie / Métallurgie

669... *Kleben von Metallen.* C. J. MOSS, Metal Ind. 75, 123—5, 132 (1949). — Klebverbindungen mit Redux haben im Flugzeugbau Eingang gefunden. Mehrere Flugzeugtypen weisen solche Verbindungen auf. Es wird beschrieben, wie Teile aus Stahl, Messing und Aluminium mit Metall und Holz mit Redux zusammengeklebt werden. Redux ist zum Verkleben von Metall und Holz miteinander der niedrigeren angewandten Temperatur (145 °C) wegen vorteilhafter als Araldit. Dieses ist dort im Vorteil, wo keine Drucke angewandt werden können, z. B. bei Rohrverbindungen und bei Verbindungen von Metall mit Quarz, Glas, Mica und Porzellan. E. KOCHERHANS

669.71... *Entgasen von Leichtmetallschmelzen mit Hilfe von getrocknetem Stickstoff.* J. DUPORT, Fonderie 46, 1709—11 (1949). — Die insbesondere von amerikanischer Seite befürwortete Entgasung von Al-Schmelzen durch  $\text{N}_2$ -Behandlung brachte nicht immer den gewünschten Erfolg. Die Ursache für dieses Versagen liegt in erster Linie in der Verwendung von nicht absolut trockenem Gas, das zudem vielleicht auch in bezug auf den Reinheitsgrad noch zu wünschen übrigließ. Versuche an Co-haltiger Al-Si-Gußlegierung ergaben nach der  $\text{N}_2$ -Behandlung bei der

STRAUBE-PFEIFFER-Probe porenfreie Blöckchen, während eine analoge Behandlung mit feuchter Luft zu starker Oxydbildung und Lunkerung führte. Zum Einleiten von  $N_2$  wird in Ermangelung von etwas Besseren ein Gasrohr mit vierarmigem Kreuz empfohlen, von dem jeder Arm drei Löcher von 1,5 mm Durchmesser trägt. Für eine länger dauernde Entgasungsbehandlung wäre wohl auch eine Verwendung von Abdecksalz zu erwägen. A. KOLLER

669.71... *Raffination von Metallschmelzen durch Filtern*. REINACHER, *Metal Ind.* **75**, 183—7, 211—3 (1949). — Aus Metallschmelzen können sowohl nichtmetallische Verunreinigungen (Oxyde, Carbide usw.) als auch unerwünschte metallische Bestandteile durch Filtern ausgeschieden werden. Es werden weitläufige Versuche beschrieben, Eisen durch Seigern und Filtern aus Al-Legierungen zu entfernen. Durch Zusatz von Mg, das die Löslichkeit des Fe im Eutektikum vermindert, gelang es, den Fe-Gehalt auf 0,12 % herabzusetzen. Als Filter wurden verschiedene feuerfeste Stoffe verwendet (Chamotte, Sinterkorund,  $Al_2O_3$ , MgO), fest, gekörnt oder gepulvert. Es gelang auch, aus hoch Si-haltiger Al-Legierung durch Filtern Silumin herzustellen. Aus Krätze konnte mit verschiedener Ausbeute Metall gewonnen werden. Bei Versuchen im Labor wurde mit 0,4 at Druck die beste Ausbeute erhalten. Bei Großversuchen zur Abscheidung der Oxyde und im praktischen Betrieb kann man mit dem hydrostatischen Druck allein auskommen. E. KOCHERHANS

669.71... *Das Polieren von Leichtmetallteilen im Rollfaß*. CH. ETIENNE, *Rev. Aluminium* **25**, 377—82 (1948); **26**, 15—21, 65—9 (1949). — Zum Glätten und Polieren von Kleinteilen verschiedenster Art aus Leichtmetall (und anderen Werkstoffen) ist das Polieren im Rollfaß in einem Bett von mit Seifenlösung überschichteten Stahlkugeln (oder anders geformten Polierkörpern) in vielen Fällen das bestgeeignete Verfahren. Die Besonderheiten des Faßpolierens, das Zustandekommen der Polierwirkung durch die anprallenden Kugeln, der Einfluß von Art und Größe der verwendeten Polierkörper und der Poliereinrichtungen, Füllhöhe, Polierflüssigkeit, Einfluß der Vorbehandlung des Poliergutes, der Zusammensetzung der Legierung und der Form der zu polierenden Teilchen sowie weitere Fragen werden eingehend besprochen. A. KOLLER

669.71... *Die Grundlagen der wirtschaftlichen Verarbeitung von Rotschlamm*. F. VOGEL, *Metall* **3**, 223—5, 260—2 (1949). — In Anbetracht der ungeheuren Mengen Rotschlamm, die bei der Tonerdegewinnung anfallen, ist deren Verarbeitung von großer Bedeutung. Sie hat zum Hauptziel,  $TiO_2$  (Titanweiß) zu gewinnen, das an die Farbenindustrie abgegeben werden kann. Zuerst soll  $Al_2O_3$  und  $Na_2O$  aus dem Rotschlamm rückgewonnen werden (die im BAYER-Verfahren wiederverwendet werden können), damit für die  $TiO_2$ -Gewinnung ein praktisch Al- und Na-freier sekundärer Rotschlamm anfällt. Auch die Möglichkeit der Gewinnung von Ferrosilicium und Ferrotitan wird kurz erörtert. Die vielen aus der Literatur bekannten Verfahren der Aufarbeitung des Rotschlammes werden besprochen. Der Verfasser hat Versuche mit einem Sulfidierungsverfahren unternommen, die aber durch Kriegseinwirkung unterbrochen wurden. E. KOCHERHANS

#### Allgemeine organische Industrien Industries organiques générales

662.76... *Verwendung poröser Materialien zum Aufbewahren von «Acetylene dissous» in Flaschen*. A. C. PAPPAS, *Chim. et Ind.* **63**, 25—8 (1949); *Ref. Chem. Abstr.* **43**, 7212 (1949). — Bekanntlich kommt Acetylen als «Acé-

tylene dissous» in Aceton gelöst in Stahlflaschen in den Handel, in denen die Lösung an poröse Massen absorbiert ist. Gewöhnlich wurde Kieselgur verwendet, während jetzt keramische Massen als am geeignetsten bezeichnet werden. CH. SCHWEIZER

665.54... *Reinigung von fünf Kohlenwasserstoffen durch Adsorption*. A. J. STREIFF et al., *Ind. Eng. Chem.* **41**, 2037—8 (1949). — Neben der Trennung von Kohlenwasserstoffen durch fraktioniertes Destillieren oder Auskristallisieren besteht auch die Möglichkeit der fraktionierten Adsorption, z. B. mit Silikagel. CH. SCHWEIZER

668.1... *Verträglichkeit der Haut für neue synthetische Harz-Füllmaterialien in Seifen*. W. SCHNEIDER, *Dtsch. med. Wschr.* **74**, 741—5 (1949); *Ref. Chem. Abstr.* **43**, 7197 (1949). — Die in Seifen verwendeten synthetischen Füllmaterialien aus Harnstoff-Formaldehyd-Harzen werden von der Haut gut vertragen. Fälle von beobachteter Dermatitis waren auf Fettsäuren zurückzuführen. CH. SCHWEIZER

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

677.52... *Zusammensetzung «mineralischer Wolle»*. F. E. LATHE, *J. Can. Ceram. Soc.* **18**, 60—72 (1949). — Glasfasern und die daraus hergestellten Gewebe, welche überaus rasch organischen Textilien gleichen, dienen als feuerfestes Material, besonders aber als säurefeste Filterstoffe, in welcher Eigenschaft sie in vielen Fällen unentbehrlich geworden sind (FIERZ-DAVID und MERIAN, «Abriß der chemischen Technologie der Textilfasern» I, Basel 1948). Die besten «mineralischen Wollen» bestehen im wesentlichen aus  $CaO-SiO_2$ , wobei Kalk und Kieselerde in verschiedenen Verhältnissen durch Magnesia oder Tonerde ersetzt sind. CH. SCHWEIZER

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

615.32... *Pectines, acides pectiniques et leurs gels*. G. JAKOVLIV, *Ind. Agricol. Aliment.* **66**, 47—50 (1949). — A côté des usages dans l'alimentation, dans l'industrie textile et dans celle des vernis et couleurs, ainsi que pour la confection de cosmétiques et de produits dits de «beauté», les pectines et les pectinates, grâce à leurs propriétés vermifuge, bactéricide, anti-diarrhélique, hémostatique, sédative et cicatrisante, trouvent également des applications étendues en médecine, tant humaine que vétérinaire. Durant la dernière guerre, l'armée allemande a eu recours aux pectines dans les traitements anti-hémorragiques préventifs des troupes d'assauts. Les solutions pectiniques étendues possèdent des caractéristiques physiques comparables au sang. Leur injection par voie intraveineuse est d'une innocuité totale. Elles sont aptes à remplacer les pertes de sang dues aux blessures et ont été utilisées dans ce but par les armées américaine et allemande. Une récente découverte américaine se base au pouvoir protecteur particulièrement élevé des pectines pour la pénicilline, la streptomycine, l'adrénaline, l'éphédrine, etc. Les pectines sont parfaitement tolérées par tous les malades et elles évitent les inconvénients que présentent les autres adjuvants connus et employés jusqu'à présent. Leur action protectrice est particulièrement élevée vis-à-vis de la streptomycine. En outre, la pectine présente les mêmes avantages vis-à-vis de l'insuline et d'autres hormones. CH. SCHWEIZER

