

$\alpha$ -Antiosid aus VIII. 70 mg Mercaptal VIII wurden in 14 ml abs. Alk gelöst, mit 2,8 ml einer Suspension von RANEY-Nickel in abs. Alk<sup>16)</sup> versetzt und mechanisch während zwei Std. geschüttelt. Danach war im Pchr der Mercaptalfleck viel schwächer und ein starker, dem  $\alpha$ -Antiosid entsprechender Fleck entstanden. Ferner trat noch ein schwacher Fleck mit der Laufstrecke wie  $\alpha$ -Antiarin auf. Das Reaktionsprodukt wurde durch Kieselgur (Celite 535) filtriert und das RANEY-Nickel noch 4mal mit heissem, wässrigem Me nachgewaschen, da das KEDDE-positive Material sehr stark am Katalysator haftete. Man erhielt so 62 mg Rohprodukt. Aus weiteren Ansätzen und Vorversuchen erhielt man insgesamt 112 mg Reaktionsgemisch, das auf 4 Blättern SCHLEICHER-SCHUELL-Papier 2071<sup>17)</sup> im System To-Bu-(2:1)/W, Laufzeit 14 $\frac{1}{2}$  Std., durch präparative Pchr in vier Zonen getrennt wurde. Man arbeitete nur die dem  $\alpha$ -Antiosid entsprechende Zone auf und erhielt 56 mg Rohprodukt. Es wurde an 2,7 g Mg-Silicat chromatographiert. Die mit Chf-Me-(9:1) eluierten Anteile (26 mg) gaben aus An-Ae 14 mg farblose Stäbchen vom Smp. 192–200°,  $[\alpha]_D^{26} = -12,8^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 0,855$  in Me). Nach Smp., Mischprobe, Schwefelsäureprobe, Drehung, IR.-Spektrum und Laufstrecke im Pchr war die Substanz identisch mit  $\alpha$ -Antiosid, das man aus dem malayischen *Antiaris*-Milchsaft isoliert hatte.

*Benzoylierung.* 7 mg synthetisches  $\alpha$ -Antiosid (IX) vom Smp. 192–200° wurden 1 Std. bei 0,01 Torr und 60° getrocknet. Dann löste man die Substanz in 0,1 ml abs. Py auf und gab bei 0° 0,013 ml reines Benzoylchlorid zu. Man liess 1 Std. bei 0° und 18 Std. bei Zimmertemperatur stehen, gab dann 0,03 ml Me zu und liess weitere 3 Std. stehen. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man 13,5 mg Rohprodukt und aus Chf-Ae 6 mg farblose Plättchen vom Smp. 238–241°. Sie waren nach Smp., Mischprobe sowie Laufstrecke im Pchr und auf Dünnschichtplatten identisch mit authentischem Tetra-O-benzoyl- $\alpha$ -antiosid.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die Struktur der aus dem Milchsaft von *Antiaris toxicaria* LESCH isolierten Substanzen C (= Malayosid) und Q (=  $\alpha$ -Antiosid) wird bewiesen. Malayosid ist ein Cannogenin- $\alpha$ -L-rhamnosid,  $\alpha$ -Antiosid ein Antiogenin- $\beta$ -D-gulomethylsoid- $\langle 1,5 \rangle$ .

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel

<sup>16)</sup> Herstellung nach A. I. VOGEL, Practical organic Chemistry, p. 870 (3. Auflage, Longmans, Green & Co, London, New York, Toronto 1957); aber statt 8–12 Std. nur  $\frac{1}{2}$  Std. auf dem Wasserbad erwärmt. 1 ml Suspension enthält ca. 0,3–0,4 g Ni.

<sup>17)</sup> Über die Ausführung vgl. vorstehende Mitteilung<sup>2)</sup>.

### 143. Ergebnisse der Tieftemperaturforschung XXXVIII Der Trennfaktor der Stickstoffisotope im System NO/CH<sub>4</sub><sup>1)</sup>

von K. Clusius, U. Piesbergen und E. Varde

(6. IV. 62)

7. Der abnorm grosse Isotopieeffekt beim Dampfdruck des Stickoxids, der zu einer wirksamen Trennung der Isotope des Stickstoffs und Sauerstoffs benutzt werden kann<sup>2)</sup>, wurde schon in unserer ersten Mitteilung mit dem Assoziationsvermögen des flüssigen Stickoxids in Zusammenhang gebracht<sup>3)</sup>. Vier Tatsachen sprechen dafür, dass flüssiges Stickoxid dank seinem Radikalcharakter fast voll-

<sup>1)</sup> Tieftemperaturforschung XXXVII: Dampfdrucke von SO<sub>2</sub> und S<sup>18</sup>O<sub>2</sub>, Helv. 45, 252 (1962).

<sup>2)</sup> K. CLUSIUS, K. SCHLEICH & M. VECCHI, Helv. 44, 343 (1961).

<sup>3)</sup> K. CLUSIUS & K. SCHLEICH, Helv. 47, 1356 (1958).

ständig zu  $(\text{NO})_2$  assoziiert ist: 1. Sein Siedepunkt liegt mit 121,5°K viel höher als die Siedepunkte der elementaren Komponenten, Stickstoff (77,3°K) und Sauerstoff (90,2°K). – 2. WAGNER hat begründet, dass im Kondensat völlig assoziierte, im Dampf völlig dissoziierte Stoffe eine TROUTON'sche Konstante von etwa 28,0 Clausius haben<sup>4)</sup>. Nun beträgt die Verdampfungsentropie des Stickoxids am Siedepunkt 27,1 Clausius, erfüllt also das WAGNER'sche Kriterium. Eine etwas andere Rechnung führt speziell für Stickoxid auf 26,3 Clausius und eine Assoziationswärme von 4160 cal/Mol  $(\text{NO})_2$ <sup>5)</sup>. RICE schliesst aus der Verdampfungsentropie auf eine Assoziationswärme von 3910 cal/Mol  $(\text{NO})_2$ <sup>6)</sup>. – 3. Die Flüssigkeitsdichte deutet mit 1,26 g/ml ebenfalls auf einen anomalen Zustand hin, wenn sie mit der von Stickstoff (0,82 g/ml) und von Sauerstoff (1,14 g/ml) verglichen wird. – 4. Die Temperaturabhängigkeit der Volumenszeptibilität lässt sich auf ein Dissoziationsgleichgewicht zwischen einer schwach paramagnetischen dimeren Molekel  $(\text{NO})_2$  und einer monomeren, stark paramagnetischen NO-Molekel zurückführen. Der Dissoziationsgrad in der Flüssigkeit beträgt am Schmelzpunkt etwa 2,7%, am Siedepunkt 5%, die Assoziationswärme  $3710 \pm 150$  cal/Mol  $(\text{NO})_2$ <sup>7)</sup>. Die Deutung der magnetischen Messungen ist qualitativ wohl in Ordnung, in quantitativer Hinsicht fehlt ihr allerdings die letzte Überzeugungskraft, weil die Dissoziationswärme in reinem Stickoxid und in Stickoxid-Krypton-Mischungen gleich gross angesetzt wurde; es sind also alle Solvatationseffekte vernachlässigt. Nach allen diesen Befunden ist an der Tatsache der Assoziation jedenfalls nicht zu zweifeln.

