

mit Austauschern behandelter Weine hat sich häufig verbessert. Wahrscheinlich katalysiert der stark basische Anionenaustauscher Aldolisierung von Aldehyden oder bewirkt eine Cannizzaro-Reaktion, die zu Estern führt.

**D. A. K. BLACK:** *Therapeutic applications of exchange resins.*

Kationenaustauscher können benutzt werden, um pathologische Mengen  $\text{Na}^+$  (z. B. bei Ödemen) oder  $\text{K}^+$  aus dem Körper zu entfernen, Anionenaustauscher zur Minderung der Magensäure. Zur Bestimmung der Magensäure kann man einen Chinin-beladenen Kationenaustauscher eingeben, der im Magen Chinin gegen  $\text{H}^+$  tauscht; das freigesetzte Chinin wird im Harn bestimmt. Entfernung von  $\text{Ca}^{2+}$  aus Blut, die Gerinnung verhindert, hat für Transfusionen Bedeutung.

**R. K. SCHOFIELD:** *Cation exchange in soils.*

Mineralische Bestandteile in Böden (z. B. Tone) können Kationen austauschen. Die Bedeutung organischer Bestandteile liegt vor allem in ihrer Pufferwirkung. Verständnis der Vorgänge ist für richtige Kunstdüngung wichtig. Die Gitter von Mineralen vom Montmorillonit-Typ können durch Einlagerung von Wasserschichten quellen, die vom Biotit-Typ quellen nicht mit  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , wohl aber mit  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$ .

**D. M. BROWN, Cambridge:** *The separation of nucleic acid degradation products.*

Ionenaustrausch-Chromatographie eignet sich zur Trennung der Abbauprodukte von Nucleinsäuren.

Die Basen Uracil, Thymin, Cytosin, Guanin und Adenin erscheinen in dieser Reihenfolge beim Eluieren mit  $\text{HCl}$  aus Kationenaustauscher Dowex 50. Sie können auch an  $\text{Cl}^-$ -beladenem Anionenaustauscher Dowex 2 mit Puffern im  $\text{pH}$ -Bereich 8 bis 12 getrennt werden<sup>31</sup>. Für die Trennung der Nucleoside macht man von ihrer unterschiedlichen Basizität Gebrauch. Beispiel hierfür ist die Trennung der Desoxyriboside: Dowex 2 adsorbiert bei hohem  $\text{pH}$  Desoxy-thymidin, -uridin und -guanosin, die durch Eluieren mit Ammoniumformiat-Puffern getrennt werden; Desoxy-cytidin und -adenosin werden an Amberlite IR C 50 (schwach saurer Kationenaustauscher) adsorbiert und durch Eluieren mit Wasser getrennt<sup>32</sup>.

Die Nucleotide adsorbiert man an Dowex 1 (stark basischer Anionenaustauscher) bei  $\text{pH}$  8 und eluiert mit Säuren bei  $\text{pH}$  2 bis 3<sup>33</sup>. Sogar die isomeren 2', 3'- und 5'-Phosphate können auf diese Weise getrennt werden. Cyclische 2': 3'-Phosphate verhalten sich ähnlich wie die analogen 3'-Phosphate, Methylester werden im allgemeinen leichter, Benzylerster recht schwer eluiert<sup>34</sup>.

Auch die mit herkömmlichen Methoden recht langwierige Trennung der Zuckerphosphate, insbes. der Monophosphate, gelingt mit Ionenaustrauschern. Die Verbindungen bilden anionische Borat-Komplexe und können auf Grund dessen an Dowex 1 mit Borat-haltigen  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ -Puffern getrennt werden<sup>35</sup>.

<sup>31)</sup> W. E. Cohn, Science [New York] 109, 377 [1949].

<sup>32)</sup> W. Andersen, C. A. Dekker u. A. R. Todd, J. chem. Soc. [London] 1952, 2721.

<sup>33)</sup> W. E. Cohn, J. Amer. chem. Soc. 72, 1471 [1950].

<sup>34)</sup> D. M. Brown u. Mitarb., J. chem. Soc. [London], im Druck.

<sup>35)</sup> J. X. Khym u. W. E. Cohn, J. Amer. chem. Soc. 75, 1153 [1953].