615.32... *Die Therapie des Coma diabeticum mit Cocarboxylase*. S. MARKEES und F. W. MEYER, Schweiz. med. Wschr. **79**, 931—6 (1949). — Cocarboxylase katalysiert bekanntlich einerseits die oxydative Decarboxylierung von Brenztraubensäure und andererseits die Carboxylierung der Brenztraubensäure zu Oxalessigsäure. Bei *Coma diabeticum* ermöglicht eine Zufuhr von Cocarboxylase eine Erweiterung der üblichen Therapie mit Insulin und Flüssigkeitsersatz, wodurch eine Abkürzung der *Coma*-Dauer eintritt. Der Anstieg der Alkalireserve wird wesentlich beschleunigt und die erhöhten Brenztraubensäurewerte fallen dabei zur Norm ab. Mit der Zufuhr dieses Cofenments wird nicht ein Ersatz des Insulins angestrebt, vielmehr wirkt es durch Angreifen eines spezifischen Substrates, das der Regulierung durch Insulin nicht untersteht, unterstützend mit bei der Beseitigung der diabetischen Acidose.  
CH. SCHWEIZER

615.36... *Verwendung von gereinigten (umkristallisierten) Insulinpräparaten bei Zuständen von Insulinallergie*. E. SCHWARZ und F. KOLLER, Schweiz. med. Wschr. **79**, 936—8 (1949). — Nach subkutanen Insulininjektionen treten nicht selten lokale Reizerscheinungen auf. Dies ist nicht der Fall, wenn man durch Umkristallisieren gereinigte Insulinpräparate verwendet. Diese Beobachtung widerspricht also der Annahme, daß das Insulinmolekül infolge antigener Eigenschaften eine allergische Reaktion erzeuge.  
CH. SCHWEIZER

615.36... «Compound E». HENCH et al., Amer. Profess. Pharmacist **15**, 621 (1949); Ref. Schweiz. Apotheker-Ztg. **87**, 685—6 (1949). — Mit dem Nebennierenrindenhormon Cortison («compound E»), dem 17-Hydroxy-11-dehydrocorticosteron, wurden außergewöhnliche Erfolge bei der Behandlung von *Polyarthrititis rheumatica* erzielt. Die für eine dreiwöchige Behandlung nötige Dosis kostet aber vorläufig noch \$ 18 000.  
CH. SCHWEIZER

615.37... *Antimycinpräparate als Fungicide*. C. LEBEN und G. W. KEITZ, Phytopathology **39**, 529—40 (1949); Ref. Chem. Abstr. **43**, 7180 (1949). — Verschiedene rohe antibiotische Präparate aus Kulturen einer nicht identifizierten *Streptomyces*-Art bewährten sich als Fungicide bei der Kultur verschiedener Pflanzen im Treibhaus.  
R. C. BURELL / CH. SCHWEIZER

615.41... *Beitrag zur Frage der Beurteilung eines Quellstoffes als Sprengmittel*. H. SAGER, Pharm. Acta Helv. **24**, 334—9 (1949). — Gute Zerfallbarkeit ist eine der Hauptforderungen, die an eine Tablette oder eine Pille gestellt werden muß. Gegenüber den Sprengmitteln, die auf einer durch den sauren Magensaft ausgelösten Gasentwicklung beruhen, haben die Quellmittel, welche mit Wasser, oder im Körper mit dem Magen- oder Darmsaft, aufquellen und dabei die Tablette oder Pille auseinandersprennen, den

Vorteil, auch bei ungenügender Magensäure zu wirken. Geeignete Mischungen aus rasch- und starkquellenden Stoffen sind z. B. *Amylum Maydis* mit Pektin oder mit Agar-Agar.  
CH. SCHWEIZER

615.46... *Über die Verwendung von Aluminiumfolie und -pulver zur Wundbehandlung*. A. CAVALLAZZI, Alluminio **18**, 158—60 (1949). — Der Verfasser hat Versuche über die Heilwirkung von Aluminium durchgeführt und hat die Erfolge dieser neuen Therapie, über die wiederholt berichtet worden ist, bestätigt gefunden, sowohl bei offenen Krampfadern, wozu Al-Pulver vorzuziehen ist, als auch bei Schürfungen und schweren Verbrennungen, wozu Al-Folie sich besser eignet. Es wurden Al-Folie von 99,5 und 99,9 % Reinheit und 0,05 und 0,01 mm Dicke verwendet und verschiedene Al-Pulver, die vom Istituto Sperimentale dei Metalli Leggeri auf Reinheit und Fettzusatz geprüft wurden.  
E. KOCHERHANS

615.77... *Versuche zur Heuschreckenbekämpfung im Jahre 1947*. J. R. PARKER, Bur. Entomol. Plant Quarantine E-774, 18 Seiten (1949); Ref. Chem. Abstr. **43**, 7185 (1949). — Versuche zur Bekämpfung von Heuschrecken im Jahre 1947 ergaben, daß Chlordan und Toxaphen als Spray oder Staub angewendet hohe Mortalität innert 24 Stunden erzeugten und daß ihre tödliche Wirkung während einer bis vier Wochen anhält. Benzolhexachlorid wirkte schnell tödend, verlor aber seine Wirkung schon nach fünf Tagen. Hexaäthyltetraphosphat war nur während einem Tag wirksam. Mit Parathion hielt die Wirkung während fünf Tagen an. Im Feldversuch mit Köder zeigten 0,5 Chlordan, 1 Toxaphen, 1 Parathion oder 0,1 Gewichtsteile dan, 1 Toxaphen, 1 Parathion oder 0,1 7-Benzolhexachlorid mit 100 Gewichtsteilen Trägersubstanz eine um 10—15 % stärkere tödliche Wirkung als 6 Gewichtsteile Fluorsilikat.  
CH. SCHWEIZER

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

664.16... *Dextrose aus Maisstärke*. R. H. ROGGE, Ind. Eng. Chem. **41**, 2070—7 (1949). — Bei der technischen Fabrikation von Dextrose wird Maisstärke mit Salz- oder Schwefelsäure hydrolysiert. Das Hydrolysat wurde bisher mit Soda neutralisiert, mit Kohle gereinigt und dann umkristallisiert gelassen. In einer großen Versuchsanlage wurde nun festgestellt, daß man die Neutralisierung mit Soda und die Reinigung mit Kohle durch Ionenaustausch ersetzen kann, wodurch das Verfahren abgekürzt, die Qualität des Zuckers verbessert und die Ausbeute erhöht werden. Es wurden Ausbeuten von über 90 % erzielt, gegenüber ungefähr 82 % nach dem bisherigen Verfahren.  
CH. SCHWEIZER

### Economie Wirtschaft Economia

#### Indien und Pakistan

Aus dem Bericht der Schweizerischen Bankgesellschaft Nr. 3, Oktober 1949 entnehmen wir mit deren freundlichen Erlaubnis folgendes:

Die aus der Aufspaltung von Britisch-Indien hervorgegangenen Dominien Indien und Pakistan stehen mit ihrer Bevölkerungszahl an zweiter (350 Millionen) bzw. fünfter (75 Millionen) Stelle aller Staaten. Dazu kommt, daß sie in bezug auf die Verwaltung ebenfalls bereits eine ver-

hältnismäßig hohe Stufe erreicht haben. Von Bedeutung ist, daß so über weite Gebiete hin eine einheitliche Wirtschaftspolitik möglich ist, welche sich um Zölle, Handelschikane und ähnliches nicht zu kümmern hat. Unter diesem Gesichtspunkt sind die neuen Grenzen zwischen Indien und Pakistan grundsätzlich nicht zu begrüßen, wenn auch andererseits durch den Anschluß der Fürstentümer an die neu entstandenen Dominien noch viel mehr innere Grenzen gefallen sind. Indessen ist die Bevölkerung beider Staaten in ihrer Masse noch sehr arm, der Lebens-

standard aber noch außerordentlich steigerungsfähig im Hinblick auf die gewaltigen kulturfähigen Bodenflächen und die reichen Bodenschätze des Landes.