Die Besonderheit des Stickoxids liegt darin, dass das Dissoziationsgleichgewicht



zwischen Schmelz- und Siedetemperatur im Gaszustand praktisch ganz auf der linken, in der Flüssigkeit praktisch ganz auf der rechten Seite liegt. Im Zusammenhang damit kommt man zu der Vorstellung, dass flüssiges monomeres Stickoxid – wenn es sich herstellen liesse – einen «normalen» Isotopeneffekt zeigen müsste, d. h. der Dampfdruck von monomerem  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  einerseits und  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$  bzw.  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  andererseits sollte sich wie bei anderen zweiatomigen Gasen ähnlichen Siedepunkts höchstens um 0,5 bis 1% unterscheiden<sup>3)</sup>. Diese Grössenordnung findet man bei den Gaspaaren  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}/^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ ,  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}/^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ ,  $^{14}\text{N}_2/^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ ,  $^{12}\text{CH}_4/^{13}\text{CH}_4$  und  $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ , deren Kondensate nicht nennenswert assoziiert sind, während bei den eben genannten Stickoxiden ein Unterschied von 3 bzw. 4,2% auftritt. Dieser Isotopeneffekt ist abnorm gross und muss als eine Folge der isotypen Assoziationsgleichgewichte im Kondensat angesehen werden.

2. Für diese Auffassung haben wir im folgenden den experimentellen Beweis erbracht. Dazu musste das flüssige Stickoxid «monomerisiert» werden, was sich durch Verdünnen mit einem indifferenten Lösungsmittel erreichen lässt. Der isotope Trennfaktor zwischen Dampf und Flüssigkeit wird durch eine solche Massnahme verkleinert, wenn die Assoziation wirklich für den grossen Trennfaktor verantwortlich ist. Es ist klar, dass ein derartiger Versuch erhebliche Anforderungen an die

<sup>4)</sup> C. WAGNER, Z. Elektrochem. 31, 308 (1925).

<sup>5)</sup> K. CLUSIUS, M. VECCHI, A. FISCHER & U. PIESBERGEN, Helv. 42, 1975 (1959).

<sup>6)</sup> O. K. RICE, J. chem. Physics 4, 367 (1936).

<sup>7)</sup> A. L. SMITH & H. L. JOHNSTON, J. Amer. chem. Soc. 74, 4696 (1952).

Messgenauigkeit stellt, weil nur der Elementareffekt einer Trennstufe beobachtbar ist. Die Verdünnung muss wegen der relativ grossen Assoziationswärme weit getrieben werden, um das Gleichgewicht genügend zu verschieben. Bei den Messungen der magnetischen Suszeptibilität wurde z. B. bei 116°K der Dissoziationsgrad von 4% im reinen Stickoxid durch die Zugabe der 1,65-fachen Molmenge von flüssigem Krypton nur auf 10% erhöht, wenn man die Auswertung der Autoren übernimmt<sup>7)</sup>. Eine derartige Verschiebung war für unsere Absichten noch ungenügend, und in Ermangelung des teuren Kryptons mussten wir nach anderen Lösungsmitteln Umschau halten. Geeignet sind ihrer tiefen Schmelzpunkte halber flüssiges Propan, Äthylen und Methan. Wir wählten Methan, das mit Stickoxid oberhalb von dessen Schmelzpunkt unbeschränkt mischbar ist und den höchsten Dampfdruck der drei Kohlenwasserstoffe besitzt, so dass Dampfdruckänderungen bequem zu messen sind. Ausserdem ist es in grossen Mengen zugänglich und gibt mit einem Siedepunkt von rund 111°K eine ideale Badflüssigkeit für den Kryostaten. Wir haben jedoch andere Komponenten nicht aus unserem Versuchsprogramm gestrichen; besonders das Äthylen bietet wegen seiner ungesättigten Struktur interessante Ausblicke als Versuchspartner. Ein Studium des Systems CO/NO liegt ebenfalls im Bereich der Möglichkeit und sollte ins Auge gefasst werden.

Die Untersuchung zerfällt in zwei Abschnitte, weil vor dem eigentlichen Versuch mit Isotopen das Zustandsdiagramm NO/CH<sub>4</sub> bei 111,2°K aufgenommen werden musste. Seine Kenntnis gewährt ein tieferes Verständnis der Eigenschaften des kondensierten Stickoxids und trägt zur Ausführung des Isotopenversuchs verschiedene Gesichtspunkte bei.

### Experimentelles

1. Ein 2 l fassendes DEWAR-Gefäss ist als Kryostat hergerichtet (Fig. 1). Der Behälter *G* für die flüssige NO-CH<sub>4</sub>-Mischung besteht aus einem Glasrohr ( $\varnothing$  47 mm, Länge 135 mm) mit flachem Boden, einer vakuumummantelten Kapillare *K* (innerer  $\varnothing$  2 mm, Länge 190 mm), die durch den Kryostatendeckel führt, und aus einem 100 mm langen, 12 mm weiten Rohr *R*, das durch einen Schliff mit dem Regulierventil *V* verbunden ist. Um das Kondensat zu durchmischen und zugleich immer wieder in innigen Kontakt mit der Gasphase zu bringen, ist ein Rührer besonderer Bauart vorgesehen, der ohne zu spritzen arbeitet. Spritzer würden verhängnisvoll sein, wenn ein Tropfen in die Mündung der Kapillare geriete, wo er mit grosser Wahrscheinlichkeit mechanisch verschleppt und verdampft würde. Die Zusammensetzung der Gasphase würde dann durch eine Beimengung von Kondensat verfälscht werden. Der Rührer besteht aus einem dünnen Stahlstab ( $\varnothing$  1,3 mm, Länge 360 mm), der durch die Kapillare führt und unten einen engen Rost von vertikal gestellten Stahlblechen besitzt (5 mm Höhe, 8 mm Maschenweite). Oben endet der Stab *S* in einem Weicheisenzylinder *Fe* und einer Stahlfeder *F* geeigneter Federkonstante, die am Ventil *V* aufgehängt ist und den Rührer trägt. Das Rührsystem führt dank einer photoelektrischen Steuerung vertikale Schwingungen aus. Der Eisenzylinder wird bei Erregung der Spule *Sp* zunächst nach unten gezogen, in der unteren Lage gibt er den Weg eines Lichtstrahls frei, der auf einen Photowiderstand fällt und unterbricht dadurch über ein Relais den Strom in der Spule, worauf der Rührer zurückschnellt usw. Der Rost taucht also periodisch mit einer Frequenz von  $\sim$  1 Hertz in die NO/CH<sub>4</sub>-Mischung ein und aus. Bei richtiger Wahl der Stromstärke liegt die Schwingungsfrequenz nahe an der Eigenfrequenz des Systems, so dass praktisch nur die Reibungsenergie zugeführt werden muss und die Oberflächenspannung der Flüssigkeit leicht überwunden wird. Eine Voraussetzung für das gute Funktionieren des Rührers ist eine genaue Vertikalstellung der Kapillare, damit der Stab nicht an der Wand schleift.