An besonders weitporigen Austauschern sind auch Verbindungen höheren Molekulargewichts bis zu Pentanucleotiden isoliert worden.

**R. W. RICHARDSON, Bocking (Essex):** *The purification of "direct" dyestuffs.*

Direkte Azofarbstoffe können von den sie begleitenden anorganischen Salzen durch Ionenaustausch leicht getrennt werden. Man ersetzt zunächst die Kationen durch  $\text{H}^+$  und nimmt dann die so gebildeten Säuren mit einem Anionenaustauscher auf. Falls die Farbsäure nicht löslich, tauscht man zuerst die anorganischen Anionen gegen  $\text{OH}^-$  und entfernt dann das gebildete Alkali mit einem schwach sauren Kationenaustauscher. Die Farbstoff-Anionen können wegen ihrer Größe am Ionenaustausch nicht teilnehmen<sup>36</sup>.

Orientierende Versuche lassen es möglich scheinen, an Ionenaustrauschern geeigneter Porenweite Farbstoffe verschiedener Molekülgröße voneinander zu trennen.

**L. SAUNDERS, London:** *Some applications of ion-exchange resins to the preparation and assay of alkaloids.*

Organische Basen werden von Kationenaustauschern adsorbiert und können so aus Lösungen abgetrennt werden. Es eignen sich nur schwach saure Austauscher, weil die Basen sich aus stark sauren nur schwer eluieren lassen. Solche Verfahren<sup>37</sup>) sind mit Erfolg angewendet worden auf Chinin, Cinchonin, Strychnin, Nicotin, Atropin, Ephedrin, Streptomycin<sup>38</sup>) und Methonium-Verbindungen. Im allgemeinen adsorbiert man die Base aus schwach alkalischer Lösung und eluiert mit alkoholischem Ammoniak.

**L. SAUNDERS und R. S. SRIVASTAVA, London:** *The kinetics of adsorption of some organic bases by weak cation-exchange resins.*

Die Geschwindigkeit, mit der organische Basen von einem schwach sauren Kationenaustauscher (Amberlite IR C 50) aufgenommen werden, wächst mit der Stärke der Base und nimmt ab mit steigender Molekülgröße der Base und steigender Vernetzung des Austauschers. Die Temperaturabhängigkeit ergibt eine Aktivierungsenergie von etwa 5 kcal/Mol (für Chinin), die darauf schließen läßt, daß die Diffusion der Base im Austauscher die Geschwindigkeit bestimmt.

Auf einer Ausstellung wurden den Besuchern viele der in den Vorträgen beschriebenen Apparaturen gezeigt. Das *Chemical Research Laboratory*, Teddington, demonstrierte ausführlich Herstellung und Eigenschaften von Austauschern und Austauscher-Membranen. Mehrere Firmen stellten Mischbetten zur Herstellung von Leitfähigkeitswasser aus. Interessant waren ferner ein "life tester" zur Prüfung der Lebensdauer von Austauschern (Teddington), ein Leitfähigkeitschreiber für automatischen Betrieb von Austauscherkolonnen (Water Pollution Research Lab., Watford) und ein Niveaumesser für Leitfähigkeitswasser (Elecontrol Ltd., London).

F. Heifnerich [VB 546]

<sup>36)</sup> R. W. Richardson, J. chem. Soc. [London] 1951, 910.

<sup>37)</sup> Vgl. „Ion Exchange, theory and applications“, herausgeg. von F. C. Nachod, Academic Press Inc., New York 1949, S. 391 ff.

<sup>38)</sup> H. M. Doery, E. C. Mason u. D. E. Weiss, Analytic. Chem. 22, 1038 [1950].

