

noch manche Fragen offen. Anorganische Festkörper, organische Festkörper und Flüssigkeiten verhalten sich hinsichtlich der Wechselwirkung der Bausteine ganz verschieden. Vielfältiger und schwieriger zu untersuchen und zu überblicken als Lumineszenz und Ionisierung sind die chemischen Veränderungen durch energiereiche Strahlung.

Das angeschnittene Gebiet wird stark bearbeitet. Wenn mitunter vom Beginn des Atomzeitalters gesprochen wird, so ist damit gemeint, daß wir mit einer starken Ausweitung der Atomphysik, genauer der Kernphysik rechnen. In USA und anderen Ländern werden gewaltige Investitionen für eine zukünftige Ausnützung der Atomenergie

gemacht. Dabei treten zahlreiche Probleme der Wechselwirkung von Strahlung aller Art mit Materie auf. Die ganzen Meßmethoden der Kernstrahlung beruhen ja letzten Endes auf Ionisierung, Lumineszenz oder chemischer Veränderung. Die biologischen Wirkungen — beabsichtigte Strahlenbeeinflussungen und Strahlenschädigungen — sind ohne die physikalischen und chemischen Wirkungen nicht zu verstehen. Industrielle Anlagen, mit intensiver Kernstrahlung, wie Kernreaktoren, erfordern eine möglichst genaue Kenntnis des Verhaltens der verschiedenen Materialien gegenüber Kernstrahlung.

Eingeg. am 22. November 1952 [A 476]

Die Verwendung von Randlochkarten für die Dokumentation organischer Verbindungen

Von Dr. W. GRUBER, Burghausen/Oberbayern

Die Registrierung organischer Verbindungen mit Hilfe von Hollerithkarten ist wegen der komplizierten und teuren Apparaturen nur für ganz große Unternehmungen wirtschaftlich. Die Randlochkarten, die sich bereits bei der Dokumentation von UR-Spektren bewährt haben, erfordern dagegen nur einen unbedeutenden apparativen Aufwand. Die Arbeitsweise mit den Randlochkarten und die so erzielbaren Ergebnisse werden dargelegt.

In der Arbeit „Die Genfer Nomenklatur in Chiffren.“¹⁾ wurde unter den Vorteilen, die dieses Chiffre-System gegenüber den bisherigen Namen hat, die Übertragbarkeit auf Lochkarten und damit die mechanische Sortierbarkeit genannt. Da sich bisher nur wenige Chemiker mit diesen Problemen beschäftigten, soll gezeigt werden, welche großen Vorteile die mechanische Sortierung bringt und wie diese vorgenommen werden kann.

Es gibt zwei Systeme, die sich dadurch grundsätzlich unterscheiden, daß in einem Fall in ungelochte Karten Löcher gestanzt (Hollerith, I. B. M.), im anderen vorhandene Löcher vergrößert bzw. bis zum Rand ausgeschnitten werden (Randlochkarten), damit die gewünschte Karte herausfallen kann (Bild 1 und 2)*. Beide Systeme haben ihre Vorteile.

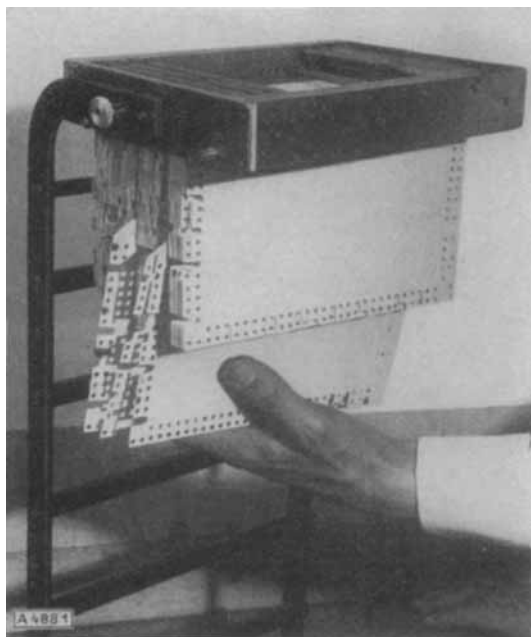


Bild 1

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 61, 429 [1949] sowie die Monographie Nr. 58 zu dieser Zeitschrift: „Die Genfer Nomenclatur in Chiffren“. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1950.