2. Bei der Konstruktion des Kryostaten muss berücksichtigt werden, dass sich ein Einzelversuch über mehrere Stunden hinzieht und dass eine gelegentliche Ergänzung der Methanfüllung nicht möglich ist, weil sie zu unzulässig grossen Temperaturschwankungen führt. Auch

ist es für die Gleichmässigkeit und die zeitliche Konstanz der Temperaturverteilung notwendig, dass die Füllhöhe des Methanbades während des Versuchs ungeändert bleibt. Daher ist ausser einem Badrührer noch ein Rückflusskühler vorgesehen, der das Methan in demselben Masse kondensiert, wie es verdampft. Der Rückflusskühler setzt zugleich den Bedarf an flüssigem Methan ganz erheblich herab und bewirkt eine Reinigung der Kryostatenfüllung, indem etwa vorhandene tiefer siedende Beimengungen durch den Kühler entweichen. Ein von aussen durch einen Motor

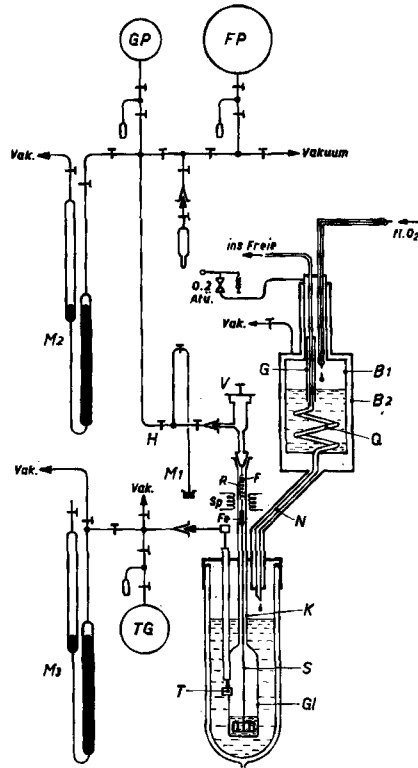


Fig. 1. Anordnung zur Messung der koexistierenden Zustände von Dampf und Flüssigkeit von  $\text{NO}/\text{CH}_4$ -Mischungen bei  $111,2^\circ\text{K}$

angetriebener Propeller pumpt das Methanbad durch ein Messingrohr, das eine Heizwicklung (Konstantendraht  $\varnothing$  0,15 mm, 330 Ohm) trägt. Dadurch lässt sich das nach der Verflüssigung zunächst unterkühlte Methan schneller auf die Siedetemperatur bringen. Nahe am tiefsten Punkt des DEWAR-Gefässes befindet sich eine punktförmige Heizquelle (Konstantendraht  $\varnothing$  0,08 mm, 33 Ohm), die durch lokale Überhitzung als Siedekern dient und eine zusätzliche Rührung bewirkt.

Der Rückflusskühler wird mit flüssigem Sauerstoff beschickt. Da der Sdp. des Sauerstoffs mit  $89,7^\circ\text{K}$  (bei  $\sim 720$  mm Hg in Zürich) etwa  $1^\circ$  unterhalb des Tripelpunkts von Methan ( $90,70^\circ\text{K}$ ) liegt, lässt man den Sauerstoff unter einem Druck von 0,2 Atm verdampfen, um ein Verstopfen der Kondensatorschlange zu vermeiden. Der Rückflusskühler besteht aus zwei Messingbüchsen  $B_1$ ,  $B_2$ , von denen die innere den flüssigen Sauerstoff enthält. Der Zwischenraum ist hoch evakuiert. Das verdampfende Methan strömt durch ein aus konstruktiven Gründen gewinkeltes Neusilberrohr  $N$  in die innere Büchse, wo es sich in der Kühlschlange  $Q$  kondensiert und zurückfliesst. Der Rücklauf von etwa 1 ml/min bewegt sich zum entweichenden Methandampf im Gegenstrom und nimmt dadurch vor dem Eintropfen wieder annähernd die Badtemperatur an. Nicht kondensierbare Gase verlassen den Kühler und gehen durch ein Rohr ins Freie. Der flüssige Sauerstoff wird

unter Druck von Zeit zu Zeit mit einem Vakuumheber aus einer Vorratsflasche nachgefüllt. Der Stand des an einem Hampsometer abgelesenen Sauerstoffspiegels schwankt daher zwischen dem oberen Ende der Kühlschlange und dem unteren Ende des Halses der inneren Büchse. Damit trotzdem die Kühlfläche für das Methan annähernd ungeändert bleibt, ist das Methanrohr auf dieser Strecke durch eine Glocke *G* vor der unmittelbaren Berührung mit dem flüssigen Sauerstoff geschützt. Es ist gelegentlich vorteilhaft, während der Einstellzeit gasförmiges Methan durch ein bis auf den Boden des DEWAR-Gefäßes reichendes Neusilberrohr in das Kühlbad einzublasen. Dadurch beschleunigt man die Erwärmung der zunächst unterkühlten Flüssigkeit und kondensiert noch etwas Methan, wenn das Badniveau anfangs zu niedrig sein sollte.