## Schweizerische Chemische Gesellschaft

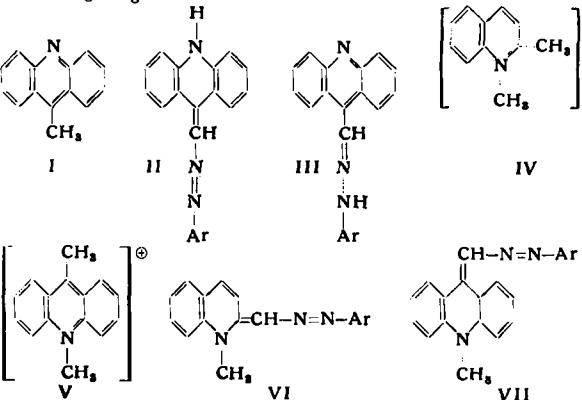
Winterversammlung vom 28. Februar 1954 in Zürich

### Aus dem Vortragsprogramm:

**R. WIZINGER, Basel:** *Zur Kenntnis der Äthylenazofarbstoffe.*

Schon seit 1887 (Bernthsen) ist bekannt, daß Methylacridin (I) mit aromatischen Diazoniumverbindungen leicht kupplt, wobei die Substitution an der Methyl-Gruppe angreift. Bis heute wurde aber nicht mit Sicherheit geklärt, ob es sich bei den Reaktionsprodukten um echte Äthylenazo-Verbindungen (II) oder um Arylhydrazone (III) handelt. Es wurde nun eine Reihe von Verbindungen hergestellt, bei denen nur die Azostruktur (entspr. Formel II) möglich ist. Solche Verbindungen ließen sich leicht herstellen durch Umsetzung bestimmter heterocyclischer N-Methylammoniumsalze (z. B. IV und V) mit Natrium-aryldiazotaten. Die Reaktionsprodukte der Formeln VI oder VII sind je nach dem Lösungsmittel tief rot bis blau und unterscheiden sich in ihrem spektralen Verhalten ganz wesentlich von den gelben Kuppelungsprodukten des Methylacridins. Es darf daher mit Sicherheit angenommen werden, daß die Verbindungen von Bernthsen und ihre Verwandten Arylhydrazone vom Typus III sind.

Die Äthylenazofarbstoffe (VI und VII) zeichnen sich zum Teil durch ganz neuartige Farbnuancen aus, doch scheint ihre Lichtechtheit gering zu sein.



**G. KARAGOUNIS**, Zürich: Über eine Schmelzpunktserniedrigung organischer Substanzen in dünnen Schichten.

Organische Substanzen werden an aktiven Oberflächen unterhalb einer kritischen Belegungsdichte ( $B_k$ ) ungeordnet, oberhalb der  $B_k$  aber „kristallin“ adsorbiert. Solche kristallinen Adsorbate zeichnen sich durch ihre Keimaktivität beim Impfen aus. Die  $B_k$  entspricht ungefähr einer monomolekularen Schicht des Adsorbats auf dem Adsorbens.

Es konnte nun beobachtet werden, daß die Schmelzpunkte solcher adsorbierten Substanzen gegenüber dem kompakten Material erniedrigt ist, wenn die Belegungsdichte 10–12 Molekelschichten nicht übersteigt. Die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Belegungsdichte entspricht einer Sättigungskurve. Der Sättigungswert stimmt mit dem Schmelzpunkt der kompakten Substanz überein und wird bei einer Belegungsdichte von etwa 10 Molekelschichten erreicht. Die maximale Schmelzpunktsdepression knapp oberhalb der  $B_k$  kann beträchtlich sein und beträgt z. B. bei 9-Athylanthracen auf Silber 30 °C.

Die Schmelzpunktserniedrigung ist von der Korngröße des Adsorbens unabhängig. Kapillarkräfte spielen also bei diesem Effekt keine Rolle. Hingegen ist die Erniedrigung linear abhängig von der  $\pi$ -Elektronenzahl des Adsorbates. Auch die Natur des Adsorbens ist von großem Einfluß. Es scheint, daß die  $\pi$ -Elektronen des Adsorbates mit dem Adsorbens in Beziehung treten, wodurch die zwischenmolekularen Kräfte vermindert werden.

Zur Meßmethodik: Die Schmelzpunkte adsorbieter Substanzen lassen sich nicht durch herkömmliche Meßmethoden bestimmen. Adsorbate haben nun die Eigenschaft, daß sie nach dem Erwärmen über den Schmelzpunkt beim Wiederabkühlen ihre Keimaktivität nicht wieder erlangen. Durch Erwärmen auf eine bestimmte Temperatur, Abkühlen auf Zimmertemperatur und Prüfen auf die Impfwirkung kann daher untersucht werden, ob beim Erwärmen der Schmelzpunkt erreicht worden ist.