Die Landwirtschaft ist heute, und voraussichtlich noch für lange Zeit, das Rückgrat der indischen Wirtschaft. Mindestens 75 % aller Bewohner Indiens, und noch mehr Pakistans, ziehen ihren Unterhalt von ihr, während nur etwa 10 % der arbeitenden Bevölkerung dieser Staaten in der Industrie und im Gewerbe beschäftigt sind. Dazu ist zu bemerken, daß nur etwa 7 % der Industrie des früheren Britisch-Indien im heutigen Pakistan liegen, während Indien ein Defizit an Lebensmitteln, Rohbaumwolle und Rohjute aufweist, die in Pakistan normalerweise reichlich vorhanden sind.

Die Lage des indischen Subkontinentes, zum Teil in der gemäßigten Zone, hauptsächlich jedoch in den Subtropen und auch in den Tropen, erlaubt es, fast alle Kulturpflanzen zu ziehen, was denn auch der Fall ist. Von der gesamten bebauten Fläche entfielen 1940/41 in Britisch-Indien 80,4 % auf den Anbau von Getreide und Hülsenfrüchten (27,9 % Reis, 10,8 % Weizen, 14,3 % Hirse), 6,75 % auf Ölsaaten, 5,7 % auf die Baumwolle, 1,7 % auf die Jute; auf Futtermittel 4,28 %. Ferner werden Tabak, Tee (0,3 %), Kaffee, Opium, Indigo u. a. gepflanzt. Im Laufe der letzten Jahre und Jahrzehnte ist tendenziell eine leichte Verschiebung von den Getreidesaaten weg zugunsten des Anbaus von Baumwolle, Jute, Ölsaaten usw. eingetreten.

Aus den eben angegebenen Zahlen ist zu erschen, daß der Anbau von Reis weitaus an erster Stelle in der Getreidewirtschaft Indiens steht. Es ist in den meisten Gebieten (außerhalb des Punjab) das Volksnahrungsmittel. Die geerntete Menge genügt aber bei weitem nicht für die Bedürfnisse der Bevölkerung. Reis wird daher normalerweise, hauptsächlich aus Burma und Thailand, in großen Mengen auch nach Indien eingeführt. Während des Krieges war die Versorgung äußerst prekär. Die Nachwirkungen machen sich auch heute noch fühlbar. Infolge der Selbständigmachung Pakistans, das in Ostbengalen große Reisfelder besitzt, hat sich der Reismangel Indiens verschärft, obwohl es selbst in den Provinzen Westbengalen, Bihar, Orissa, den Zentralprovinzen, den Vereinigten Provinzen und namentlich in der Provinz Madras viel Reis anbaut, insgesamt 24 Mill. ha mit einem durchschnittlichen Ertrag von 21 Mill. t.

Indien, das etwa einen Zehntel der Weltproduktion an Weizen liefert, vermag mit den eigenen Ernten die Nachfrage seiner Bevölkerung zurzeit nicht zu befriedigen. Der mittlere Jahresertrag beträgt etwa 7,8 Mill. t.

Ein wichtiges Nahrungsmittel für die indische Bevölkerung sind sodann Hirse und Hülsenfrüchte, die in ansehnlichen Mengen geerntet werden.

Einen bedeutenden Aufschwung hat die Zuckerproduktion genommen. Noch vor zwanzig Jahren mußte Zucker in großen Mengen nach Indien importiert werden. Seitdem es gelang, ein neues, hochwertiges Zuckerrohr zu pflanzen, ist Indien in dieser Hinsicht normalerweise autark. Der Jahresertrag beläuft sich auf etwa 1,08 Mill. t.

Während indischer Kaffee, der im übrigen sehr geschätzt wird, auf dem Weltmarkt keine bedeutende Rolle spielt, ist der indische Tee (dessen Anbau zum Teil planlagenmäßig erfolgt) ein wichtiger Ausfuhrartikel des Subkontinentes. Es werden jährlich etwa 257 000 t geerntet. Mit Ausnahme Chinas ist Indien damit der größte Teeproduzent der Erde. Zeitweise hat es bis 80 % der Ernte exportiert. Indessen hat der Teekonsum in Indien selbst stark zugenommen. Eine starke Stütze findet der indische Teeanbau durch die internationalen Vereinbarungen betreffend die Tee-Exportquoten.

Indien bringt eine große Anzahl von Ölpflanzen hervor: Leinseed, Sesam, Raps, Senf, Erdnuß, Kokosnuß und noch manche andere. Eine Steigerung der Ernten ist auch hier, wie es die Zeit während des Krieges gezeigt hat, wünschenswert und möglich. Dies gilt auch für den Obstbau und die Gemüswirtschaft, die beide noch in ungenügendem Maße kultiviert werden.

Von außerordentlicher Bedeutung für die Wirtschaft Indiens ist sodann der Anbau von Faserpflanzen, namentlich der Baumwolle und der Jute. In bezug auf Anbaufläche und Ernten von Baumwolle wird Indien nur von den USA übertroffen. Die jährliche Ernte ist zurzeit um etwa einen Drittel geringer als in der Vorkriegszeit, als sie etwa 6 Mill. Ballen zu 400 lbs pro Jahr betrug. Der Hektarertrag der indischen Baumwolle erreicht nur etwa die Hälfte der amerikanischen und etwa nur einen Viertel gewisser ägyptischer Sorten. Indische Baumwolle war bekanntlich in der Hauptsache kurzfasrig. Doch ist die Regierung seit geraumer Zeit — mit bemerkenswertem Erfolg — bestrebt, den Anbau mittelfasriger und langfasriger Sorten zu propagieren. Rund 60 % der indischen Baumwolle gingen vor dem Krieg ins Ausland. Während auf der einen Seite im Punjab durch Bewässerungsanlagen neues Land für die Baumwollkultur erobert wird, versucht die indische Regierung in den letzten Jahren angesichts des akuten Nahrungsmittelmangels, die Baumwollpflanzungen zugunsten des Getreideanbaus einzuschränken.

Für die Jute besitzen Indien und Pakistan bekanntlich das Weltmonopol. Die jährliche Erzeugung beträgt etwa 7 Mill. Ballen (davon 1,66 Mill. Ballen in Indien). Der Export von Rohjute und Jutefabrikaten nahm schon vor dem Kriege den ersten Platz im indischen Export ein. Da die Jute vor allem in dem pakistanischen Bengalen angebaut wird, die Jutefabriken dagegen im östlichen, zu Indien gehörenden Bengalen (in Calcutta) stehen, haben sich aus der Trennung Indien-Pakistan besonders schwierige Probleme für die Industrie ergeben, die, wie es scheint, dadurch nicht geringer werden, daß Pakistan in zunehmendem Maße seine Jute über Chittagong (anstatt über Calcutta) ausführt und in Ostbengalen eigene Jutefabriken baut. Im übrigen werden die Juteerzeugnisse in zunehmendem Maße durch das Aufkommen anderer Verpackungsmittel (Karton, Kunststoffe) konkurrenziert. Bei andauernd steigenden oder hohen Preisen der Rohjute, deren Ernte auch 1948 ungenügend war, waren in den letzten Jahren die Jutefabrikate einem starken preislichen Druck ausgesetzt.

Ein bedeutendes Aktivum der indischen Volkswirtschaft bilden sodann die Wälder. Je nach den Gebieten finden sich Palmen, Bambus, Gummibäume, Edelhölzer, wie Teak, Sandel, unsere Nadel- und Laubbölzer usw. Dem Raubbau in den Wäldern ist durch gesetzliche Maßnahmen ein Riegel vorgeschoben.

Ein für Indien charakteristisches Erzeugnis ist der Lack (Gummilack), das erstarrte, mit tierischen Stoffen gemischte Harz, das durch die Lackschildlaus an den indischen Bäumen gebildet wird.

Was die Viehzucht anbetrifft, so besitzt Indien-Pakistan nahezu einen Viertel des Viehbestandes der Erde, vor allem Büffel und Rinder, aber auch Schafe, Ziegen, Pferde, Maultiere, Kamele, Schweine, Hühner (deren Heimat Indien ist; C. S.) usw. Da die Hindus in weitaus überwiegender Mehrzahl aus religiösen Gründen kein Tier töten und dessen Fleisch nicht essen, werden z. B. Büffel und Rinder nur für landwirtschaftliche Arbeiten oder für das Wasserschlöpfen aus Brunnen u. ä. beansprucht. Die Haut der gefallenen Tiere wird immerhin verwendet, ist jedoch oft von minderer Qualität (wahrscheinlich, weil die Tiere gar nicht gepflegt werden; C. S.). Die Milch und

deren Produkte werden zwar genossen; von einer Milch-wirtschaft im modernen Sinne kann aber nicht gesprochen werden. Ebensowenig können sich der Fischfang und eine daran sich anknüpfende Industrie, für welche die Voraussetzungen günstig wären, irgendwie mit den Verhältnissen in anderen an das Meer grenzenden Ländern messen.