3. Die übrige Apparatur besteht aus einer Anordnung zur Aufbewahrung und Mischung der Gase und zur Bestimmung ihrer Zusammensetzung. Über das Nadelventil *V* wird die Gasprobe entnommen und in einer Quarzschwebewaage analysiert, die etwa 200 ml benötigt<sup>8)</sup>. Die Probenahme zieht sich über mehrere Stunden hin, weil das Phasengleichgewicht nicht merklich gestört werden darf. Die Entnahmegeschwindigkeit wird mittels des kleinen Volumens zwischen dem Ventil *V* und dem Hahn *H* durch Beobachtung des Quecksilbermanometers *M*<sub>1</sub> eingestellt. Vor der eigentlichen Probenahme wird jeweils eine dem Volumen zwischen der Kapillare *K* und dem Ventil *V* entsprechende Gasmenge verworfen. Die Gasprobe strömt nach der Einregulierung in den Kolben *GP*. Um den Gleichgewichtsdruck der Mischung zu bestimmen, wird auf das Manometer *M*<sub>2</sub> mit Glasskala umgestellt und bis zur endlichen Einstellung des Druckes die Entnahmegeschwindigkeit durch Nachregulieren des Ventils *V* konstant gehalten. Die Gasmengen im Kolben *GP* und im Manometer *M*<sub>2</sub> bilden die Gasprobe. Da der entnommene gasförmige Anteil klein gegen die Kondensatmenge ist, darf man die Zusammensetzung des restlichen Kondensats nach Anbringung einer Korrektur als Flüssigkeitsprobe betrachten; am Ende des Versuchs wird der Inhalt des Gleichgewichtsgefäßes in den Kolben *FP* verdampft. Die Überführung aller Gasproben in Kolben, Pipetten usw. wird durch Kondensation mit flüssigem Wasserstoff stets quantitativ gestaltet. Auch dürfen die Proben in die Schwebewaage nur durch Expansion aus den Pipetten aber nicht durch Kondensation und Wiederverdampfen aus einem Kühlfinger eingelassen werden, weil sonst Entmischungsvorgänge die Analysen stark verfälschen.

Zur Temperaturbestimmung des Methanbads dient ein Methandampfdruckthermometer *T*, das am Quecksilbermanometer *M*<sub>3</sub> mit einem Kathetometer abgelesen wird. Der Kolben *TG* nimmt das Thermometergas auf.

4. Das Methan<sup>9)</sup> und ein Teil des Stickoxids<sup>10)</sup> wurden nach den früher beschriebenen Methoden erhalten und gereinigt. Ein anderer Teil des Stickoxids wurde nach RASCHIG in einem KIPP'schen Entwickler aus verdünnter Schwefelsäure (100 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zum Liter verdünnt) und Natriumnitrit in Stangen gewonnen<sup>11)</sup>, das Rohgas mit 30-proz. Kalilauge gewaschen und über Wasser aufgefangen. Es war so rein, dass es nur noch rektifiziert werden musste. – Sauerstoff für Eichzwecke wurde durch thermische Zersetzung von Kaliumpermanganat erhalten, anschliessend wurde er destilliert und rektifiziert. – Stickstoff war von Schmelzdruckmessungen her noch vorhanden<sup>9a)</sup>.

5. Das Methan für das Kühlbad wurde einer Bombe entnommen und stammte aus der Zürcher Klärgasanlage. Es enthielt nach Angabe der Lieferfirma (CARBA AG, Zürich) neben Resten von Luft noch 7% CO<sub>2</sub>. Die Beimengung von Kohlendioxid ist sehr lästig, wenn man es mitkondensiert. Das flüssige Methan bildet dann einen milchigen Schlamm, der sich nur schwierig und unter grossen Verlusten filtrieren lässt. Eine Entfernung aus dem strömenden Gas erfordert umfangreiche Absorptionstürme, die sich stark erhitzen und viel Wasserdampf abgeben. Daher wurde das gehörige Quantum 50-proz. Kalilauge in eine 40-l-Stahlflasche mit abschraubbarem Ventil gegossen, und darauf die evakuierte Flasche mit Methan bis zu einem Druck von 40 At. gefüllt. Die umgelegte Stahlflasche rollte man einige Zeit auf dem Boden hin und her, wobei sie sich erwärmte. Unter gelegentlichem Rollen liess man sie noch ein paar Tage liegen. Am Messtag wurde

<sup>8)</sup> E. SCHUMACHER, H. MOLLET & K. CLUSIUS, *Helv.* 33, 2117 (1950).

<sup>9)</sup> a) K. CLUSIUS, U. PRESBERGEN & E. VARDE, *Helv.* 42, 2356 (1959); b) K. CLUSIUS, F. ENDTINGER & K. SCHLEICH, *Helv.* 43, 1267 (1960).

<sup>10)</sup> K. CLUSIUS & K. SCHLEICH, *Helv.* 41, 1345 (1958).

<sup>11)</sup> F. RASCHIG, Schwefel- und Stickstoffstudien, Verlag Chemie 1924, S. 110.

das Methan zur Beseitigung des geringen  $\text{H}_2\text{O}$ -Partialdrucks durch einen KOH-Trockenturm geleitet und in einem von flüssiger Luft umgebenen, metallenen 1,5-Liter-Gefäss kondensiert. Das Einleitungsrohr muss in das Kondensat eintauchen, damit es kräftig durchwirbelt wird und einen guten Wärmeübergang an das äussere Bad besorgt; die Verflüssigung erfolgt dann sehr rasch.

### Auswertung und Korrekturen

Als Ergebnis wird am einfachsten die Zusammensetzung  $\gamma$  bzw.  $\gamma'$  im koexistierenden Zustand für das Kondensat bzw. das Gas bei dem dazugehörigen Gleichgewichtsdruck  $p$  angegeben (Tab. 1), wenn – wie im vorliegenden Fall – Messungen bei nur einer Temperatur vorliegen. Von diesem  $p(\gamma)$ - bzw.  $p(\gamma')$ -Zusammenhang gibt Fig. 3 eine Vorstellung. Alle Molenbrüche beziehen sich auf monomeres Stickoxid NO. Um die Endergebnisse zu erhalten, sind an den Messdaten verschiedene Korrekturen und Umrechnungen anzubringen.

Tabelle 1. Koexistierende Drücke von Stickoxid-Methan-Mischungen für Dampf und Flüssigkeit bei 111,2°K

Versuch	Gesamtdruck $p$ mm Hg	$\gamma'_{\text{NO}}$ (Dampf)	$\gamma_{\text{NO}}$ (Flüssigkeit)	$p_2 = p_{\text{NO}}$ mm Hg	$p_1 = p_{\text{CH}_4}$ mm Hg
1	731,1	—	—	—	731,1
10	759,4	0,0498	0,0192	37,8	721,6
4*)	766,1	0,0626	0,0290	48,0	718,1
2	770,7	0,0766	0,0414	59,0	711,7
3	780,3	0,1032	0,0748	80,5	699,8
**)	786,0	0,1350	0,1350	106,0	680,0
5	784,4	0,1467	0,1626	115,1	669,3
6	765,6	0,1966	0,3396	150,5	615,1
7	740,7	0,2236	0,4834	165,6	575,1
12	637,4	0,2924	0,7942	186,4	451,0
11	510,1	0,3858	0,9073	196,8	313,3
9	357,9	0,5630	0,9651	201,5	156,4
8	206,7	1,0000	1,0000	206,7	—

\*) Durchgeführt mit  $^{15}\text{NO}$  mit 42 Atom-%  $^{15}\text{N}$  (s. a. Tab. 2).  
\*\*) Graphisch ermitteltes Azeotropicum.