**W. BUSER** und **P. GRAF**, Bern: Der Szilard-Chalmers-Effekt an einigen Manganit- und Mangandioxyd-Präparaten. (Vortr.: W. Buser).

Beim Mangan ist die Kernreaktion



bekannt. Die Energie der  $\gamma$ -Quanten beträgt 8,9 MeV. Die  $^{56}\text{Mn}$ -Atome erleiden bei der Emission der  $\gamma$ -Strahlen einen Rückstoß mit einer Rückstoßenergie von 755 eV. Diese Energie reicht aus, um die Atome aus dem Gitter herauszureißen. Sie können eine Schicht von ca. 30 Gittereinheiten durchstoßen.  $^{56}\text{Mn}$ -Atome aus der Nähe der Kristalloberfläche können dadurch in die umgebende Lösung hinausgeschleudert werden, die dann nur das neu gebildete Isotop enthält. Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, auf diesem Weg trügerfreie Isotope präparativ zu gewinnen.

Verschiedene Manganit- und Mangandioxyd-Präparate wurden auf ihre Eignung für die Gewinnung von reinem  $^{56}\text{Mn}$  untersucht. Es konnte dabei eine wesentliche Steigerung der Ausbeute durch Vergrößerung der Oberfläche erzielt werden. Durch Verwendung eines besonders fein dispersen Manganits konnten nahezu 50 % des gebildeten  $^{56}\text{Mn}$  isoliert werden. Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Manganit-Präparate illustrierten die Abhängigkeit der Isotopen-ausbeute von der Teilchengröße.

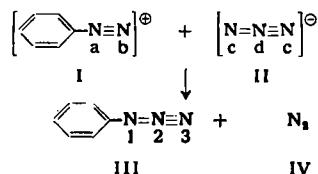
Als Neutronenquelle diente ein Uran-Reaktor in den USA.

**W. FEITKNECHT** und **L. HARTMANN**, Bern: Die Löslichkeitsprodukte von Nickel- und Kobalthydroxyden. (Vortr.: W. Feitknecht).

Die Angaben in der Literatur über Löslichkeitsprodukte von Nickel- und Kobalthydroxyden weisen Diskrepanzen bis zu 5 Zehnerpotenzen auf. Dies beruht zum Teil darauf, daß man je nach der Bestimmungsmethode verschiedene definierte Löslichkeitsprodukte erhält. Eine wesentliche Ursache für die Schwankungen der Literaturwerte besteht aber darin, daß sich die Hydroxyd-Niederschläge beim Altern umwandeln. Durch Aufnahmen im Elektronenmikroskop konnten die Alterungsvorgänge gut verfolgt werden. Die anfangs sehr fein dispersen Niederschläge zeigten im Verlauf einiger Stunden und Tage eine starke Zunahme der Teilchengröße. Am Ende des Prozesses wiesen die Teilchen eine völlig kristalline Struktur auf. Gleichzeitig nahm das thermodynamische Löslichkeitsprodukt ab, und zwar beim Nickelhydroxyd  $\text{Ni(OH)}_2$  von  $1,92 \cdot 10^{-16}$  beim frisch gefällten Präparat bis  $7 \cdot 10^{-18}$  beim völlig kristallisierten Hydroxyd. Für Kobalthydroxyd  $\text{Co(OH)}_2$  betragen die Extremwerte  $5,85 \cdot 10^{-15}$  und  $2,5 \cdot 10^{-16}$ .

**K. CLUSIUS** und **H. HÜRZELER**, Zürich: Aufklärung des Mechanismus der Phenylazid-Bildung nach Sandmeyer mit  $^{15}\text{N}$ . (Vortr.: H. Hürzeler).

Durch den Abbau von Phenylazid (III) über das Diazoaminobenzol können die drei Stickstoffatome wie folgt erfaßt werden: Die Atome 1 und 3 werden als Anilin erhalten; Stickstoffatom 2 tritt als Ammoniak aus der Abbaureaktion heraus. Dieser Abbau ist schon früher mit Hilfe von  $^{15}\text{N}$  untersucht worden<sup>1)</sup>. Diese Erkenntnisse machen die nachstehende Untersuchung des Mechanismus der Phenylazid-Bildung nach Sandmeyer möglich.