Die Gesamternte Indiens ist während der letzten zehn Jahre mehr oder minder stabil geblieben. Dies gilt namentlich für den Reis, weniger für den Weizen, der gegenüber den Vorkriegsjahren ein großes Defizit aufweist, wogegen die Hirse besser abschneidet. Bedenklich sind die Ausfälle in der Jute- und namentlich der Baumwollenernte, im Jahre 1947/48 von 17 % bzw. 48 % gegenüber den Ernten von 1936/37—1938/39. Sehr gut gehalten haben sich im Durchschnitt die Ernten der verschiedenen Ölsaatgewächse, während für Zucker, Tee und Kaffee gegenwärtig sogar namhafte Mehrergebnisse erzielt werden. Im ganzen aber ist die Lage für Indien sehr unbefriedigend, da die Bevölkerungszahl im letzten Dezennium um mindestens 50 Millionen oder um etwa 12 % angestiegen ist. Dies bedeutet, daß die Eigenversorgung des Subkontinents, die auf manchen Gebieten schon vorher prekär war — die Lebenshaltung der großen Masse der indischen Bevölkerung ist äußerst bescheiden —, nun unbedingt durch Importe, namentlich von Getreide, ergänzt werden muß, was bedeutenden Ansprüchen an die Zahlungsbilanz Indiens ruft. Der Fall Pakistans liegt insofern günstiger, als dieses Dominion seine Agrikulturerzeugnisse zu einem erheblichen Teil zu exportieren vermag.

Die Landbebauung erfolgt noch auf die primitivste Art, meist sind noch Holzpflüge zu sehen. Mechanische Kraft fehlt fast noch vollständig. Büffel und Rinder verrichten die Zugarbeit. Es mangelt auch an Düngstoffen, zumal der tierische Dünger auch als Brennstoff dienen muß und künstliche Düngemittel verhältnismäßig zu teuer sind.

Zu dem bisher nur potentiellen landwirtschaftlichen Reichtum Indiens gesellen sich die sehr beträchtlichen Bodenschätze.

Das bedeutendste Bergbauprodukt Indiens ist die Kohle. Die abbauwürdigen Vorräte auf der Halbinsel werden auf 20 Md. Tonnen geschätzt. Neun Zehntel des Gesamtertrages werden zurzeit in den Provinzen Bengalen, Bihar und Orissa gefördert. Doch wird u. a. auch auf der Dekanhalbinsel Kohle abgebaut, so in Hyderabad. Neue Kohlenfelder werden auch in der Provinz Madras erschlossen. Die Gesamtmenge der zurzeit in Indien gewonnenen Kohle beträgt im Jahr rund 30 Mill. t. Die Qualität der indischen Kohle ist im allgemeinen nicht hervorragend, genügt aber für die Bedürfnisse der Eisenbahnen (die enorme Rußentwicklung macht das Eisenbahnfahren in diesem tropischen Klima allerdings nicht zum Vergnügen; C. S.), die die wichtigsten Abnehmer sind (38 % der Gesamtförderung), und ebenso für die Erfordernisse der Stahl- und Maschinenindustrie (20 % der Förderung). Auch die Baustoffindustrien (Zement, Ziegel), Textilfabriken (diese 20 % der Förderung) u. a. brauchen ordentliche Quantitäten. Geringere Mengen dienen dem Hausbrand. Die Verwertung der Kohle zu chemischen Zwecken steckt erst in den Anfängen. Da die Kohlenfelder und die Verbraucherorte vielfach weit voneinander entfernt sind, steht im indischen Kohlenbergbau das Transportproblem an erster Stelle. Diesem Hindernis für die Entwicklung der Industrie sucht man durch den Bau von Kraftwerken abzuhelfen. Von vorübergehend ungünstiger Nachwirkung auf den Kohlentransport ist der Umstand, daß anlässlich der Teilung des Landes 30 % der Eisenbahnen für Pakistan optierten. Der Export von Kohle spielt keine Rolle mehr, im Gegenteil wird

sie, wenn auch nicht in allzu erheblichen Mengen, eingeführt.

Von besonderer Bedeutung für Indien ist es, daß der Boden des Landes sehr erhebliche Mengen von Eisenerz birgt, schätzungsweise 8000 Mill. t, was bereits erlaubte, eine verhältnismäßig schon sehr gewichtige Eisenindustrie und solche Industrien, die von dieser abhängen, aufzubauen. Die Fundstätten des Eisenerzes liegen in den Provinzen Orissa und Madras, ferner in Mysore. Der Eisengehalt der indischen Erze beträgt 60 % und mehr, was im übrigen auch wegen des hohen Aschengehalts des für metallurgische Zwecke verwendeten Koks der indischen Kohle notwendig ist. Die zurzeit erreichte Produktionshöhe beträgt für Eisenerz 2,7 Mill. t, für Stahl 1 264 000 t.

Zu nennen ist weiter die Goldproduktion. Sie betrug im Jahre 1947 etwa 168 000 Unzen, spielt also im Rahmen der Weltproduktion, ebenso wie die Silberausbeute und die Diamantfundamente (1107 Karat im Jahre 1947), keine erhebliche Rolle.

Von größerer Bedeutung sind die Erträge von Mangan und Glimmer; doch werden dazu, mit Ausnahme von Nickel, Vanadium und Molybdän, noch andere Metalle, so Kupfer, Chrom, Magnesium, Thorium u. a. gewonnen.

Salz gewinnt Indien für vier Fünftel des Bedarfs im eigenen Lande, und zwar 60 % durch Eindampfen des Meerwassers an den Küsten von Bombay und Madras.

Die Rohstoffe für die Zementindustrie, Kalk, Lehm usw. finden sich reichlich allerorten in Indien; vorhandene Bauxite haben die Errichtung einer noch ausbaufähigen Aluminiumindustrie gestattet.

Für das Erdöl und seine Produkte ist Indien in der Hauptsache auf den Import angewiesen. Erdöl wird immerhin in (unzureichenden) Mengen in Assam, im Punjab und in Belutschistan gewonnen; doch ist es mehr als wahrscheinlich, daß da und dort noch neue Erdölfelder gefunden werden.

Im Hinblick auf die Verteilung des Kohlenbergbaus im indischen Subkontinent (in Pakistan fehlt er ganz) ist es von besonderer Wichtigkeit, daß der Bau von Wasserkraftwerken (die mit Bewässerungsanlagen kombiniert werden können) kräftig vorangetrieben wird, zumal dies auch eine wesentliche Voraussetzung für die industrielle (und landwirtschaftliche) Entwicklung Indiens und Pakistans ist. Der Bau von thermischen Kraftwerken kommt aus verschiedenen Gründen weniger in Betracht. Andererseits empfiehlt sich, wegen des zeitlich beschränkten Regens und der sehr wechselnden Wasserführung der Flüsse, auch nicht die Errichtung von Lauf-, vielmehr die von Speicherkraftwerken. Es wurden bereits sehr bedeutende Anlagen gebaut, so um Bombay herum, in Madras, in Hyderabad und Mysore, Orissa, in den nördlichen Provinzen und in Bengalen. Immerhin beträgt die Produktion von elektrischer Energie in Indien heute erst einen Bruchteil der Energieproduktion der USA, ja selbst der Schweiz. (Installierte Leistung 1946: Indien 523 440 kW, Schweiz 2 680 000 kW.) Doch sind eine Anzahl von Projekten in Ausführung begriffen, zahlreiche andere in Bearbeitung. Die durchschnittliche monatliche Elektrizitätserzeugung ist in Indien von 211 Mill. kWh im Jahre 1939 auf 382 Mill. kWh im Jahre 1948 (ohne Pakistan) gestiegen.

Die bedeutendste Hausindustrie Indiens ist noch immer die Handweberei, die aber fabrikmäßig gesponnenes Garn verwendet. Schätzungsweise befinden sich in Indien 30 Mill. Handwebstühle, mit denen jährlich annähernd 2000 Mill. Yards erzeugt werden. In viel geringerem Ausmaß werden auch Woll- und Seidengewebe durch die Hausindustrie hergestellt. Teppiche werden ebenfalls z. T. noch mit der Hand gewoben.

Neben der eigentlichen Hausindustrie finden wir in den Dörfern und Städten Indiens die unzähligen uralten Gewerbe, die Töpfer, Gerber, Tischler, Schneider usw. Der Lackindustrie liefert der einheimische Rohstoff, der Gummilack, den notwendigen Grundstoff. Das wichtigste Gewerbe Indiens ist vermutlich das Bauhandwerk mit seinen verschiedensten Zweigen.