1. Die Temperatur wurde nach der vom Bureau of Standards angegebenen Dampfdruckgleichung für Methan berechnet, deren Eigenheiten wir schon gelegentlich diskutiert haben<sup>9a) 12)</sup>:

$$\log p \text{ (mm Hg)} = 7,55073 - 483,22/T - 3,0686 \cdot 10^{-3}T. \quad (2)$$

Der Kryostat war nicht an einen Manostaten angeschlossen, sondern kommunizierte direkt mit der Atmosphäre, deren Druck natürlich nicht konstant ist. Doch war der Einfluss des wechselnden Barometerstandes auf die Siedetemperatur gering und liess sich dadurch eliminieren, dass die relative Abweichung des Dampfdrucks der Mischung  $p$  der relativen Änderung des Methandruckes  $p_{\text{CH}_4}$  gleichgesetzt wurde:

$$\Delta p/p = \Delta p_{\text{CH}_4}/p_{\text{CH}_4} = \Delta p_T/p_T. \quad (3)$$

Alle Beobachtungen wurden auf eine Badtemperatur von 111,2°K umgerechnet, die einem Methandampfdruck von 731,1 mm Hg entspricht.

2. Um die Abweichung der  $\text{CH}_4/\text{NO}$ -Mischungen von der Idealität und die Druckabhängigkeit der Anzeige der Schwebwaage zugleich zu berücksichtigen, wurden verschiedene  $\text{NO}/\text{CH}_4$ -Mischungen bekannter Zusammensetzung hergestellt und als Eichgase verwendet.

3. Umständlicher ist die Zuordnung der Zusammensetzung von Gas und Flüssigkeit zu einem bestimmten Messdruck. Die anfängliche Zusammensetzung der Füllung des Gleichgewichtsgefäßes ist nur annähernd bekannt. Das Gefäß kann nämlich nur so gefüllt werden, dass das Gemisch erst in einem Kühlfinger ausgefroren und dann durch Wiederverdampfen in das Gleichgewichtsgefäß gedrückt wird. Hierbei bleibt eine gewisse Gasmenge in den Leitungen, Manometern usw. zurück, deren Zusammensetzung wegen der fraktionierenden Wirkung der Verdampfung örtlich schwankt und mit der Zusammensetzung des Inhalts des Gleichgewichtsgefäßes nicht übereinstimmt. Die anfängliche Zusammensetzung der Füllung muss daher *nach* dem Versuch ermittelt werden.

4. Weiter ist zu beachten, dass durch die Entnahme der Gasphase während des Versuchs die Zusammensetzung des Kondensats langsam geändert wird, was wiederum auf die Zusammensetzung der Gasphase zurückwirkt. Diese Korrektur verschwindet nur für ein azeotropes Gemisch. Die Verhältnisse sollen an Hand einer Skizze (Fig. 2) erörtert werden. Die Punkte *A* und *B* seien die Anfangs- und Endzusammensetzung während eines Versuchs auf der Liquiduskurve. Mit ihnen korrespondieren die Punkte *C* und *E* für die Zusammensetzung der Dampfcurve. Analytisch werden primär erfasst: 1. die durchschnittliche Zusammensetzung  $\gamma'$  der Dampfprobe, die in guter Näherung dem Punkte *D* beim mittleren Druck entspricht, sowie 2. die Zusammensetzung des Kondensats  $\gamma$  am Punkte *B* beim Druck der Mischung *p*, wobei eine kleine Korrektur für die andersartige Zusammensetzung des Dampfes über dem Kondensat des Gleichgewichtsgefäßes noch anzubringen ist. Für verschiedene Mischungen können zunächst die Punkte *B* eingetragen und durch einen Kurvenzug verbunden werden. Berücksichtigt man dann die Molmengen von entnommener Gasphase und zurückbleibender Flüssigkeit samt ihrer Zusammensetzung, so erhält man die zu den Punkten *B* gehörigen Punkte *A* auf der Liquidus-Kurve für die anfängliche Zusammensetzung der Füllung. Damit ist auch die Druckänderung  $\Delta p$  und Änderung der Zusammensetzung des Kondensats  $\Delta \gamma$  während eines Versuchs gegeben, wodurch die Punkte *D* auf der Ordinate bei  $p + \Delta p/2$  und damit die Dampfcurve selbst festgelegt sind. Zugleich erhält man dadurch die Korrektur  $\Delta \gamma'$  und den mit *B* koexistierenden Punkt *E*. Die in der Tabelle 1 angegebenen Werte beziehen sich auf diese Punkte *B* und *E* beim jeweiligen Druck *p* der Mischung.

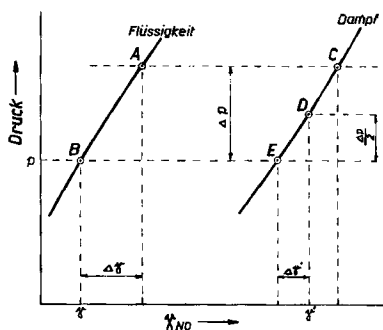


Fig. 2. Veranschaulichung der Berechnung der Koexistenzkurven aus den gemessenen Zusammensetzungen  $\gamma$  für die Flüssigkeit und  $\gamma'$  für den Dampf bei  $\text{NO}/\text{CH}_4$ -Mischungen

5. Alle Korrekturen sind klein und es liegt in ihrer Natur, dass sie sich gegenseitig teilweise kompensieren. Sie lassen sich mit genügender Sicherheit angeben und beeinflussen den  $\gamma'$ -Wert des Dampfes um 0,2 bis +2,2% und den  $\gamma$ -Wert des Kondensats um +2,5 bis -6,2%.