* Rustonscher Sortierapparat. Nachr. Dokument. 3, H. 1 [1952].

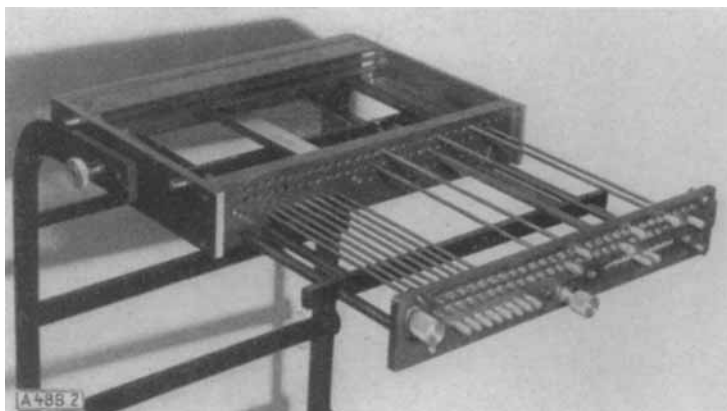


Bild 2

Beim Hollerith-System werden nach einer Vorlage die gewünschten Karten vollautomatisch aussortiert und es kann u. U. der Inhalt gleich im Klartext zusammengestellt werden. Bei der Randlochkarte wird von Hand sortiert, indem man Nadeln durch diejenigen Löcher steckt, welche die gewünschten Fragen charakterisieren; dann wird der Apparat mit dem Kartenpack umgedreht, worauf die an diesen Stellen bis zum Rand geschlitzten Karten herausfallen.

Für die Hochschulen und kleineren Werke, zumindest in Deutschland, werden die Kosten für Hollerithmaschinen (Leihgebühr) zu hoch sein. Deshalb wurde untersucht, ob die Randlochkarte, die im Gmelin-Institut für die Sortierung anorganischer Verbindungen bereits verwendet wird, auch bei der Sortierung organischer Verbindungen befriedigende Ergebnisse erwarten läßt. Ein großer Vorteil dieser Karten ist der große freie Innenraum. Die Löcher sind, wie der Name schon andeutet, am Rande. Strukturangaben, physikalische Daten, Literaturstellen, Reaktionen usw. können auf die Karte selbst gedruckt werden, auf eine eigene Literaturkarte kann u. U. verzichtet werden.

Mit einem Chiffresystem, wie dem oben genannten, bei welchem die Struktur der Verbindungen klar herausge-

stellt ist, lassen sich die Verbindungen wie folgt sortieren:

A Nach Hauptgruppen

- 1) Kohlenwasserstoff-Ketten
- 2) Kohlenstoff-Ketten, die durch Heteroatome wie O, S, N unterbrochen sind (Äther, Ester, Thioäther, Amine usw.)
- 3) Kettenverbindungen, die noch andere Elemente als C, H, O, S, N und die Halogene enthalten (Fremdelemente)
- 4) G-Verbindungen (Zucker)
- 5) Harnstoff-Verbindungen
- 6) Isocyclen
- 7) Heterocyclen mit O, S, N
- 8) Heterocyclen mit Fremdelementen

B Nach der Art und Zahl der Heteroatome

C Nach der Länge der Stammketten

D Nach der Größe und Zahl der Ringe im Stamm und in der ganzen Verbindung

E Nach der Stellung der Ringe zueinander (spiro, ortho, peri, beliebig (drei und mehr gemeinsame Glieder zweier Ringe)) nach konventionellen (Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Inden) und peripheren Ringen

F Nach der Art, Länge und Zahl der Seitenketten

G Nach der Sättigung, Substituenten, Radioaktivität usw.

H Nach der Bruttosummenformel

J Nach der Verwendung, z. B.:

Pharmazeut. Produkte	Pharmazeut. Zwischenprodukte
Kunststoffe	Farbstoffe
Weichmacher	Schädlingsbekämpfungsmittel
Stabilisatoren	Wachsstoffe
Katalysatoren	usw.