Die Großindustrie Indiens wird, wie schon erwähnt, namentlich durch die Baumwoll- und Juteindustrie repräsentiert, die über 50 % der gesamten «organisierten» Industrie ausmachen. Es folgen die Eisen- und Stahlindustrie mit dem Kohlenbergbau und der Elektrizitätserzeugung. Erhebliche Bedeutung besitzt die Zuckerindustrie. Wesentliche Fortschritte hat die Papiererzeugung zu verzeichnen. Die Zementindustrie ist gegenüber der Kriegszeit sehr stark zurückgegangen, dasselbe gilt von der noch unbedeutenden chemischen, im speziellen von der Farbenindustrie. Die Arzneimittelherstellung ist ebenfalls, im großen gesehen, noch unwichtig. Mit dem Aufbau einer künstlichen Düngstoff-Fabrikation wurde begonnen. Ganz allgemein gilt, daß sich für die industrielle Entwicklung Indiens noch ein ungeheures Feld darbietet.

Was die Verteilung der Industrie zwischen Indien und Pakistan anbelangt, so befinden sich, wie schon gesagt, nur etwa 7 % der Industrie des Gesamttraumes in Pakistan. Von 422 Baumwollfabriken besitzt Pakistan nur deren 11. Alle Jutefabriken arbeiten in Indien, dort stehen auch die Eisen- und Stahlwerke und dort wird auch die Kohle gewonnen. Vier Fünftel der Zementindustrie beherbergt Indien und fast die gesamte Zuckerindustrie. Die Regierung Pakistans hat es indessen an die Hand genommen, die Industrialisierung auch in ihrem Staatsgebiet zu fördern.

Nach dem *Eastern Economic Index of Indian Industrial Production* (1939 = 100) war seit 1944/45 ein starker Abfall in der indischen Industrieproduktion im Gange. Der Jahresindex 1943/44 von 126,8 senkte sich bis August 1947 auf 99,6, seither ist wieder ein stetiger Anstieg zu verzeichnen, im ersten Semester des laufenden Jahres ist gegenüber der entsprechenden Periode des Vorjahres eine Erhöhung der gesamten Industrieproduktion um 12—15 % eingetreten, was aber nicht darüber hinwegtäuschen soll, daß manche Industrien, z. B. die Baumwoll- und Juteindustrie, sich wegen der teuren Rohprodukte, der hohen Arbeitslöhne und der drückenden Steuerlasten in krisenhafter Lage befinden und, soweit sie auf die Ausfuhr angewiesen sind, einer immer ernsthafteren Konkurrenz auf dem Weltmarkt begegnen. Auch die Tatsache, daß Indien der Abwertung des englischen Pfundes gefolgt ist, Pakistan dagegen auf der alten Goldparität seiner Währung beharrte, schuf für diese Industrien eine Reihe schwieriger Probleme.

Hat die indische Industrie für ihre Weiterentwicklung mit schweren Handicaps zu kämpfen — noch unzureichender Zahl ausgebildeter Techniker und geschulter Arbeitskräfte —, so ist das schwerste Hemmnis doch der Mangel an Kapital, zumal die Schaffung von Kaufkraft durch Inflation sich wegen des ohnehin schon niedrigen Lebensstandards der Bevölkerung verbietet und zudem unentbehrliche Produktionsgüter aus dem Ausland eingeführt werden müssen, während auch der Import von Nahrungsmitteln noch vordringlich ist.

Es ist daher nur natürlich, daß sich die indische wie die pakistanische Regierung um die Investierung von Fremdkapital bewerben. Beide Regierungen sichern den potentiellen Kapitalgebern nun die gleichen Rechte wie dem einheimischen Kapital zu und auferlegen ihm die gleichen Pflichten. Auch die Transferierung der Erträge wird, soweit dies die Zahlungsbilanz zuläßt, gewährleistet.

Pandit Nelru hat zudem ausdrücklich erklärt, daß eine Nationalisierung der Industrie für die nächsten zehn Jahre nicht in Frage komme, und daß es dahinstehende, ob nachher. Die indische Regierung hat inzwischen insofern einen großen Anfangserfolg zu verzeichnen, als ihr die Internationale Bank einen Kredit von 34 Mill. \$ gewährte, der für die Wiederinstandstellung und die Verbesserung des Eisenbahnwesens dienen soll, und einen Kredit von 10 Mill. \$, der für die Anschaffung von landwirtschaftlichen Maschinen für Rodungszwecke bestimmt ist. Weitere, noch in Behandlung stehende Kredite wären für die Errichtung von hydraulischen Kraftwerken, für den Ausbau des Bewässerungssystems bestimmt. In kleinerem Maße wagt sich privates Kapital ebenfalls vor oder unternimmt doch Sondierungen und Studien, darunter auch schweizerisches Kapital (Werkzeugmaschinen- und chemische Industrie).

Der Außenhandel Indiens, zu mehr als 95 % Seehandel, hat sich seit der Vorkriegszeit folgendermaßen entwickelt:

*Außenhandel Indiens (1939—1947 für Britisch-Indien)*

Jahr April - März	Importe	Exporte	+ Ausfuhr, - Einfuhr, Überschuß
1939/40	1648	2136	+ 488
1943/44	1177	2100	+ 923
1946/47	2884	3193	+ 309
1947/48	3986	4032	+ 46
1948/49	5180	4228	- 952

Abgesehen davon, daß sich der Außenhandel der Indischen Union seit der Vorkriegszeit wertmäßig stark erhöht hat, zu einem erheblichen Teil als eine Folge der Preissteigerung, ist der Außenhandel des Dominions im letzten Finanzjahr auch (sehr stark) passiv geworden, nachdem sich der Import seit 1939/40 wertmäßig mehr als verdreifacht, der Export jedoch nur verdoppelt hat. Dies spiegelt zu einem wesentlichen Teil den dringenden Importbedarf für Nahrungsmittel und andere notwendige Güter wider. Im Jahre 1948 erreichten die Getreideimporte Indiens einen Wert von 390 Mill. \$.

Im Gegensatz zu Indiens Außenhandel war jener Pakistans für die Zeit vom 15. August 1947 bis 31. Dezember 1948 — mit 428 Mill. R. — aktiv.

Was die Verteilung des Außenhandels nach Bezugs- und Absatzländern betrifft, so gingen im Jahre 1948 23 % des Gesamtwertes der indischen Ausfuhr nach Großbritannien, gegen 34 % im Jahre 1938. Der Anteil der USA an der indischen Ausfuhr stieg im genannten Zeitraum von 9 % auf 17 %. In geringerem Maße gingen die indischen Importe aus Großbritannien zurück, von 31 % auf 29 % der Gesamteinfuhr, während der Importanteil der USA von 6 % auf 20 % stieg. Auch für Pakistan ist Großbritannien zurzeit der bedeutendste Kunde. Im ganzen hat aber die sogenannte Sterlingarea, die noch immer das wichtigste Bezugs- und Absatzgebiet Indiens wie Pakistans ist, im Außenhandel der beiden Staaten verloren.

Der indisch-schweizerische Handelsverkehr hat sich gegenüber der Vorkriegszeit günstig entwickelt, trotz zahlreicher Hindernisse (Mangel Indiens an harten Devisen, der hohe Preis indischer Waren). Unsere Handelsbilanz mit Indien war vor dem Kriege im großen ganzen ausgeglichen. Sie ist in der Nachkriegszeit stark aktiv geworden, wie aus der nachfolgenden Zusammenstellung hervorgeht.

Jahr	Schweizerische Einfuhr aus Indien	Schweizerische Ausfuhr nach Indien	Ausfuhr-überschuß
	in Millionen Franken		
1938 . . . . .	23,1	23,3	0,2
1945 . . . . .	5,4	47,8	42,4
1946 . . . . .	19,9	44,7	24,8
1947 . . . . .	31,0	100,4	69,4
1948 . . . . .	39,3	81,2	41,9
1949 (Januar—Juni)	17,2	50,6	33,4

Die schweizerische Einfuhr aus Indien betrifft fast ausschließlich Lebensmittel und Rohstoffe, wie Ölfrüchte, Tee, Baumwolle und Baumwollabfälle, Kokosfasern, Därme, Rohgummi, Glimmer u. a. Unser Export nach Indien besteht ebenso ausschließlich aus Fabrikaten, wobei es bei den jeweiligen Handelsvertragsverhandlungen schwerfällt, von Indien für unsere sogenannten *non-essentials* die gewünschten Importfreigaben zu erreichen. Für die Zeit vom 1. März 1949 bis 28. Februar 1950 wurden folgende schweizerische Export- bzw. indische Importkontingente vereinbart:

Eisenbahnwagen, Werkzeugmaschinen . . . . .	20,93 Mill. Fr.
Schwere elektrische Anrüstungen . . . . .	7,8 Mill. Fr.
Andere Investitionsgüter . . . . .	13,0 Mill. Fr.
Elektrische und medizinische Apparate, Aluminiumfolien . . . . .	2,6 Mill. Fr.
Textilien . . . . .	10,0 Mill. Fr.
Uhren . . . . .	10,0 Mill. Fr.
Farbstoffe . . . . .	19,5 Mill. Fr.
Chemische u. pharmazeutische Produkte	7,8 Mill. Fr.
Diverses . . . . .	p. m.
Total	<u>91,63 Mill. Fr.</u>

Unser Handel mit Pakistan stellt erst im Anfang seiner Entwicklung. Im ersten Halbjahr 1949 haben wir nach diesem Dominion Waren für 12,6 Mill. Fr. ausgeführt, gegen einen Import von nur Fr. 585 000.—.