Betrachtet man den Dampf als ideales Gas, so lassen sich weiter die Partialdrücke des Stickoxids  $p_2$  und des Methans  $p_1$  berechnen; diese Werte sind ebenfalls in der Tabelle 1 verzeichnet und in Fig. 3 eingetragen. Für das System  $\text{NO}/\text{CH}_4$  ist dieses Vorgehen natürlich nur eine gute Näherung, mit der man sich mangels einer genaueren Kenntnis der Abweichungen vom Idealzustand begnügen muss.

<sup>12)</sup> G. T. ARMSTRONG, F. G. BRICKWEDDE & R. B. SCOTT, J. Res. nat. Bur. Standards 55, 39 (1955).

6. Es sei noch erwähnt, dass die Brauchbarkeit der voranstehend beschriebenen Anordnung durch Bestimmung einiger Trennfaktoren des Systems  $O_2/N_2$  beim Siedepunkt des flüssigen Stickstoffs nachgeprüft wurde.

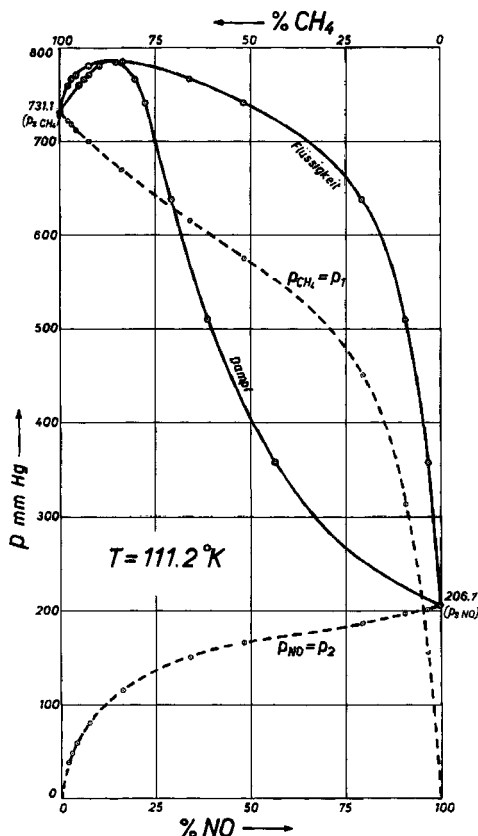


Fig. 3. Koexistenzdiagramm für flüssige und dampfförmige  $NO/CH_4$ -Mischungen bei  $111,2^\circ K$ . Der Verlauf der Partialdrücke von  $NO$  und  $CH_4$  ist gestrichelt eingezeichnet

### Diskussion der Ergebnisse

1. Man erkennt an Fig. 3 sofort, dass es sich bei dem System  $NO/CH_4$  um eine Mischung handelt, die durch eine positive Abweichung der  $p$ -Kurve vom linearen Verlauf des Dampfdrucks der Mischung ausgezeichnet ist<sup>13)</sup>. Ein linearer Verlauf ist nur dann zu erwarten, wenn das für verdünnte Lösungen gültige erste RAOULT'sche Gesetz innerhalb der ganzen Mischungsreihe anwendbar ist. Im vorliegenden Fall ist die prozentuale Abweichung von der Linearität erheblich und beträgt bei  $\gamma = 0,5$

$$100 \left( 1 - \frac{p_{s1} + p_{s2}}{2p} \right) = 100 \left( 1 - \frac{731,1 + 206,7}{2 \cdot 737,2} \right) = 36\% \quad (4)$$

<sup>13)</sup> S. z. B. A. EUCKEN, Grundriss der physikalischen Chemie, 6. Auflage, Leipzig 1944, S. 247-255. Der Autor bezeichnet die positive Abweichung als dritten Typ, eine negative Abweichung als zweiten Typ, vertauscht aber diese beiden Bezeichnungen in dem unter <sup>14)</sup> zitierten Lehrbuch.



Ein derartiger Kurvenverlauf ist typisch für Mischungen, bei denen eine Komponente in reiner Form erheblich assoziiert ist. *Schon der qualitative Kurvenverlauf auf Fig. 3 ist ein weiterer Beweis für den hohen Assoziationsgrad des flüssigen Stickoxids.* Derartige Mischungen sind durch eine negative Mischungswärme ausgezeichnet, weil beim Verdünnen die Assoziationsarbeit aufgewendet werden muss, wenn die dimere Molekel zerfällt.

Das System NO/CH<sub>4</sub> ist insofern beachtenswert, als kein anderes Phasendiagramm bekannt ist, bei dem bei derart tiefen Temperaturen Azeotropie auftritt. Diese Besonderheit dürfte an das Stickoxid geknüpft sein und in anderen Systemen, an deren Aufbau es beteiligt ist, ebenfalls vorkommen. Tiefsiedende Substanzen, also Gase bei Raumtemperatur, sind gewöhnlich lediglich mit rein VAN DER WAALS'schen Kräften ausgestattet, die zu keiner merklichen Assoziation führen. Einzig der Radikalcharakter des Stickoxids mit seinem <sup>2</sup>I<sub>I</sub>-Grundzustand durchbricht diese Schranke.

2. Zur quantitativen Auswertung gehen wir von der Voraussetzung aus, dass eine reguläre Mischung vorliegt, d. h. die Mischungswärme  $W_M$  soll temperaturunabhängig sein und die Molwärmern sich additiv verhalten<sup>14)</sup>. Beide Voraussetzungen sind unbewiesen, die letztere dürfte experimentell leichter prüfbar sein als die erstere. Man kann aber ohne neue Versuche einen Eindruck von der Brauchbarkeit dieser Annahmen erhalten. Dazu bedient man sich der Aussage für den Gesamtdruck  $p$  der Mischung

$$p = p_1 + p_2 = p_{s1} \gamma_1 e^{-4(1-\gamma_1)^2 W_M^m / RT} + p_{s2} (1 - \gamma_1) e^{-4\gamma_1^2 W_M^m / RT}, \quad (5)$$

der sich additiv aus den Partialdrücken  $p_1, p_2$  zusammensetzt und auf die Sättigungsdrukke  $p_{s1}, p_{s2}$  der reinen Komponenten, sowie die maximale Mischungswärme  $W_M^m$  an der Stelle  $\gamma_1 = \gamma_2 = 0,5$  zurückgeführt werden kann.