Es sind hierfür über hundert Unterteilungsmöglichkeiten vorgesehen.

K Nach Reaktionen (Oxydation, Reduktion, Sulfonierung, Nitrierung, Alkylierung, Arylierung usw.)

Da die Randlochkarte nur etwas über 200 Löcher hat, müssen die Verwendungen, die Reaktionen und ein Teil der Substituenten verschlüsselt werden, was aber keine Schwierigkeit bedeutet.

Ortszahlen können selbstverständlich nicht berücksichtigt werden; auch ist es nicht möglich, die Anzahl gleicher Substituenten anzugeben; es werden also u. U.

mehrere Karten herausfallen, unter denen die gewünschte oder die gewünschten leicht von Hand herausgesucht werden können. Je komplizierter eine Verbindung ist, d. h. je mehr Fragen gleichzeitig gestellt werden, desto weniger unerwünschte Karten fallen heraus.

Bild 3 zeigt die Randlochkarte³⁾ für Morphin. Die Einkerbungen bedeuten

auf der linken Seite:	Hetero-Ring mit Stickstoff
	Hetero-Ring mit Sauerstoff
	Ringstellung b (2 Ringe haben 3 Glieder gemeinsam)
	Pharmazeut. Produkt
auf dem oberen Rand:	Phenanthren-Ring
	5-er und 6-er Ringe i. g. 5 Ringe
	Kohlenwasserstoff-Seitenkette mit einem Glied
	1 Seitenkette
auf dem unteren Rand:	Doppelbindung
	oxa, azo, Alkohol
auf dem rechten Rand:	Bruttosummenformel $C_{17}H_{16}O_5N$

Ein großer Vorzug bei diesem Verfahren ist, daß man die Verbindungen auch aussortieren kann ohne dieselben bis in alle Details zu kennen. Es genügt z. B. vollauf, wenn man vom Morphin nur weiß, daß es eine heterocyclische Verbindung mit O und N ist. Natürlich fällt dann eine größere Anzahl Karten heraus, aber es wird nicht schwer fallen, die gewünschte herauszufinden. Es ist wie bei einer Brief-Adresse; je genauer diese ist, desto ziel-sicherer findet man den Adressaten.

Im Schema sind ca. 80 Substituenten, Sättigungen, radioaktive Elemente vorgesehen, die Zahl kann aber noch vergrößert werden, d. h. es können noch mehr Fragen gestellt werden.

Versuche mit einer Randlochkartei, die viele hundert Karten aus weiten Gebieten der organischen Chemie umfaßte, erwiesen die Brauchbarkeit⁴⁾.

Der Einwand, eine Kartei mit Handbetrieb genüge bei einer Zahl von über 500000 Karten nicht, wäre berechtigt,

³⁾ Original - Dln A 5; Hersteller Fa. H. Guntrum II, Schlitz/Hessen.
⁴⁾ Zu dieser Kartei zum Suchen und Registrieren organischer Verbindungen wurde auch ein Schema für eine Patent-Randlochkartei ausgearbeitet.