Die Währungs einheit in Indien und in Pakistan ist die Rupie (bis vor kurzem sowohl für Indien als auch für Pakistan: 1 R. = 1/6 s. oder 1 £ = 13,5 R.; 100 000 Rs. = 1 Lakh, 10 Mill. Rs. = 1 Crore). Sowohl die indische wie auch die pakistanische Notenbank sind Staatsinstitute. Während Indien der Abwertung des Pfund Sterlings folgte und seinerseits um 30 % abwertete, sah Pakistan auf Grund seiner aktiven Handelsbilanz von einer solchen Maßnahme ab, so daß zurzeit 100 pakistanische Rupien 144 indische Rupien gelten.

Es zeigt sich je länger desto mehr, daß die Mithilfe ausländischen Kapitals an der raschen Entwicklung der Wirtschaft in Indien und Pakistan äußerst wünschenswert wäre. Nun hat sich die internationale Kreditfähigkeit seit der Kriegszeit und schon vorher aus verschiedenen Gründen (schlechte Erfahrungen in früherer Zeit, Währungsunsicherheit, insbesondere Transferschwierigkeiten, Nationalisierung, Beschlagnahme, innenpolitische Gefahren) bekanntlich große Beschränkungen auferlegen müssen, bzw. erfolgte die Kreditgewährung an das Ausland mehr durch die öffentliche als durch die private Hand. Es ist erfreulich festzustellen, daß die «Weltbank», die Bank für internationalen Wiederaufbau, ihre Tätigkeit auch auf Indien ausgedehnt hat, und es ist anzunehmen, daß, bei Fortdauer der inneren Einigkeit der neuen Staaten und bei Rücksichtnahme auf die gegenwärtigen Bedürfnisse, mit der Konsolidierung der weltwirtschaftlichen Verhältnisse Indien und Pakistan immer stärker in die Ströme der internationalen Waren- und Kapitalbewegung einbezogen werden.

CH. SCHWEIZER

**Nouveaux brevets suisses    Neue Schweizer Patente    Nuovi brevetti svizzeri**

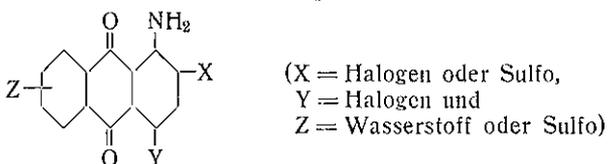
(Schluß der Rubrik «Farbstoffe»)

**B. Anthrachinonfarbstoffe**

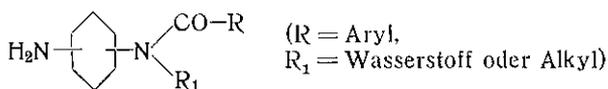
**1. Saure Wolliarbstoffe**

Sandoz AG., Basel:

**HP 257 724** (19. 6. 47). Animalische Fasern und Nylon gut licht- und naßecht blau färbende Farbstoffe. Durch Kondensation von Verbindungen der Formel



mit Aminen der Formel



und Ersatz des allenfalls in 2 stehenden Halogens durch die Sulfogruppe.

**HP 259 730—8** (26. 7. 46 und 12. 5. 47) zum **HP 254 809** (Chimia 3, 98, 1949). Walkfarbstoffe für Wolle, Seide und Nylon.

**ZP 261 276—81** (10. 10. 46) zum **HP 253 955** (Chimia 3, 98, 1949). Farbstoffe für Wolle, Seide, Nylon usw.

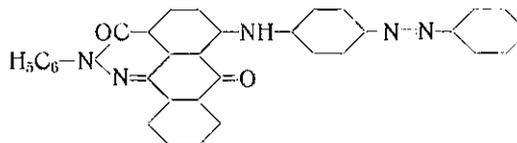
**ZP 261 859—61** (5. 7. 46) zum **HP 255 968** (Chimia 3, 98, 1949).

**ZP 261 862—4** (5. 7. 46) zum **HP 255 969** (Chimia 3, 99, 1949).

*Imperial Chemical Industries Limited, London:*

**HP 258 590** (21. 11. 47). Durch Monosulfonieren von 1,4-Diamino-2,3-di-(diphenyl-4'-hydroxy)-anthrachinon. Naßechte, rötlichviolette Töne.

**HP 260 577** (14. 8. 47). Durch Sulfonieren des Farbstoffes



zu einem Gemisch von Mono- und Disulfonsäuren. Waschechte orange Töne.

**ZP 261 870—1** (29. 1. 47) zum **HP 256 521** (Chimia 3, 99, 1949).

## 2. Farbstoffe für Acetatseide

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

ZP 259 347—51 (24. 5. 44) zum HP 251 123 (Chimia 2, 239, 1948). Farbstoffgemische. Aus Oxy-nitro-anthrachinonen.

ZP 259 352 (13. 1. 44) zum HP 253 480 (Chimia 3, 99, 1949).

ZP 261 858 (23. 4. 47) zum HP 255 967 (Chimia 3, 99, 1949). 1,4-Diaminoanthrachinon-2-phenylazomethin.

## 3. Küpenfarbstoffe

## a) Acylaminoanthrachinone

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

ZP 257 290—2 (12. 1. 44) zum HP 251 645 (Chimia 2, 239, 1948). Durch Behandeln von 1,5-Diaminoanthrachinon mit benzoylierenden Mitteln, bzw. von 1,5-Dihalogenanthrachinon mit p-Chlor-benzamid.

ZP 257 938—11 (18. 7. 41) zum HP 236 231. Durch Umsetzung von 1 Mol eines funktionellen Derivates der Thianthren-dicarbonsäure mit 2 Mol Amino-anthrachinonen. Auf Baumwolle echte gelbliche Töne.

ZP 257 942—51 (3. 8. 44) zum HP 252 533 (Chimia 3, 98, 1949). Aus 1-Amino-4-bzw. 5-benzoylamino-anthrachinonen und einer Benzol- bzw. Naphthalincarbonsäure, welche eine N-substituierte Sulfamidgruppe trägt.

ZP 258 772—5 (12. 2. 46) und ZP 261 068 (15. 1. 47) zum HP 253 257 (Chimia 3, 98, 1949). Aus einem funktionellen Derivat der 1-Amino-4-cyan-anthrachinon-2-carbonsäure und einem 1-Amino-anthrachinon.

HP 260 308 (21. 12. 46). Durch Umsetzen von 1 Mol eines funktionellen Derivates der Terephthalsäure mit 2 Mol 1-Amino-anthrachinon-6-sulfodimethylamid. Auf Baumwolle echte, rein gelbe Töne.

HP 261 975 (28. 12. 43). Aus 4-Aminoanthrachinon-2,1(N)-1',2'-(N)-benzacrison und einem cinnamoylierenden Mittel. Auf Baumwolle grünstichig blaue Töne.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

ZP 258 769—71 (18. 10. 46) zum HP 253 013 (Chimia 3, 98, 1949). Aus 5-Amino-1,4-di-acylamino-anthrachinonen und 1-Nitro-anthrachinon-2-carbonsäurechlorid.

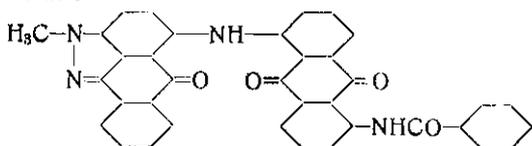
Sandoz AG., Basel:

ZP 258 766 (6. 11. 40) zum HP 250 073 (Chimia 2, 239, 1948).

## b) Anthrimide und Carbazole

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 256 236 (1. 2. 46). Durch Behandlung der Verbindung der Formel



mit kondensierenden Mitteln vom Typus des  $AlCl_3$ . Auf Baumwolle gelbbraune, reine und echte Töne.

Ferner: ZP 261 865—9 (1. 2. 46).

HP 257 114 (17. 7. 47). Durch Umsetzen von 1 Mol 2,7-Dihalogenanthrachinon mit 2 Mol 1-Amino-5-benzoylaminoanthrachinon. — Gibt wesentlich stärkere Drucke als das bisher verwendete 2,6-Derivat. Auf pflanzlichen Fasern echte, kräftige bordeauxrote Töne.