3. Aus (5) folgt für das Verhältnis der Partialdrücke

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{\gamma_1'}{\gamma_2'} = \frac{\gamma_1 p_{s1}}{\gamma_2 p_{s2}} e^{-(1-2\gamma_1)^2 W_M^m / RT}. \quad (6)$$

Daraus ergibt sich weiter, dass sich an der Stelle  $\gamma = 0,5$  für die Flüssigkeit die Molenbrüche im Gas wie die Dampfdrucke der reinen Komponenten verhalten sollen:

$$\frac{\gamma_1'}{\gamma_2'} = \frac{p_{s1}}{p_{s2}} \quad (\text{falls } \gamma_1 = \gamma_2 = 0,5). \quad (7)$$

Am Diagramm Fig. 3 liest man bei  $\gamma_1 = 0,5$  ab:  $\gamma_2' = 0,225$ , also  $\gamma_1' = 0,775$ . Für 111,2°K ist weiter  $p_{s1} = 731,1$  mm Hg und  $p_{s2} = 206,7$  mm Hg. Die Prüfung von Gl. (7) ergibt also

$$\frac{\gamma_1'}{\gamma_2'} = \frac{0,775}{0,225} = 3,44, \text{ was zu vergleichen ist mit } \frac{p_{s1}}{p_{s2}} = \frac{731,1}{206,7} = 3,54.$$

Gl. (7) ist danach bis auf ca. 2,9% erfüllt, was als ausreichend betrachtet werden darf.

<sup>14)</sup> Für das folgende siehe W. HEITLER, Ann. Physik 80, 662 (1926), und A. EUCKEN, Lehrb. d. Chemischen Physik, Bd. II, 2. S. 953 und 961/63 ff., Leipzig 1944.

4. Am azeotropen Punkt, der bei  $\gamma_1 = 0,865$  liegt, gilt

$$\gamma'_1/\gamma'_2 = \gamma_1/\gamma_2 \text{ (für Azeotropie),} \quad (8)$$

wodurch Gl. (6) übergeht in

$$p_{s2} = p_{s1} \cdot e^{-(1-2\gamma_1) + W_M^m/RT}. \quad (9)$$

Sie liefert  $W_M^m$  zu  $-95,6$  cal. Diese Art der Berechnung der Mischungswärme hat den Vorteil, auf unmittelbar gemessene Grössen und nicht auf die abgeleiteten Partialdrucke  $p_1$ ,  $p_2$  usw. zurückzugehen. Der Betrag von  $-95,6$  cal ist im Vergleich mit  $kT$  erheblich, beträgt doch eine der grössten bekannten negativen Mischungswärmen, die von Benzol und Nitrobenzol, etwa  $-300$  cal.

Übrigens liefert eine Auswertung der in Gl. (5) steckenden Partialdruckbeziehungen für die Messpunkte 6, 7, 9, 11, 12 beim Methan und 2, 3, 5, 6, 7 beim Stickoxid die Mischungswärme  $W_M^m$  zu  $(-105 \pm 10)$  cal/Mol Mischung. Die Übereinstimmung mit dem für das Azeotropicum folgenden Betrag  $-95,6$  cal/Mol der Mischung ist angesichts der gehäuften Fehlermöglichkeiten zufriedenstellend.

Nach HEITLER ist die Mischungswärme  $\lambda$  bei unendlicher Verdünnung am absoluten Nullpunkt dem vierfachen Wert von  $W_M^m$  gleichzusetzen; allgemein gilt

$$W_M^m = \gamma(1 - \gamma)\lambda. \quad (10)$$

Unser Ergebnis liefert  $\lambda = -4 \cdot 95,6 = -382$  cal. Dieser Betrag macht nur knapp 10% der Assoziationswärme aus. Man darf daraus freilich nicht den Schluss ziehen, dass nur 10% des Assoziats dissoziieren, sondern wird eher annehmen müssen, dass Solvatationseffekte zwischen Stickoxid und Methan mit positiver Wärmetönung auftreten und die primäre Enthalpieänderung weitgehend kompensieren.

5. Falls die Mischungswärme nach Voraussetzung temperaturunabhängig ist, lässt sich aus Gl. (9) die Verschiebung der Zusammensetzung des azeotropen Punktes mit der Temperatur mittels der Dampfdruckkurven der reinen Stoffe berechnen. Man findet näherungsweise

$$\gamma_1(\text{azeotrop}) = 2,252 - 1,204 \cdot 10^{-2}T - 4,216 \cdot 10^{-6}T^2. \quad (11)$$

Mit steigender Temperatur wird danach der azeotrope Punkt in der Richtung auf  $\gamma_1 = 0,5$  verschoben, mit fallender in der Richtung auf  $\gamma_1 = 1$ . Er würde letzteren Wert bei  $100^\circ\text{K}$  erreichen, falls nicht etwa vorher Entmischung auftritt, was bei Systemen mit negativer Mischungswärme häufig der Fall ist.

6. Kehren wir nun zum Ausgangspunkt der Arbeit zurück, der Untersuchung des Trennfaktors  $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$  zwischen «monomerisiertem» Stickoxid und seinem Dampf. Dazu wurde eine etwa 3-proz. Lösung von Stickoxid in flüssigem Methan mit 42 Atom-%  $^{15}\text{N}$  hergestellt, die in Tab. 1 als Versuch 4 aufgeführt ist. Die hohe Markierung wurde im Interesse der Messgenauigkeit gewählt. Die anfallende Gasphase bzw. eine Probe der verdampften Flüssigkeit wurde in einem 0,5 l fassenden Kolben, der 20 ml einer 20-proz. KOH-Lösung enthielt, mit überschüssigem reinem Sauerstoff versetzt und nach mehrtägigem Stehen mit DEVARDA'scher Legierung zu Ammoniak reduziert, das als Ammoniumchlorid aufgefangen wurde. Die mit Hypobromitlauge in Stickstoffgas verwandelten Proben wurden mit einem CH4-ATLAS-Massenspektrometer untersucht. Es wurden die Massen 28, 29 und 30 mehrfach aufgezeichnet und statistisch ausgewertet.

Die Ergebnisse von 3 von einander unabhängig an verschiedenen Tagen durchgeführten Analysenreihen, für die der Stickstoff stets neu dargestellt wurde, sind in Tab. 2 mitgeteilt. Ausser dem  $^{15}\text{N}$ -Gehalt von Gas und Flüssigkeit sind noch die resultierenden Trennfaktoren  $q_{\text{NO}/\text{CH}_4}$  angegeben. Definitionsgemäss setzt man im Stickoxid-Methan-Gemisch

$$\left(\frac{\gamma'_{14}}{\gamma'_{15}}\right)_{\text{Gas}} / \left(\frac{\gamma_{14}}{\gamma_{15}}\right)_{\text{Kondensat}} = q_{\text{NO}/\text{CH}_4} \quad (12)$$