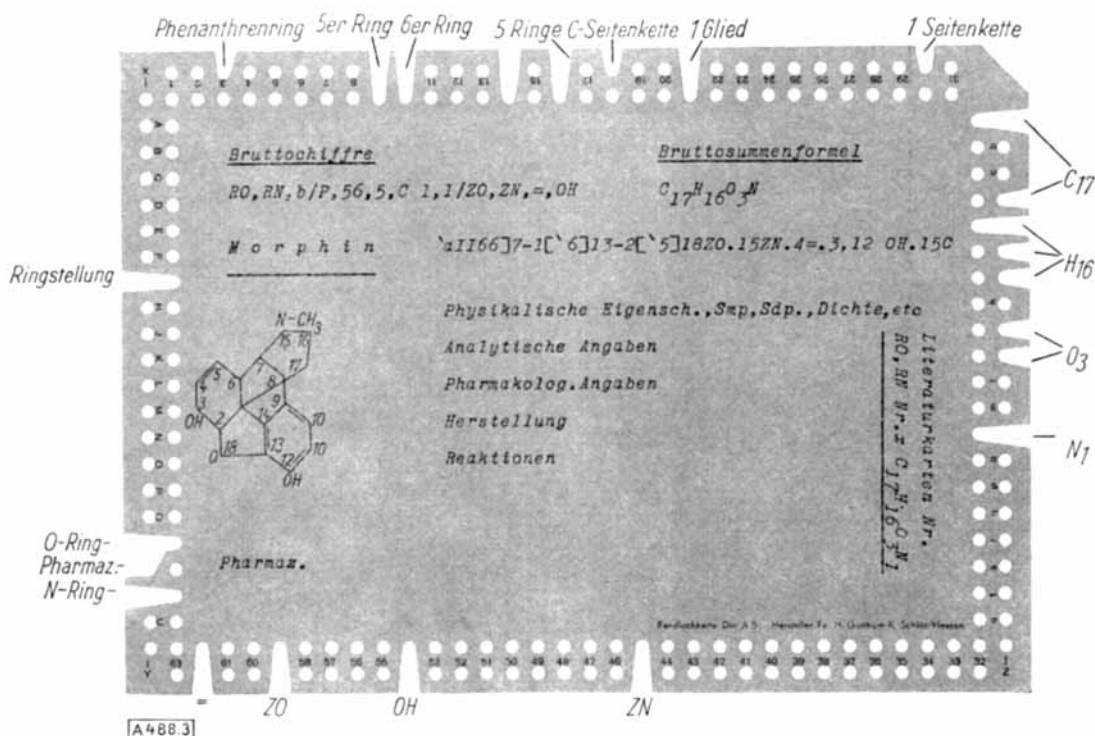


Bild 3

wenn sich das Gebiet der organischen Chemie nicht in eine große Zahl von Gruppen aufteilen ließe. Wie oben angezeigt, ergeben sich auf Grund des strukturellen Aufbaues allein schon 8 Hauptgruppen, die aber noch weiter unterteilt werden können in Ketten und Ringe mit O, S, N und die vielen einzelnen Fremdelemente. Weiter lassen sich auch Karteien nach der Verwendung zusammenstellen, z. B. Farbstoffe, Pharmazeutika, pharmazeutische Zwischenprodukte, Kunststoffe, Schädlingsbekämpfungsmittel, Weichmacher, Stabilisatoren usw. Auf diese Weise wird es leicht möglich sein, die Unterteilung so zu treffen, daß keine größeren Packen als 10–20000 Karten sortiert werden müssen; eine Anzahl, die mit dem bestehenden Sortierapparat in einer Stunde zu bewältigen ist.

In Amerika werden heute schon Randlochkarten für die Sortierung von Ultrarotspektrogrammen verwendet und haben sich ausgezeichnet bewährt. Über 3000 verschiedene Verbindungen sind bereits ausgewertet und auf Kar-

ten übertragen, die man im Abonnement vom National Research Council, Washington, beziehen kann.

In verschiedenen Werken werden für Spezialfragen Randlochkarten mit bestem Erfolg verwendet, aber die Lösung des dringendsten Problems steht noch aus, nämlich die rasche, universelle Literaturvermittlung in der organischen Chemie. Mit einer Randlochkarten-Kartei wäre dieses ohne weiteres zu lösen.

Eine Stelle, analog der Organisation für Ultrarotspektrogramme, stellt für jede Verbindung eine Karte aus, wobei die Literatur, die physikalischen Daten usw. direkt auf die Karte gedruckt werden könnten. Die Interessenten, etwa Hochschulen, Bibliotheken, chemische Werke, abonnieren die gewünschten Gebiete und haben damit eine lückenlose, stets aktuelle Literatursammlung.

Die Literatursuche ist denkbar einfach. Wozu bisher Stunden benötigt wurden, werden dann Minuten genügen.