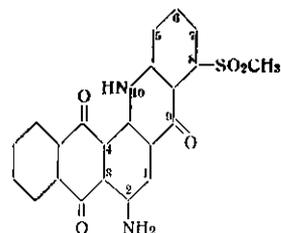
HP 257 722 (29. 3. 46). Durch Behandeln des Kondensationsproduktes aus 1 Mol 3',6'-Dihalogen-monophthaloylpyrenolin und 2 Mol 1-Amino-anthrachinon mit carbazolierenden Mitteln. Auf Baumwolle olive Töne.

ZP 256 769—75 (18. 4. 42) und ZP 258 193 (23. 3. 43) zum HP 250 662 (Chimia 2, 239, 1948). Durch Behandeln von Trianthrimiden mit carbazolierenden Mitteln.

## c) Andere Ringsysteme

Imperial Chemical Industries Limited, London:

HP 257 405 (14. 8. 45). Phthaloyl-acridon-Farbstoff der Formel



Auf Baumwolle hellblaue Töne. Aus 2-Brom-1-amino-4-(2'-carboxy-3'-methylsulfonylanilino)-anthrachinon durch Ringschluß und Abspaltung des Broms.

HP 257 721 (20. 2. 43). Durchführung der an sich bekannten Herstellung von Küpenfarbstoffen durch Ringschluß an kernsubstituierten Halogenderivaten des  $\alpha,\beta$ -Bis-(9,9'-anthronyliden)-äthans, durch Behandeln derselben mit einem Acylierungsderivat einer organischen Säure und einer weiteren, sauer reagierenden Verbindung.

HP 258 589 (8. 5. 47). Phthaloyl-acridon-Farbstoff; auf Baumwolle und Viscose gleichmäßige, hervorragend naß- und lichtechte Töne. Durch Kondensation von 6-Amino-3',4'-phthaloylacridon mit einem 2-(4-Halogen-1-naphtyl)-anthrachinon-2',3'-oxazol.

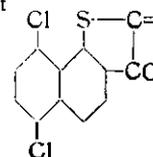
ZP 258 768 (2. 3. 46) zum HP 252 534 (Chimia 3, 99, 1949). Dibenzanthronfarbstoff. Aus Dibenzanthron und Hydroxylamin, in Gegenwart einer Vanadiumverbindung.

## C. Andere Farbstoffe

## 1. Indigoide

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

ZP 257 293—6 (13. 10. 44) zum HP 251 880 (Chimia 2, 240, 1948). Küpenfarbstoffe für Baumwolle. Durch Kondensation einer den Rest



abgebenden Verbindung mit 1,2-Napht-thioindoxyl, 5-Brom- bzw. 5,7-Dibrom-isatin oder einem reaktionsfähigen  $\alpha$ -Derivat des letzteren.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

HP 258 591 (3. 12. 47). Thioindigoide Farbstoff. Aus 4,7-Dichlor-(2,1)-naphtisatin und (2,1)-Napht-thioindoxyl in Gegenwart einer Stickstoffbase.

## 2. Naphtochinone

Sandoz AG., Basel:

HP 258 588 (26. 4. 46). Acetatseide-farbstoffe bzw. Zwischenprodukte zur Herstellung solcher. Durch Umsetzen von halogenierten Naphtochinonimiden mit Ammoniak, Aminen, Phenolen oder Thiophenolen.

**ZP 260 231—4** (20. 2. 46) zum **HP 251 646** (Chimia 2, 240, 1948). Halogenierte Naphtochinonimide.

**HP 260 578** (15. 7. 47). Durch Kondensation von im Kern halogenierten Naphtochinonimiden mit aromatischen Aminoverbindungen mit wenigstens einer wasserlöslich machenden Gruppe. Auf animalischen Fasern violette, blaue oder graue, naßechte Töne.

**HP 260 861** (30. 1. 47). Halogenierte Naphtochinonimine; in Form ihrer Hydro- und Leukoderivate auf Cellulose nachoxydiert braune, blaue und graue Töne. Durch Behandeln von Naphtochinoniminen (evtl. mono- oder dihalogenierten) mit halogenierenden Mitteln in Gegenwart von Lösungsmitteln und evtl. Katalysatoren.

### 3. Phtalocyanine

*Sandoz AG., Basel:*

**HP 258 299** (14. 2. 44.) Durch Kondensation von Halogenphtalocyaninen mit Mercaptoverbindungen in Gegenwart eines Alkohols und gegebenenfalls eines Katalysators. Verwendbar als Pigmente.

**HP 261 978** (1. 8. 46). Farbstoffe für Papier, Baumwolle und Seide; grüne lichtechte Töne. Durch Sulfonieren von Thioäthern der Phtalocyanine, beschrieben im Schweiz. Pat. 258 299.

*Imperial Chemical Industries Limited, London:*

**HP 261 977** (9. 2. 46). Aus Kupfer-tri-(methylmercapto-methyl)-phtalocyanin und Dimethylsulfat. Auf Baumwolle hellblaue Töne.

### 4. Nitrofarbstoffe

*J. R. Geigy AG., Basel:*

**ZP 257 038—41** (11. 10. 43) zum **HP 240 226**. Durch Umsetzen von Nitrobenzophenon-o-carbonsäuren, welche in o-Stellung zu mindestens einer Nitrogruppe einen austauschbaren Substituenten enthalten, mit p-Amino-diphenylamin-sulfonsäuren. Auf Wolle aus saurem Bade bräunliche, gut lichtechte Töne.

### 5. Schwefelfarbstoffe

*Imperial Chemical Industries Limited, London:*

**ZP 257 037** (4. 3. 46) zum **HP 246 259**. Durch Erhitzen von metallfreiem Phtalocyanin-trisulfonylchlorid mit einem Phosphorsulfid. Auf Baumwolle aus Natriumsulfidlösung hellgrüne, wasch- und lichtechte Töne.

### 6. Leukoester

*Imperial Chemical Industries Limited, London:*

**HP 257 723** (26. 3. 47). Durchführung der an sich bekannten Herstellung von Leukoschwefelsäureestern von verküpbaren Verbindungen durch Behandlung derselben mit einem Sulfonierungsmittel in Gegenwart eines Metalles und eines organischen, sich von einem sekundären Amin ableitenden Säureamids.

**HP 261 369** (22. 8. 47). Herstellung von Leukoschwefelsäureestern; Sulfatierung in Gegenwart eines organischen, sich von einem sekundären Amin ableitenden Amids.

**HP 261 633** (30. 12. 46). Aus 1,4-Dibenzoylaminoanthrachinon und  $\text{SO}_3$  in Gegenwart einer tertiären Base und von Kupfer. Auf Baumwolle rote echte Töne.

**HP 261 976** (21. 11. 47). Durch Sulfatieren von 4,5'-Dibenzoylamino-1,1'-dianthrimid-2,2'-carbazol in Gegenwart eines Metalles und eines organischen, von einem sekundären Amin abgeleiteten Amids. Echte braune Töne.

## Anstrichmittel

*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

**HP 257 115** (8. 8. 46). Lackrohstoff, insbesondere für Einbrennlacke; Lacküberzüge mit guter Haftfestigkeit (z. B. auf polierten Metallflächen), guter Elastizität und Unempfindlichkeit gegen Chemikalien gebend. Durch Erhitzen eines mindestens 2 Äthylenoxydgruppen aufweisenden, harzartigen Äthylenoxydderivates eines Phenols in Gegenwart eines Lösungsmittels mit Dicyandiamid und einem verätherte Methylolgruppen enthaltenden Aldehydkondensationsprodukt, gegebenenfalls unter Zusatz eines mehrwertigen Phenols.

*Dr. E. Brennecke, St. Gallen:*

**HP 257 406** (8. 4. 47). Herstellung von pulverförmigem Wachs, durch Behandeln eines in Pulverform zum Zusammenballen neigenden Wachses mit die Wachsteilchen mit einer Schutzhaut überziehenden Stoffen, z. B. trocknende Öle, Firnisse, Talkpuder.

*Société de Produits Chimiques des Terres Rares, Paris:*

**HP 258 012** (27. 11. 45). Produkt zum Schützen von metallischen Gegenständen gegen Korrosion, bestehend aus einer Gelatine und ein Bichromat, dessen Kation ein wasserunlösliches Hydroxyd bildet, wie z. B. Mn, Zn, enthaltenen Lösung.

*Öl- und Chemie-Werk AG., Hausen / Brugg:*

**HP 258 013** (19. 8. 42). Herstellung von lacktechnisch verbesserten Ölen mit erhöhtem Gehalt an Glyceriden der stärker ungesättigten höheren Fettsäuren, indem man aus Ölen, welche Triglyceride höherer Fettsäuren verschiedenen Sättigungsgrades enthalten, im Vakuum und mit Hilfe von Wasserdampf einen Teil abdestilliert.