Tabelle 2. Analysen des markierten Stickoxids von Versuch 4, Tabelle 1

Versuch	Datum	$^{15}\text{N}$ Konzentration		Trennfakt. $q_{\text{NO}/\text{CH}_4}$ nach Gl. (12)
		% im Dampf	% im Kond.	
1	20. 12. 61	41,913	42,231	1,0131
2	8. 1. 62	42,149	42,487	1,0139
3	9. 1. 62	41,898	42,240	1,0141
Mittel:				1,0137

Andererseits gilt für Mischungen der reinen unverdünnten Isotope  $^{14}\text{NO}$  und  $^{15}\text{NO}$  das erste RAOULT'sche Gesetz, wonach der Partialdruck einer Komponente im Gas ihrer Konzentration im Kondensat proportional ist<sup>9)</sup>:

und

$$\begin{aligned} \gamma'_{14} &\sim p_{14} = \gamma_{14} \cdot p_{s14} \\ \gamma'_{15} &\sim p_{15} = \gamma_{15} \cdot p_{s15} \end{aligned} \quad (13)$$

Aus diesen beiden Gleichungen folgt  $q = p_{s14}/p_{s15}$ . Früher wurde gezeigt<sup>2)</sup>, dass sich für gewöhnliches NO bei 111,2°K ergibt:

$$p_{s14}/p_{s15} = 10^{\left(\frac{3,042}{T} - 13,53 \cdot 10^{-6}\right)} = 1,031_3 \quad (14)$$

Nach Tab. 2 erhält man für «monomerisiertes» Stickoxid im Mittel  $q_{\text{NO}/\text{CH}_4} = 1,014$ . Die Trennparameter  $\delta \equiv q - 1$  unterscheiden sich um den Faktor 2,3 für die beiden N-Isotope:

$$\delta[\text{NO (gewöhnlich)}] = 0,031; \delta[\text{NO in flüssigem Methan}] = 0,014.$$

Dieser Faktor liegt damit für das «monomerisierte» Stickoxid in der erwarteten Grössenordnung von 1%. Dabei muss berücksichtigt werden, dass die Messungen von Tabelle 2 sich auf eine 3-proz. Lösung beziehen, also einen oberen Wert für  $\delta(\text{NO «monomer»})$  liefern. Bei höherer Verdünnung, d. h. noch weitergehender Dissoziation, würden noch kleinere  $\delta$ -Werte auftreten. Solche Versuche wären messtechnisch allerdings schwierig durchzuführen. Messungen bei höheren  $\gamma_2$ -Werten als 0,03 verbieten sich gegenwärtig wegen der notwendigen grossen Mengen an markiertem Stickoxid. Deshalb muss die Bestimmung der Abhängigkeit von  $\delta$  von den Molenbrüchen der Zukunft vorbehalten bleiben.

Dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS sind wir für die Unterstützung dieser Untersuchung zu vielem Dank verpflichtet, ferner dankt E. V. dem DR. EMIL BINDSCHEDLER-FONDS für die Gewährung von Stipendien.

## ZUSAMMENFASSUNG

1. Die abnorm grossen Effekte beim Dampfdruck der isotopen Stickstoffmonoxide werden gewöhnlich auf Assoziationsgleichgewichte zwischen einzelnen Molekelsorten im Kondensat zurückgeführt. Nach dieser Auffassung muss «monomerisiertes» Stickoxid kleinere Isotopieeffekte zeigen als die gewöhnliche Flüssigkeit, die im wesentlichen aus  $(\text{NO})_2$ -Molekeln besteht. Eine Dissoziation des dimeren flüssigen Stickoxids sollte sich durch Verdünnen mit einem indifferenten Lösungsmittel erreichen lassen. Dafür wurde flüssiges Methan gewählt.

2. Das Zustandsdiagramm von  $\text{NO}/\text{CH}_4$  wurde bei  $111,2^\circ\text{K}$  eingehend untersucht. Es tritt ein Dampfdruckmaximum von 786 mm Hg beim Molenbruch 0,865 für  $\text{CH}_4$  auf, während bei dieser Temperatur reines Methan 731,1 mm Hg und reines Stickoxid 206,7 mm Hg Dampfdruck haben. Dementsprechend ist die maximale Mischungswärme bei  $\gamma = 0,5$  negativ; sie beträgt  $-95,6$  cal/Mol Mischung. Die HEITLER'sche Theorie erweist sich als gute Näherung zur Beschreibung der Verhältnisse im Phasendiagramm. Das System  $\text{NO}/\text{CH}_4$  ist bisher die bei der tiefsten Temperatur bekannte azeotrope Mischung, was auf die Sonderstellung des Radikals  $\text{NO}$  zurückzuführen ist.

3. Eine 3-proz. Lösung von Stickoxid mit 42 Atom-%  $^{15}\text{NO}$  in flüssigem Methan wurde auf ihren Trennparameter  $\delta$  hinsichtlich der Stickstoffisotope zwischen Dampf und Kondensat untersucht. Er ergibt sich zu 0,014, während unverdünntes Stickoxid ein 2,3mal grösseres  $\delta$  von 0,031 aufweist. Dieser Befund bestätigt die Richtigkeit der eingangs erwähnten Hypothese, dass die Isotopieeffekte entscheidend von den Assoziationsgleichgewichten im Kondensat abhängen.

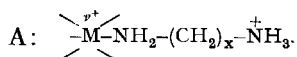
Zürich, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität

## 144. Protonierte Metallkomplexe zweizähliger Liganden

von G. Schwarzenbach und I. Szilard

(6. IV. 62)

Es ist leicht einzusehen, dass Komplexe von Chelatliganden existieren müssen, bei denen nur einige der Ligandatome des Komplexbildners am Metall sitzen, während die andern ein Proton binden. Solche protonierte Chelatkomplexe sind erstmals bei der Äthylendiamin-tetraessigsäure (EDTA; Anion  $\text{Y}^{4-}$ ) aufgefunden worden<sup>1)</sup>, z. B.  $\text{Cr}(\text{HY})(\text{H}_2\text{O})$ ;  $\text{Fe}(\text{HY})\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Co}(\text{HY})\text{Br}^-$  usw. Auch in den Gleichgewichtsmischungen von Metall-Ionen mit dem Hexamin «penten»  $[(\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_2]$  wurden ganz allgemein Assoziante der Zusammensetzung  $\text{M}(\text{H penten})^{n+1}$  festgestellt<sup>2)</sup>. Protonierte Komplexe sind natürlich auch bei zweizähligen Liganden denkbar und müssen etwa bei Diaminen die folgende Struktur A besitzen:



<sup>1)</sup> G. SCHWARZENBACH, Helv. 32, 839 (1949).

<sup>2)</sup> G. SCHWARZENBACH & P. MOSER, Helv. 35, 2359 (1952).