Es hat sich ergeben, daß die Reaktion nach 2 Typen abläuft. Zu 85 % bilden sich die drei N-Atome 1, 2 und 3 des Phenylazids (III) aus den Atomen a und b des Diazonium-Ions (I) und einem Atom c des Azid-Ions (II), der elementare Stickstoff (IV) bildet sich aus dem andern Atom und dem Atom d des Azid-Ions. Zu 15 % entstehen 1, 2 und 3 aus a, c und d, der elementare Stickstoff aus b und c. Der sogenannte „klassische“ Reaktionsverlauf, bei dem die drei Phenylazid-Stickstoffe aus den drei Atomen des Azid-Ions, der elementare Stickstoff aus der Diazonium-Gruppe entstehen soll, tritt dagegen nicht ein.

**R. GUT** und **G. SCHWARZENBACH**, Zürich: Die Stabilität von Komplexen der seltenen Erdmetalle. (Vortr.: R. Gut).

Die einzelnen Glieder der seltenen Erdmetalle lassen sich durch drei Reaktionsarten charakterisieren, nämlich durch Redoxoperationen, durch Fällungsreaktionen und durch ihr Komplexbildungsvermögen. Redox- und Fällungsreaktionen sind bereits gut untersucht worden. Die Komplexe chemie der seltenen Erden wurden in dieser Arbeit zum erstenmal systematisch untersucht.

Es wurde nach früher bekanntgegebenen Methoden die Stabilität der Äthyldiamintetraessigsäure-Komplexe und der Cyclohexandiamin-tetraessigsäure-Komplexe aller seltenen Erden gemessen. Die Komplexstabilität steigt mit wachsender Ordnungszahl stark an. Die Komplexe der letzten Glieder der Reihe sind vergleichbar mit den Kupfer-Komplexen. Die Stabilitätskurve verläuft aber nicht stetig, sondern weist bei der Ordnungszahl 64 (Gd) einen deutlichen Knick auf. Auf diese „Gadolinium-Ecke“ hat schon W. Klemm auf Grund von Beobachtungen an Fällungs- und Redox-Reaktionen aufmerksam gemacht. Sie tritt aber bei der Komplex-Stabilität viel klarer zutage.

Für die Analytik ist von besonderem Wert, daß sich Yttrium und Holmium in ihrem Komplexbildungsvermögen stark unterscheiden, während sich diese beiden Metalle durch Fällungen nur sehr schwer trennen lassen.

K. [VB 543]

**Physikalisch-chemisches Kolloquium  
der TH Aachen**

am 20. Januar 1954

**H. BISSCHOPS**, Lüttich: Gelierungsgeschwindigkeit konzentrierter Polyacrylsäurenitril-Lösungen.

Im Anschluß an eine vorhergehende Arbeit<sup>2)</sup> über den Gelierungsmechanismus wurde die Gelierungsgeschwindigkeit konz. Polyacrylsäurenitril-Lösungen in Dimethylformamid gemessen. Der Einfluß folgender Faktoren wurde untersucht: Temperatur, Konzentration, Molekulargewicht und Wassergehalt der Lösung.

Die Gelierungsgeschwindigkeit stieg mit sinkender Temperatur und wurde erst zwischen 0 und  $-10^{\circ}\text{C}$  der angewandten Meßtechnik zugänglich. Eine Zunahme der Konzentration von 18 auf 23 % erhöhte die Geschwindigkeit um den Faktor 150. Dagegen ergab eine Steigerung des Molekulargewichts von 40000 auf 60000 einen Faktor von ca. 3. Der Wassergehalt hingegen wirkte sich so aus, daß, bei einer Zugabe von mehr als 2 %, die Gelierung schon bei Zimmertemperatur eintrat.

Der Gelierungsvorgang wurde einer Keimbildung in den an Polyacrylsäurenitril übersättigten Lösungen zugeschrieben und es konnte gezeigt werden, daß der Einfluß oben genannter Faktoren den Aussagen der Keimbildungstheorie entsprechen.

—v. Li. [VB 551]

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 64, 228 [1952].

<sup>2)</sup> J. Polym. Sci. 12, 583 [1954].