*Universal Oil Products Company, Chicago:*

**HP 258 592** (22. 10. 46). Dehydratisierung von Ricinusöl, zwecks Gewinnung eines trocknenden Öles geeignet zur Herstellung von Anstrichmitteln, Firnissen usw., oder von Schmierölen. Durch Behandlung mit einem Katalysator, erhalten durch Kalzinieren einer Mischung aus Phosphorsäure und einem adsorbierenden silikathaltigen Stoff bis zur Bildung von Silicophosphat.

*Thorium Limited, London:*

**HP 259 125** (1. 4. 47). Leuchtgemisch; enthaltend mit Silber aktiviertes Cadmium-Zinksulfid und ein radioaktives Material. — Zeichnet sich aus durch besonders langsame Abnahme der Leuchtkraft.

*F. A. R. Franchi, Lausanne:*

**HP 259 446** (18. 10. 45). Lack, insbesondere zum Grundieren von Metallen, auf welche nachher ein gegen Nahrungsmittel und Chemikalien widerstandsfähiger Überzug aufgebracht werden soll. Enthaltend Harz, Sikkativ, gekochtes Leinöl, Lösungsmittel, Metallpulver sowie ein Oxyd oder Hydroxyd eines Metalles, ausgenommen Alkali- oder Erdalkalimetalls.

*Société Continentale Parker, Clichy:*

**HP 260 309** (10. 8. 46). Herstellung von korrosionsfesten Überzügen auf Metall. Durch Behandeln bei höchstens 55 °C mit einer Lösung enthaltend ein primäres Phosphat, ein Nitrat und ein Chlorat.

*Heresite & Chemical Company, Manitowoc (USA):*

**HP 261 128** (21. 5. 47). Herstellung von gut haftfähigem Überzugsmaterial für Metalle, durch langes Mahlen einer Suspension eines nichtfaserigen, anorganischen Pigmentes in einer ölfreien Lösung eines Phenol-Formaldehyd-Harz.

### Klebstoffe

*Prof. Dr. O. Gerngroß, Ramath Gan, und I. Rieger, Tel-Aviv:*

**HP 257 407** (20. 3. 45). Pflanzlicher Leim. Durch Behandeln von zerkleinerten Keimlingen des Samens der Früchte des Johanniskrautbaumes mit Alkali- bzw. Erdalkalihydroxyden.

*G. Römpler, Locarno-Muralto:*

**HP 257 408** (1. 8. 47). Wasserlöslicher elastischer Leim, z. B. für Etiketten und Tapeten; enthaltend einen Klebstoff und zur Erhöhung der Elastizität mindestens ein sulfurisiertes Öl oder Fett. — Gibt gute Verbindungen mit Unterlagen aus Metall, Stein usw.

*British Industrial Plastics Limited, London:*

**HP 257 726** (30. 10. 45). Wasserhaltiges Klebstoff, enthaltend ein Amin-Aldehydharz und ein feinerzkleinertes, mit Benzylalkohol imprägniertes cellulosehaltiges Füllmittel.

*British Resin Products Limited, London:*

**HP 258 300** (31. 10. 45). Harzmischung, speziell geeignet zum Einkitten von Glaskolben von Elektronenröhren, enthaltend ein durch Wärme allein nicht härtbares Phenolaldehydharz, ein Erdalkalioxyd als Füllmittel und einen aldehydliefernden Stoff als Härtungsmittel.

*Venesta Limited, A. Ch. Brown und T. H. Angel, London:*

**HP 259 126** (18. 12. 45). Herstellung eines Verbundkörpers, z. B. aus Metall und Holz, durch Aufbringen eines festen, härtbaren Phenol-Aldehydharzes und einer in kaltem Zustand Lösungswirkung auf das Harz ausübenden organischen Substanz und Erwärmen unter Druck.

*F. A. R. Franchi, Lausanne:*

**HP 259 447** (10. 10. 46). Herstellung von in kaltem und heißem Wasser unlöslichem Leim, zum Leimen von Nahrungsmittelbehältern. Aus Casein und Kalkmilch.

*Wingfoot Corporation, Akron (USA):*

**HP 260 310** (11. 5. 46). Herstellung eines Bindemittels. Durch Dispergieren eines Phenol-Aldehyd-Arylamin-Kondensationsproduktes und eines Copolymerisates aus Acrylnitril und Butadien in einer Flüssigkeit, derart, daß das Kondensationsprodukt mindestens 15 % des Copolymerisates ausmacht.

### Kunstseide

*Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG., Wuppertal-Elberfeld:*

**HP 256 466** (29. 8. 44). Herstellung eines verzugsfähigen und wollähnlichen Faserbandes aus Viscose, durch Spinnen eines stark xanthogenhaltigen Kabels, welches in den Elementarfäden Titterschwankungen aufweist, wobei die Stellen mit dem kleinsten Titer innerhalb des Kabels gegeneinander versetzt sind, und welches hierauf in entspanntem Zustand zu Cellulosehydrat zersetzt, dann gewaschen und getrocknet und schließlich in einem Zerreiß-Streckwerk zu einer Lunte aufgelöst wird.

**HP 259 798** (11. 10. 43). Herstellung von Fäden mit besonders hoher Festigkeit (naß und trocken), guter Dehnung und gutem Griff, aus Viscose, unter Verwendung saurer Spinnbäder mit mehr als 50 %  $H_2SO_4$ ; durch Verstrecken des frisch geformten Fadens, Leiten des verstreckten Fadens durch ein Fällbad, das weniger  $H_2SO_4$  enthält als das Spinnbad, erneutes Verstrecken und nachfolgendes Schrumpfenlassen in einem noch verdünnteren Schwefelsäurebad.

*Imperial Chemical Industries Limited, London:*

**HP 256 467** (21. 8. 46). Unlöslichmachen von künstlichen, fadenartigen Produkten, durch Spinnen einer wässrigen alkalischen Proteinlösung in ein saures, salzhaltiges Koagulierungsbad und Behandlung der Koagulate zuerst bei höchstens 60 °C mit wässrigem, mit Kochsalz und Sulfat gesättigtem Formaldehyd (pH 4—6) und hierauf mit einem wässrigen, mindestens 175 g/l Schwefelsäure enthaltenden, mit Sulfat gesättigten Formaldehyd.

**HP 261 608** (30. 1. 47). Herstellung von hochkonzentrierten, beständigen wässrigen Globulinlösungen, welche ohne Altern verspinnbar sind.

*Jacques Gandillon, Genf:*

**HP 257 365** (2. 3. 48). Wässrige Proteinlösungen (für Kunstseide, Leim usw.); durch Lösen des Proteins in einer schwach alkalischen Flüssigkeit mit Hilfe eines in schwach alkalischen Flüssigkeiten löslichen Cellulosederivates, insbesondere Carboxy-methylcellulose.

*Algemeene Kunstzijde Unie N. V., Arnhem:*

**HP 257 688** (18. 3. 47). Herstellung von gleichmäßig anfärbbarer Kunstseide, indem man durch frisch gesponnene Spinnkopfchen vor dem Auswaschen mit Wasserdampf wenigstens annähernd gesättigte, heiße Luft von innen nach außen preßt.

*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

**HP 259 799** (24. 12. 43). Herstellung von Fasern. Durch Kondensation einer wässrigen Lösung von Casein und Carbamiden, welche eine ausreichende Menge Formaldehyd enthält.

*Naamlooze Vennootschap Kunstzijdespinnerij Nyma, Nijmegen:*

**ZP 260 019—20** (3. 5. 44) zum **HP 251 094** (Chimia 2, 240, 1948). Herstellung von Viscosefäden unter Verwendung von nicht kapillaraktiven Verbindungen, wie 1-Phenyl- oder 1- $\alpha$ -Furyl-2-vinyl-2-pyridinium-halogenid-äthanol-(1) oder 1-Phenyl- oder 1- $\alpha$ -Furyl-2-pyridiniummethosulfat-äthanol-(1), zwecks Verhinderung einer Verstopfung der Spinnköpfe.

*N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag:*

**HP 260 057** (5. 5. 38). Herstellung von Fäden und Bändern, durch Spinnen von Lösungen von Polymerisaten von Dienkohlenwasserstoffen in ein Koagulationsbad, das mit dem verwendeten Lösungsmittel leicht mischbar ist, aber die Polymerisate nicht auflöst, und nachfolgendes Härten der Gebilde durch Wärme.

*N. V. Onderzoekingsinstituut «Research», Arnhem:*

**HP 260 537** (22. 8. 47). Herstellung von Proteinfäden. Durch Behandlung der noch spinnfeuchten Fäden mit sauer hergestellten Vorkondensaten aus aromatischen m-Dioxyverbindungen und Formaldehyd und Auskondensieren durch Erhitzen der Fäden.

E. MEYER