Eingeg. am 24. Februar 1953 [A 488]

Analytisch-technische Untersuchungen

Elektrochemische Analysenverfahren

Von Prof. Dr. KURT CRUSE, Aachen

Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der TH. Aachen

An ausgewählten Beispielen werden Verbesserungen und Erweiterungen elektrochemischer Analysemethoden behandelt, die in jüngster Zeit teils als Folge elektrotechnischer Fortschritte und apparativer Verbesserungen hervortreten, zum andern Teil der Einführung sehr einfacher und dabei sehr präziser neuer Verfahren zu verdanken sind. Es werden erörtert: Die Konduktometrie, die Potentiometrie, die Polarographie, die Amperometrie, Polarisations-titrationen, die Hochfrequenztitration und die Coulometrie. Auf automatische Titrationsverfahren wird hingewiesen.

Das Ziel elektrochemischer Analyseverfahren ist die Bestimmung eines Resultats aus den Beziehungen zwischen Stromstärke, Spannung und Widerstand in Lösungen, ein Zusammenhang, der übersichtlich durch die Beziehung¹⁾

$$E = E_0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{f_r k_0}{f_0 k_r} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{i + k_r \times C_0}{k_0(1-x)C_0 - i} \dots (1)$$

wiedergegeben ist. Hier bedeutet C_0 die Konzentration eines Oxydants, das mit einer in die Lösung tauchenden Elektrode nicht reagieren soll und von dem ein Bruchteil x in reduzierter Form vorliegt. E_0 ist das Normalpotential dieses Redoxsystems, E das bei den Konzentrationen $x C_0$ bzw. $(1-x) C_0$ gemessene Elektrodenpotential, f sind die Aktivitätskoeffizienten der Ionen und k die Diffusionsstromkonstanten gemäß den Gleichungen $i_{d0} = k_0 \cdot (1-x) C_0$ und $i_{dr} = k_r \cdot x \cdot C_0$ mit i_d als Diffusionsstromstärken.

In den Bildern 1 und 2 sind diese Abhängigkeiten dargestellt. Sie werden aus der obigen Gleichung abgeleitet, indem einzelne der drei Variablen konstant gehalten werden, d. h. a) die Konzentration, b) die Stromstärke und schließlich c) das Potential. Die eingezeichneten Kurven veranschaulichen gleichzeitig das Prinzip der polarographischen Analyse und das Zustandekommen von Äquivalenzpunkten bei potentiometrischen und konduktometrischen Titrations.

Auf diesen drei grundsätzlichen Analyseverfahren aufbauend sind verschiedene Fortschritte erreicht worden. Sie sind erkennbar

a) an Erweiterungen der Anwendung durch neue Reagenzien,

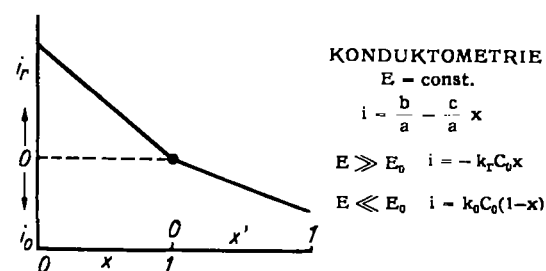
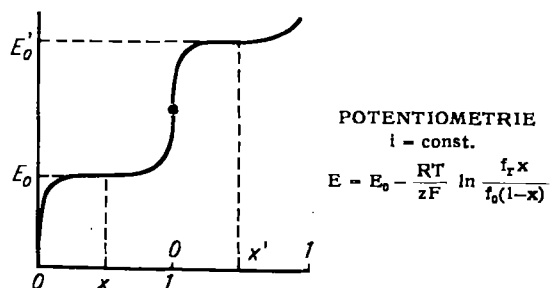
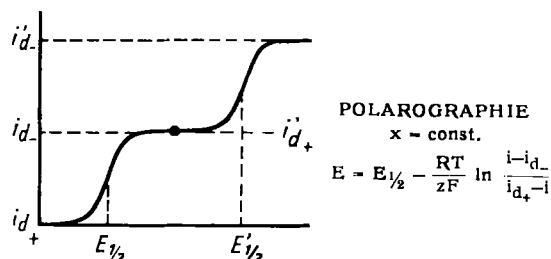


Bild 1
Zusammenhang von Polarographie, Potentiometrie und Konduktometrie